

化 学

第1問

近年、酸性雨の発生や地球温暖化など、大気にかかわる環境破壊が問題となっている。その原因の一つとして、火力発電所などにおける化石燃料の燃焼からの排出気体の寄与があげられる。化石燃料の一つである石炭の燃焼および排出気体に関する以下の各問に答えよ。なお、気体はすべて理想気体とし、気体定数を $0.082 \text{ l} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ とする。必要ならば、以下の数値を用い、有効数字2桁で解答せよ。結果だけでなく、途中の考え方や式も示せ。

原子量 H : 1.0 C : 12.0 N : 14.0 O : 16.0 S : 32.1

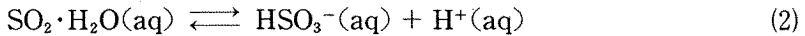
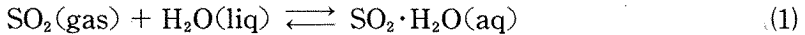
$\log_{10} 2 = 0.30$ $\log_{10} 3 = 0.48$ $\log_{10} 7 = 0.85$

I 火力発電所での燃焼過程を以下のように単純化して考えよう。発電所では質量割合で84%の炭素、10%の水素、1.6%の硫黄、4.4%の灰分（反応に参与しない固形物）を含む石炭を空気（体積割合で窒素80%、酸素20%を含む）で完全燃焼させる。このとき発生する熱量の36%が電力に変換される。なお、この石炭1.0 kgが完全燃焼により放出する熱量は $3.5 \times 10^7 \text{ J}$ である。燃焼により空気中の酸素ガスは完全に消費され、窒素ガスは反応に寄与せず排出気体に含まれる。また、生成する硫黄酸化物はすべて二酸化硫黄(SO_2)であるとする。反応生成物はすべて気体として存在するとして、以下の問ア～ウに答えよ。

〔問〕

- ア 全排出気体中の二酸化炭素(CO_2)の体積割合は何%か。
- イ 石炭1000 kgの完全燃焼により、 227°C 、 2.0 atm の気体が排出された。この排出気体の体積は何 m^3 か。
- ウ 日本における年間電力消費量は $3.6 \times 10^{18} \text{ J}$ である。これをすべて上述の石炭の燃焼反応により得るとすると、一年間に排出される CO_2 の質量は何kgか。

II 前述の排出気体は、脱硫装置により硫黄酸化物の大部分が除去された後、大気中に放出される。放出された気体に残留した微量の SO_2 は、大気中に含まれる少量の水滴に溶け込む。これが酸性雨の一因となっている。この状況は、以下の平衡状態によって表すことができるとする。



ここで (gas), (liq), (aq) はそれぞれ、気相、液相にあること、および水に溶解していることを意味する。(1)式の平衡は、 K_1 を平衡定数として、

$$K_1 = \frac{[\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{aq})]}{p_{\text{SO}_2}} \quad (3)$$

で定義される。 p_{SO_2} は大気中の SO_2 の分圧である。また、(2)式の平衡は、 K_2 を平衡定数として、

$$K_2 = \frac{[\text{HSO}_3^-(\text{aq})][\text{H}^+(\text{aq})]}{[\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{aq})]} \quad (4)$$

で定義される。以下の問エ、オに答えよ。

〔問〕

エ 上述の水滴中の水素イオン濃度を算出する式を導出せよ。なお、水滴への溶解による大気中の SO_2 の減少は無視できるものとする。また、水のイオン積を K_w とせよ。

オ 脱硫装置で除去されずに大気中に放出された SO_2 は拡散して薄まり、 25°C でその分圧が $6.4 \times 10^{-6} \text{ atm}$ となった。他の気体の影響がないものとして、問エで得られた式から水滴の pH の値を求めよ。また、必要ならば以下の数値を用いよ。

$$K_1 = 1.25 \text{ atm}^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \quad K_2 = 1.25 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$$

第2問

次のⅠ、Ⅱの各問に答えよ。必要があれば原子量として下の値を用いよ。

H : 1.0 C : 12.0 O : 16.0 Cl : 35.5 Ca : 40.1 Cu : 63.5

Ⅰ 次の文章を読み、以下の問ア～エに答えよ。

化学実験で気体や固体を乾燥させるための乾燥剤として、以下のようなものがある。

十酸化四リンは白色の粉末で、強力な乾燥剤である。カルシウム化合物には、無水塩化カルシウム、酸化カルシウム、無水硫酸カルシウムなど、吸湿性をもつものが多い。粒状の水酸化ナトリウムはアンモニアの乾燥に適する。濃硫酸は液体の乾燥剤の代表的なものである。シリカゲルは汎用の乾燥剤であり、これは、ケイ酸ナトリウム(Na_2SiO_3)に水を加えて加熱することにより得られる水あめ状^①の物質（水ガラス）に塩酸を加え、生じる白色沈澱を加熱乾燥させてつくる。

