

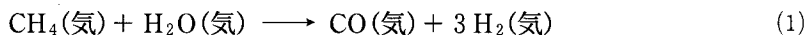
# 化 学

## 第1問

メタノールは低公害自動車燃料の一つに考えられており、また、改質反応により水素を取り出すことができるので水素貯蔵源としても利用できる。メタノールに関する以下の各問に答えよ。ここで、気体はすべて理想気体とする。また、以下に記す化学式において、(気)、(液)はそれぞれ気体、液体状態を示す。

解答は有効数字2桁で答えよ。また、結果だけでなく、途中の考え方や式も示せ。必要ならば、 $\sqrt{2} = 1.41$ 、 $\sqrt{3} = 1.73$ 、 $\sqrt{5} = 2.24$ 、 $\sqrt{7} = 2.65$ を用いよ。

I メタノール( $\text{CH}_3\text{OH}$ )は主に天然ガスから合成されている。天然ガスの主成分であるメタン( $\text{CH}_4$ )を水蒸気と反応させると次のような反応が起こる。



一酸化炭素(CO)と水素( $\text{H}_2$ )の混合気体を合成ガスという。この合成ガスを触媒を用いて反応させると、次のようにメタノールが生成する。



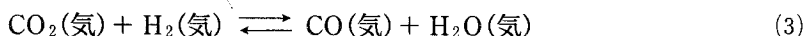
以下の問ア、イに答えよ。

[問]

ア 合成ガスからメタノールが生成する反応(2)の反応熱を求めよ。ただし、反応熱は温度に依存しないものとする。ここで、CO(気)と $\text{CH}_3\text{OH}$ (液)の生成熱はそれぞれ111 kJ/molと239 kJ/molであり、 $\text{CH}_3\text{OH}$ (液)の蒸発熱は35 kJ/molである。

イ 十分活性な触媒を用いて、反応(2)においてメタノールの生成率を高くするためには、温度や圧力をどのように変えればよいか。理由と共に述べよ。

II メタノールを合成する反応(2)では、CO と H<sub>2</sub> の物質量の比が 1 : 2 で過不足無く反応する。一方、メタンと水蒸気から反応(1)により生成する合成ガスの CO と H<sub>2</sub> の物質量の比は 1 : 3 である。反応(2)を利用して合成ガスを有効にメタノールに変換させるために、反応(1)で得られた合成ガスを取りだし、これに二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)を加えて、下に示す反応(3)により CO と H<sub>2</sub> の物質量の比を 1 : 2 になるように調整する。



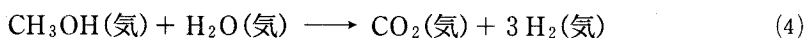
以下の問ウ、エに答えよ。

[問]

ウ 反応(3)を利用して CO<sub>2</sub> を CO に変換し、上記の調整を行うとき、反応(1)で得られた H<sub>2</sub> の何 % が使われるか。

エ 以上の反応(1)~(3)により、メタン 1.0 mol から最大で何 mol のメタノールを合成できるか。

III 水素は将来のクリーンなエネルギー源として期待されている。メタノールと水蒸気との反応(4)により、1 mol のメタノールから 3 mol の H<sub>2</sub> を取り出すことができる。



反応で得られた混合気体中の H<sub>2</sub> の物質量で表した純度は 75 % であるが、この混合気体を冷水で洗浄することによって純度を上げることが考えられる。これを確かめるため、反応(4)によりメタノール 0.1 mol から生成した CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub> の混合気体を体積可変の容器に水 5.0 l と共にに入れて密封し、0 °C、1 atm 下で十分長い時間放置した。以下の問オ、カに答えよ。

〔問〕

オ このとき、容器中の  $\text{H}_2$  の分圧  $p_{\text{H}_2}$  [atm] と混合気体の体積  $V$  [l] はどのような関係式で表されるか。また、 $\text{CO}_2$  の分圧  $p_{\text{CO}_2}$  [atm] と混合気体の体積  $V$  [l] との関係式も示せ。温度を  $T$  [K]、気体定数を  $R$  [l · atm / (K · mol)] とする。 $\text{CO}_2$  は  $0^\circ\text{C}$ 、1 atm 下で水 1.0 l に 0.08 mol 溶け、ヘンリーの法則に従うものとする。ただし、水の蒸気圧と  $\text{H}_2$  の水への溶解度は無視できるものとする。

