

1 次の文を読み、以下の問1から問6に答えよ。計算結果は、有効数字3桁で示せ。

(配点比率 25%)

周期表11族に属する銅と銀は、熱伝導性と **ア** が大きく、また展性や延性に富み、電気配線によく用いられる。これらの金属の結晶格子は **イ** である。銅は主に黄銅鉱として産出し、これをコークスなどで還元して鉄や硫黄を除くと、粗銅が得られる。粗銅を電解精錬することにより純銅が得られる。

銅と銀は希硫酸とは反応しないが、濃硝酸や熱濃硫酸とは反応して溶ける。銅は熱濃硫酸と反応して、刺激臭のある気体Aを発生する。一方、酸化銅(II)CuOは希硫酸と反応して溶け、この時生じた水溶液Bを濃縮すると、青色の結晶 **ウ** が得られる。この結晶を加熱すると白色の粉末 **エ** が得られる。一方、水溶液Bに少量のアンモニア水を加えると青白色の沈殿が生じるが、この沈殿はさらに過剰のアンモニア水を加えると溶けて深青色の水溶液となる。

気体Aは硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液に対しては還元作用を示し、マンガンの酸化数を **オ** から **カ** へ変化させるが、硫化鉄(II)を希硫酸と反応させたとき生じる気体に対しては気体Aは酸化剤として働く。

問1. **ア** , **イ** , **オ** , **カ** に適切な語句または酸化数を記せ。

問2. **ウ** , **エ** に適切な化学式を記せ。

問3. 下線部(b), (c), (d), (e)の反応を、それぞれ化学反応式で示せ。

問4. 次の(1)から(4)の記述について、銅(II)イオン  $\text{Cu}^{2+}$  を含む水溶液にあてはまるものには銅、銀イオン  $\text{Ag}^+$  を含む水溶液にあてはまるものには銀、両方にあてはまるものには○、いずれにもあてはまらないものには×を記せ。

- (1) 硫化鉄(II)を希硫酸と反応させたとき生じる気体を加えると、沈殿を生じる。
- (2) 塩酸を加えると、沈殿を生じる。
- (3) 鉄くぎを入れると、表面に金属の単体が析出する。
- (4) 水酸化ナトリウム水溶液を少量加えると沈殿が生じるが、さらに過剰に加えると沈殿は溶ける。

問 5. 下線部(a)の電解精錬の実験を、 $0.500 \text{ mol/l}$ の濃度の硫酸銅水溶液が  $0.500 \text{ l}$  入っている容器の中で行った。新たに  $25.4 \text{ g}$  の純銅が得られたときに、水溶液中の銅イオン濃度は  $0.450 \text{ mol/l}$  に減少していた。粗銅に含まれる不純物は亜鉛のみで、電解精錬の過程で気体の発生や溶液の蒸発はなく、反応は効率よく進行した。

- (1) この電解精錬の過程で、粗銅から水溶液中へ溶け出した亜鉛は何 mol か、計算せよ。
- (2) 用いた粗銅の純度(全原子数に対する銅原子数の割合)を計算し、%で答えよ。

問 6. 銀の結晶の単位格子の一辺の長さは  $4.00 \times 10^{-8} \text{ cm}$ 、銀の原子量は 108 である。これらの数値を用いて銀の密度( $\text{g/cm}^3$ )を求めよ。ただし、アボガドロ定数は  $6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$  とする。

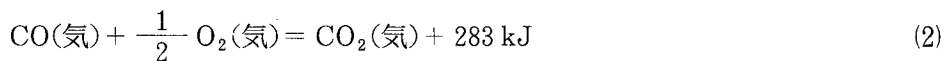
2

次の文を読み、以下の問1から問7に答えよ。(配点比率 25%)

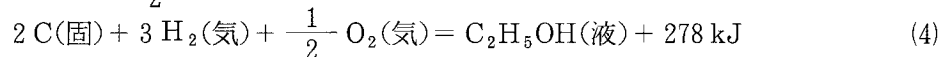
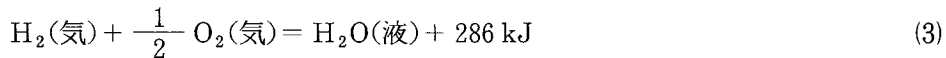
二酸化炭素は、炭素を含む化合物を燃焼させることにより生じる。黒鉛が完全燃焼した場合の熱化学方程式は(1)式で表される。