一方、乾燥剤は家庭でも使われている。食品保存用のシリカゲルや酸化カルシウム、それに除湿剤としての無水塩化カルシウムがその例である。^②

〔問〕

ア 乾燥剤が水分を取り除くしくみについて、次のA、Bに答えよ。

A 十酸化四リンは、水と反応することを利用した乾燥剤である。十酸化四リンを水と十分に反応させたときの化学反応式を示せ。

B シリカゲルは、水分子を吸着することを利用した乾燥剤である。この乾燥剤が多く水分を取り除くことができる理由を1行程度で説明せよ。

イ 次の(1)～(6)の中から正しいものを2つ選び、番号で答えよ。

(1) 塩化水素を乾燥させるためには、無水塩化カルシウムよりも酸化カルシウムを用いる方がよい。

(2) 酸化カルシウム、水酸化ナトリウムはいずれも潮解性を示す。

(3) 濃硫酸は、その脱水作用により砂糖を炭化させる。

(4) 水分を含んだ固体を乾燥させるためには、デシケーター中で十酸化四リンとよく混ぜ合わせて置いておく。

(5) シリカゲルは吸湿により着色する。

(6) 文中で述べた7種の乾燥剤は、いずれも水に触れると発熱する。

ウ 無水炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)を水に溶かしても、下線部①のように水あめ状にはならない。炭素とケイ素は同じ14族元素であるが、このような違いを示す理由について、化合物の構造の違いに基づき2行以内で説明せよ。

エ 下線部②に関し、無水塩化カルシウム 10.0 g をビーカーに入れて室内に放置したところ、数週間後にはビーカーの中身は無色透明な液体となっていた。この液体からゆっくりと水を蒸発させたところ、無色の結晶が析出し、その重量は 19.7 g であった。この結晶の化学式を示せ。結果だけでなく、求める過程も示せ。

II 次の文章を読み、以下の問オ～ケに答えよ。

銅の鉱石鉱物の一つであるマラカイト（孔雀石）は装飾品の材料としても知られ、その組成は $\text{CH}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ で表される。マラカイトを試験管の中で加熱すると^①黒色固体Aに変化し、試験管の器壁には水滴が観察され、無色無臭の気体Bが発生した。一方、銅(II)イオンの水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えることによって生じる淡青色沈殿物をおだやかに加熱することによっても固体Aが得られ^②た。さらにこの固体Aは、炭素粉末とともに加熱して十分反応させることにより^③赤色固体Cに変化し、同時に気体Bを発生した。

銅のさびである緑青の主成分は、マラカイトと同じ物質である。近年、大気汚染が原因となって、銅板の屋根などに生じていた緑青が変質していることが報じられている。これは、緑青を構成する陰イオンが別の陰イオンに置き換わったためである。このことを確認するために、変質をうけた緑青とマラカイトをそれぞれ^④希硝酸水溶液に溶かし、その溶液に溶けている気体を除いた後に硝酸バリウム水溶液を加えたところ、変質をうけた緑青を溶かした水溶液からのみ白色沈殿が生じた。

[問]

- オ 下線部①～③で起こった変化をそれぞれ化学反応式で示せ。
- カ 下線部①において、乾燥後の黒色固体Aの重さは、最初に用いたマラカイトの重さにくらべ何%減少したか。有効数字2桁で示せ。結果だけでなく、求める過程も示せ。
- キ 下線部③で生じた赤色固体Cと鉄くぎを希塩酸水溶液の入ったビーカーと一緒に浸した。このときビーカー内で起こる変化を化学反応式で示せ。
- ク 下線部④において、緑青やマラカイトを希硝酸水溶液に溶かした溶液は青色であった。一方、これらが大過剰のアンモニア水溶液に溶かした場合は深青色となった。この深青色を示す物質の立体構造を図示せよ。
- ケ 下線部④の実験より、変質をうけた緑青はマラカイトにはないどのような陰イオンを含むことがわかるか。考えられるイオン式を1つ書け。