カ 混合気体中の  $\text{H}_2$  の純度は何 % か。

## 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 N : 14.0 O : 16.0 Na : 23.0 Mg : 24.3

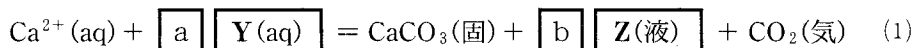
S : 32.1 Cl : 35.5 K : 39.1 Ca : 40.1 Co : 58.9 Ag : 107.9

Ⅰ 製塩過程に関連する次の文章を読み、以下の問ア～オに答えよ。必要なら表1および表2を用いよ。またこの過程で複雑な化合物やイオンは形成されないものとする。

海の表面付近で採取した海水 1.00 kg をはじめに少し加熱したところ、既に海水において過飽和になっていた炭酸カルシウムがまず沈殿し、二酸化炭素が発生した。<sup>①</sup>さらに常温付近で蒸発させ質量モル濃度で X 倍に濃縮すると硫酸カルシウムの水和物が沈殿しはじめた。<sup>②</sup>この沈殿は濃縮海水中的の水の質量 W がはじめの水の質量  $W_0$  の 10.2 % になったときに無水物に変化した。<sup>③</sup>蒸発を続けると塩化ナトリウムが沈殿しはじめ、W が 1.87 % になると沈殿量は約 21 g となった。

[問]

ア 下線部①において進行する反応式(1)に当てはまる a, b, Y, Z を書け。ただし a, b は数値, Y, Z は化学式を, また(気), (液), (固), (aq) はそれぞれ気相, 液相, 固相, 水に溶解していることを表す。



イ 反応式(1)の 25°C, 1 atm 下の海水における平衡定数  $K_1$  は

$$K_1 = \frac{p_{\text{CO}_2}}{m_{\text{Ca}^{2+}} (m_Y)^a} \quad (2)$$

で与えられる。 $m_{\text{Ca}^{2+}}$ ,  $m_Y$  はそれぞれ  $\text{Ca}^{2+}$ , Y の質量モル濃度を,  $p_{\text{CO}_2}$  は二酸化炭素の分圧を表す。大気と平衡にある海水において  $K_{\text{eq}} = m_{\text{Ca}^{2+}} (m_Y)^a$  [(mol/kg)<sup>a+1</sup>] とすると  $K_{\text{eq}}$  はいくらか, 有効数字 2 桁で求め, 単位も記せ。ただし(1), (2)式における数値 a は同じである。また, 平衡定数  $K_1$  は  $9.4 \times 10^5 \text{ atm}/(\text{mol/kg})^{a+1}$ ,  $p_{\text{CO}_2}$  は  $3.3 \times 10^{-4} \text{ atm}$  とする。

ウ 1.00 kg の表面海水が大気と平衡に達したときに沈殿する炭酸カルシウムの量を  $x \times 10^{-3}$  mol とし、 $x$  を求める式を記せ。また最も適当な  $x$  の値を次の中から選び番号で答えよ。

[1] 0.80

[2] 1.1

[3] 1.5

エ 下線部②における濃縮液中の硫酸カルシウム水和物の溶解平衡定数  $K_2$  は

$$K_2 = m_{\text{Ca}^{2+}} m_{\text{SO}_4^{2-}} = 3.33 \times 10^{-3} (\text{mol/kg})^2 \quad (3)$$

で与えられる。ウにおいて沈殿した炭酸カルシウムの量を考慮して、硫酸カルシウム水和物が飽和に達したとき海水は何倍に濃縮されたかを有効数字 2 桁で答えよ。ただし濃縮時の炭酸カルシウムのさらなる沈殿および大気中の  $\text{CO}_2$  の溶解は無いものとする。