一方、不完全燃焼では、炭素(固)と酸素(気)から一酸化炭素(気)が生じる場合があるが、その反応熱を直接測定することは困難である。この場合、以下の(2)式の熱化学方程式と(1)式から反応熱を求めることができる。



また、エタノール(液)が燃焼し水(液)と二酸化炭素(気)が生成する反応の反応熱は、(1)式と、  
(a)以下の(3)および(4)式の熱化学方程式から求めることができる。



一方、高温下では二酸化炭素に水素を反応させて、一酸化炭素を合成することができる。この反応は吸熱反応で、次の(5)式で表される。



二酸化炭素は、水によく溶ける気体であり、水溶液中では(6)式で表される平衡反応により炭酸水素イオンと水素イオンを生じる。この反応では、水がごくわずかしか電離しないため、水の濃度は反応の前後ではほぼ一定と考えられる。そこで、(6)式の電離定数  $K_{a1}$  は、(6)式の平衡定数  $K_1$  と水の濃度  $[\text{H}_2\text{O}]$  を用いて(7)式で表すことができる。この反応で生じる炭酸水素イオンは、さらに(8)式にしたがい電離する。この反応の電離定数  $K_{a2}$  は、(8)式の平衡定数  $K_2$  と同一の式で表される。



$$K_{a1} = K_1 [\text{H}_2\text{O}] \quad (7)$$



$$K_{a1} = 4.50 \times 10^{-7} \text{ mol/l} \quad (25^\circ\text{C})$$

$$K_{a2} = 4.70 \times 10^{-11} \text{ mol/l} \quad (25^\circ\text{C})$$

- 問 1. 炭素(固)と酸素(気)から一酸化炭素(気)を生じる反応の熱化学方程式を示せ。
- 問 2. 下線部(a)の反応の熱化学方程式を示せ。また、この反応で 500 kJ の燃焼熱を生じさせるエタノールは何 g か計算し、有効数字 3 桁で示せ。
- 問 3. 体積 5.00 l の容器に水素と二酸化炭素をそれぞれ 0.200 mol ずつ加え、800 K に保ったところ、(5)式の反応は平衡状態に達した。平衡定数を 0.250 とし、水蒸気の濃度(mol/l)を計算し、有効数字 3 桁で示せ。ただし、容器の体積に変化はないものとする。
- 問 4. 二酸化炭素水溶液の pH は、(6)式の電離により生じる水素イオン濃度 $[H^+]$ を用いて、近似的に求めることができる。その理由を簡潔に述べよ。
- 問 5. (6)および(7)式に関して、 $K_{a1}$  を水素イオン濃度 $[H^+]$ 、二酸化炭素濃度 $[CO_2]$ および炭酸水素イオン濃度 $[HCO_3^-]$ を用いて示せ。また、二酸化炭素の濃度を C、電離度を  $\alpha$  とし、C および  $K_{a1}$  を用いて $[H^+]$ を表す式を示せ。ただし、 $\alpha$  は 1 より極めて小さいとする。
- 問 6. (6)式の反応で、二酸化炭素濃度が 4 分の 1 に減少すると電離度は何倍になるか計算せよ。
- 問 7. (6)式の反応で、25 °C における二酸化炭素濃度が  $2.00 \times 10^{-5}$  mol/l の場合の pH を計算し、有効数字 3 桁で示せ。ただし、必要であれば  $\log 3 = 0.477$  を用いよ。

- 3 分子式  $C_4H_8$  で表される炭化水素および示性式  $C_4H_7OH$  で表されるアルコールについて、それぞれ以下の問1および問2に答えよ。(配点比率 25%)

問 1. 炭化水素には6種類の構造異性体が存在する。

- (1) 6種類の異性体の構造式をすべて書け。
- (2) 幾何異性体の関係にある炭化水素の化合物名を書け。
- (3) 2-メチル-2-プロパノール(*t*-ブチルアルコール)に濃硫酸を加えて加熱すると得られる炭化水素の化合物名をすべて書け。
- (4) 2-ブタノールに濃硫酸を加えて加熱すると得られる炭化水素の化合物名をすべて書け。
- (5) 臭素水との反応により不斉炭素が生じない不飽和炭化水素の化合物名をすべて書け。