第3問

次のⅠ、Ⅱの各問に答えよ。

Ⅰ 次の文章を読み、以下の問ア～エに答えよ。

有機化合物の性質を表すのに、“極性”という語がしばしば用いられている。極性は、分子を構成する各原子の性質、配列、あるいは配置にしたがって、分子内に生ずる正負の電荷に基づく分子の電氣的非対称性を概念的に表現したものである。すなわち、有機化合物の極性はその分子内に含まれる官能基の種類や配列などにより決定される。個々の物質についていえば、タンパク質の構成単位である **a** のように、同一分子内に **b** 基と **c** 基を持つ化合物は、極性の極めて高い化合物である。また、セルロースの構成単位である **d** のような糖類も、分子内に極性を有する **e** 基を数多く持っているため、極性の高い化合物である。これに対して、ヘキサンなどの炭化水素や油脂などは極性が低い。

極性が近い化合物同士は、互いによく混じり合う。この性質を利用して、有機化合物の分離、精製によく用いられる溶媒抽出が行われる。

〔問〕

ア **a** ～ **e** の空欄に適切な語句を入れよ。

イ 次に示す有機化合物を極性の高い順に並べよ。

エタノール、酢酸エチル、酢酸、シクロペンタン

ウ 低級脂肪酸と高級脂肪酸では、どちらの方が極性の高い化合物であるか。

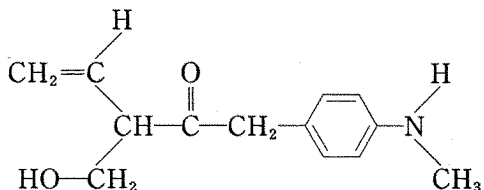
3行程度の理由とともに記せ。

エ 低級脂肪酸と高級脂肪酸からなる油脂を、アルカリ性条件下で加水分解した溶液がある。この溶液から、低級脂肪酸と高級脂肪酸を、酢酸エチル、ヘキサンを用いる溶媒抽出で分離したい。その方法を3行程度で述べよ。

II 次の文章を読み、以下の問オ～ケに答えよ。必要があれば、原子量として下の値を用いよ。また、構造式は例にならって解答せよ。

H : 1.0 C : 12.0 O : 16.0

(例)



化合物Aは $C_{16}H_{16}O_2$ の分子式を持つ構造未知のエステルであり、不斉炭素を持っていて、光学異性体が存在する。この化合物A 2.00 g に エタノール 20 ml を加え、更に 4 mol/l 水酸化ナトリウム水溶液 10 ml を加えて室温で攪拌した。化合物A が完全に反応したのを確認した後に、有機化合物を分離、精製したところ、酸性化合物B および化合物C をそれぞれ 1.07 g, 0.82 g 得た。化合物B は、過マンガン酸カリウムで酸化すると化合物D となった。また、化合物D は加熱することで容易に脱水して化合物E を与えた。

化合物B～E はいずれもベンゼン環を一つ持つ。化合物B～D の元素分析を行った結果は表1に示したとおりで、炭素、水素以外の残りの元素はいずれも酸素であった。

化合物B の分子量を求める目的で、純水 50.0 g に 0.069 g の化合物B を溶かした溶液の凝固点を測定したところ、 0.019°C の凝固点降下を示した。一方、化合物B 0.146 g をベンゼン 40.0 g 中に溶かした溶液の凝固点降下は 0.071°C であった。化合物B は、ベンゼン中では f 分子が g という弱い相互作用で会合しているために、見かけの分子量が実際の分子量の約 f 倍に算出されたと考えられる。

なお、1000 g の純水およびベンゼンに溶質 1 mol を溶かした溶液の凝固点降下は、それぞれ 1.86°C , 5.12°C とする。

表1 元素分析の結果

化合物	C (%)	H (%)
B	70.5	5.9
C	78.7	8.3
D	57.8	3.6

〔問〕

オ 下線部で、エタノールを加えないと、化合物Aの反応の進行が非常に遅い。理由を1行程度で述べよ。

カ 化合物B, Cの分子式を示せ。結果だけでなく、求める過程も示せ。

キ , の空欄に最も適切な語句を入れよ。fについては、整数値を入れ、求める過程も示せ。

ク 化合物Aの構造式を示せ。ただし、光学異性体については考慮しなくてよい。結果を導いた過程も示せ。

ケ 化合物Aの反応で、すべての化合物Aが化合物BとCに変換されたとすると、実際に得られた量は理論的に得られる量のそれぞれ何%にあたるか。有効数字2桁で解答せよ。結果だけでなく、求める過程も示せ。