オ 下線部③において硫酸カルシウム水和物は 0.968 g 沈殿し、その全てが無水物に変化し、0.765 g となった。この水和物は何水塩か、整数値で答えよ。

表1 表面海水の主要イオン濃度

| イオン                | $10^{-3}$ mol/kg |
|--------------------|------------------|
| $\text{Na}^+$      | 468              |
| $\text{Mg}^{2+}$   | 53.2             |
| $\text{Ca}^{2+}$   | 10.2             |
| $\text{K}^+$       | 10.2             |
| $\text{Cl}^-$      | 545              |
| $\text{SO}_4^{2-}$ | 28.2             |
| $\text{HCO}_3^-$   | 2.38             |

表2 平方根表

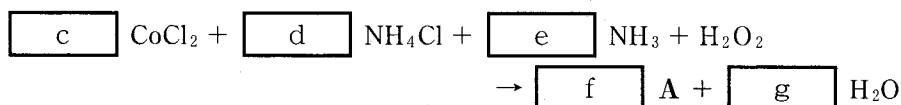
| n  | $\sqrt{n}$ | n  | $\sqrt{n}$ | n  | $\sqrt{n}$ |
|----|------------|----|------------|----|------------|
| 10 | 3.16       | 24 | 4.90       | 39 | 6.24       |
| 11 | 3.32       | 26 | 5.10       | 40 | 6.32       |
| 12 | 3.46       | 27 | 5.20       | 41 | 6.40       |
| 13 | 3.61       | 28 | 5.29       | 42 | 6.48       |
| 14 | 3.74       | 29 | 5.39       | 43 | 6.56       |
| 15 | 3.87       | 30 | 5.48       | 44 | 6.63       |
| 17 | 4.12       | 31 | 5.57       | 45 | 6.71       |
| 18 | 4.24       | 32 | 5.66       | 46 | 6.78       |
| 19 | 4.36       | 33 | 5.74       | 47 | 6.86       |
| 20 | 4.47       | 34 | 5.83       | 48 | 6.93       |
| 21 | 4.58       | 35 | 5.92       | 50 | 7.07       |
| 22 | 4.69       | 37 | 6.08       |    |            |
| 23 | 4.80       | 38 | 6.16       |    |            |

II 次の文章を読み、以下の問カ～ケに答えよ。

塩化コバルト(II)、塩化アンモニウム、アンモニア水と過酸化水素を反応させ①たのち、塩酸を加えると、化合物Aの紫色沈殿を生じた。Aを分離、精製して分析したところ、コバルトの原子1個に対しアンモニア分子5個、塩化物イオン3個を含むイオン性の化合物であることがわかった。Aを構成する陽イオンの構造を調べたところ、アンモニア分子と塩化物イオン合わせて6個がコバルトイオンに配位結合した八面体構造であることがわかった。配位結合していない塩化物イオンは、化合物の水溶液に硝酸銀水溶液を加えるとBとなってほとんど完全に沈殿した。

〔問〕

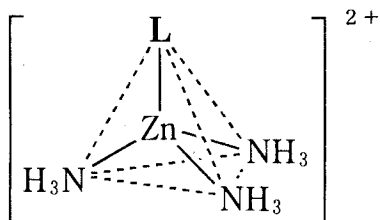
カ 下線部①における化合物Aの合成反応は次の式で与えられる(塩酸は反応式には含まれない)。c～gに当てはまる数値とAの化学式を答えよ。



キ 下線部②の陽イオンが何価のイオンであるかを答えよ。またその構造を、下の例にならって立体的に図示せよ。

ク 下線部③において、化合物A 2.5 gの水溶液に十分に硝酸銀水溶液を加えたときに得られる沈殿Bの化合物名を答え、その質量を有効数字2桁で求めよ。

ケ 化合物A中のアンモニア分子2個が分子L 2個に置換した化合物について、すべての異性体の陽イオンの構造を、下の例にならって立体的に図示せよ。



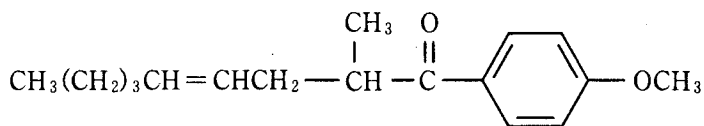
### 第3問

分子量 886 の2種類の油脂A, Bがある。これらの油脂の構造を決定するために以下のような実験を行った。I, IIの記述を読み、以下の問に答えよ。

必要があれば、原子量および気体定数( $R$ )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。

$$H : 1.0 \quad C : 12.0 \quad O : 16.0 \quad R = 0.0821 \cdot \text{atm}/(\text{K} \cdot \text{mol})$$