問 2. アルコールには光学異性体を考慮しなければ10種類の構造異性体が存在する。

- (1) 白金触媒による水素との反応によって同一の化合物になる不飽和アルコールの構造式をすべて書け。
- (2) 二クロム酸カリウム( $K_2Cr_2O_7$ )と希硫酸溶液中で温めるとケトンを生成するアルコールの構造式をすべて書け。
- (3) 二クロム酸カリウム( $K_2Cr_2O_7$ )と反応しにくいアルコールの構造式をすべて書け。

- 4 合成高分子と天然高分子に関する以下の問1から問4に答えよ。計算結果は、有効数字3桁で示せ。(配点比率 25%)

合成高分子は、繰り返し単位のもとになる **ア** を人工的に重合することによって得られる。不飽和結合が反応して分子間に新しい結合が形成される反応様式を **イ** という。例え( a )ば、スチレンは重合により **ウ** を与える。このような高分子は加熱によってやわらかくなるので **エ** 樹脂と呼ばれる。また、1個の分子に2個の官能基をもつ化合物から簡単な分子がとれて、分子間で新しい結合が形成される反応様式を縮合重合という。アジピン酸とヘキサメチレンジアミンとからは **オ** が得られる。この方法で、フェノールと **カ** を触媒存在下で加熱すると **キ** がとれて立体的な網目状の構造をもつフェノール樹脂が得られる。この樹脂は、加熱してもやわらかくならないので **ク** 樹脂と呼ばれる。

問 1. **ア** , **イ** , **エ** , **キ** , **ク** に適切な語句を記入せよ。

問 2. **ウ** , **オ** , **カ** にあてはまる化合物の構造式を示せ。

問 3. 下線部(a)で得られた化合物の分子量が  $1.56 \times 10^4$  であれば、1分子中にベンゼン環が何個含まれるか答えよ。

問 4. 以下の(1)から(4)の 4 組の記述で、a と b の両方が正しいものには○を、a のみが正しいものには a を、b のみが正しいものには b を、a と b の両方が誤りであるものには×を記せ。

(1) a : アミロースは、図 1 に示すような  $\alpha$ -グルコースの 1 位と 4 位の炭素に結合する水酸基が、脱水縮合により連続的に結合した構造をもつ分子であり、ヨウ素デンプン反応を示す。

b : セルロースは、図 2 に示すような  $\beta$ -グルコースの 1 位と 6 位の炭素に結合する水酸基が、脱水縮合により連続的に結合した構造をもつ分子であり、ヨウ素デンプン反応を示す。

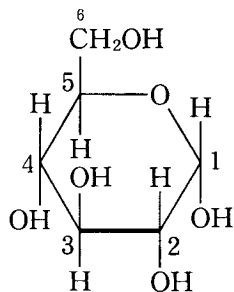


図 1

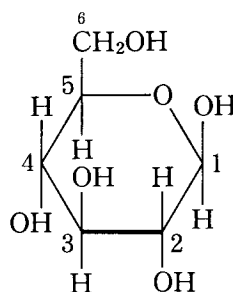


図 2

(2) a : ビスコース溶液を硫酸と硫酸ナトリウムとの混合溶液の中へ押し出して得られるビスコースレーオンは、半合成繊維に分類される。

b : セルロースをシュバイツァー試薬〔テトラアンミン銅(Ⅱ)イオンを含む水溶液〕に溶解後、希硫酸中に押し出して合成されるアセテート繊維は、半合成繊維に分類される。

(3) a : タンパク質が同一分子内で形成するらせん構造( $\alpha$ -ヘリックス)は水素結合によるものであり、タンパク質の変性はペプチド結合の開裂によるものである。

b : システインを含むタンパク質を水酸化ナトリウム溶液中で加熱し、つぎに酢酸鉛(Ⅱ)を加えると黒色沈殿が生成する。

(4) a : デンプンを部分的に加水分解して得られる分子量の大きなデキストリンは、ヨウ素デンプン反応を示す。

b : グルコースは、水溶液中でアルデヒド基をもつ構造をとるため還元性を持ち、フェーリング液を還元する。グルコースの異性体であるフルクトースは、アルデヒド基はもたないが、フェーリング液を還元する。