(例)



I 油脂A 132.9 mgを用い、パラジウムを触媒として水素付加を行ったところ、 $0^\circ\text{C}$ 、1 atm 換算で6.72 mlの水素を吸収して油脂Cが得られた。また、油脂Bに対して同様に水素付加を行ってもCが得られた。油脂C 89.0 mgを水酸化ナトリウム水溶液中で加水分解し、<sup>①</sup>反応液を酸性にした後、<sup>②</sup>有機溶媒で抽出した。この抽出液から単一な直鎖の高級脂肪酸Dが得られた。Dの収量は82.6 mgであった。

以下の問ア～エに答えよ。

[問]

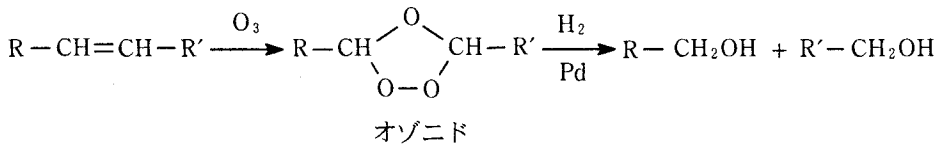
- ア 水素吸収量から推定される油脂Aの1分子中に存在する炭素原子間の不飽和結合の種類と数について、すべての可能性を示せ。結果だけでなく、求める過程も示せ。
- イ 下線部①の加水分解反応が完全に進行するとき、生成する脂肪酸の全量は何mgか。有効数字3桁で答えよ。結果だけでなく、求める過程も示せ。

ウ 下線部②で抽出に用いる溶媒として必要な条件を述べ、下記の中から該当する化合物名をすべて挙げよ。

メタノール, エタノール, ジクロロメタン, 酢酸, ジエチルエーテル,  
アセトン, トルエン

エ 高級脂肪酸Dの分子式を示せ。結果だけでなく、求める過程も示せ。

II 炭素原子間に二重結合を持つ化合物にオゾンと反応させると、下式に示すようなオゾニドを形成する。このオゾニドは、パラジウムを触媒として水素を反応させると2分子のアルコールに還元される。この一連の反応は還元的オゾン分解と呼ばれる反応のひとつで、炭素原子間の二重結合の位置を化学的に決定する方法として用いられる。また、炭素原子間に三重結合が存在する場合にも、類似の分解反応により三重結合が切断される。



油脂Aに上述の還元的オゾン分解反応を行ったところ、EとFと二価アルコールGを得た。Eは分子式C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>Oを有する一価アルコールであった。Fを加水分解したところ、グリセリンと高級脂肪酸Dとヒドロキシ酸Hが得られた。Hの組成は質量百分率で炭素62.0%、水素10.4%、酸素27.6%であった。

油脂Bについて同様の還元的オゾン分解反応を行ったところ、EとGに加えて、Fの代わりにIが得られた。Iを加水分解したところ、Fを加水分解した場合と同様に、グリセリンとDとHが得られた。また、Aは偏光面を回転させ不斉炭素を持つことを示したのに対し、Bはそのような作用を示さなかった。

以下の問オ～クに答えよ。

[問]

- オ 油脂中に炭素原子間の不飽和結合が存在することを確認する方法の中から、水素付加やオゾン分解以外の方法を2つ挙げよ。
- カ 化合物Hの分子式を求めよ。結果だけでなく、求める過程も示せ。
- キ 油脂Aの構成成分である高級不飽和脂肪酸の構造式を示せ。結果だけでなく、求める過程も示せ。
- ク 油脂Aおよび油脂Bの構造式を示せ。なお、脂肪酸の構造式はその炭化水素基部分の違いに応じて $R-COOH$ 、 $R'-COOH$ 等と略記する。この例にならって、油脂A、Bの脂肪酸炭化水素基部分は略記してよい。