

# 理 科 問 題

## [化 学]

(平成 21 年 度)

### 【注意事項】

1. この問題冊子は「08 化学」である。
2. 試験時間は2科目合計で180分である。
3. 試験開始の合図まで、この問題冊子を開いてはいけない。ただし、表紙はあらかじめよく読んでおくこと。
4. 理科問題は2科目選択である。受験生はあらかじめ届け出た科目について解答しなければならない。
5. 試験開始後、以下の6および7に記載されていることを確認すること。
6. この問題冊子の印刷は1ページから4ページまでである。
7. 解答用紙は問題冊子中央に3枚はさみこんである。
8. 3枚ある解答用紙に、受験番号と氏名を所定の欄（1枚につき受験番号は2箇所、氏名は1箇所）に試験開始後、記入すること。
9. 問題冊子に落丁、乱丁、印刷不鮮明な箇所等があった場合および解答用紙が不足している場合は、手を挙げて監督者に申し出ること。
10. 解答は必ず解答用紙の指定された箇所に記入すること。
11. 問題冊子の中の白紙部分については下書き等に使用してよい。
12. 解答用紙を切り離したり、持ち帰ってはいけない。
13. 試験終了まで退室を認めない。試験中の気分不快や用便等、やむを得ない場合には、手を挙げて監督者を呼び指示に従うこと。
14. 試験終了後は問題冊子を持ち帰ること。

〔 I 〕 次の文章を読み、下記の問いに答えよ。

化合物A (分子式  $C_{22}H_{22}O_6$ ) をアルカリ性水溶液中で加熱し加水分解した後に、酸性にすると白色の沈殿が生じた。この沈殿には、化合物BとCの2成分のみが等しい物質で含まれていた。この沈殿をろ過して除いた水溶液から、化合物Dが得られた。

Dは分子式  $C_5H_{12}O_2$  の二価アルコールで、また第一級アルコールでもあった。Dは第四級炭素をもつが、不斉炭素はもたなかった。なお、分子の中で、ほかの炭素原子4個と結合している炭素原子を、第四級炭素という。

Bをアンモニア水に溶かした後に、アンモニア性硝酸銀水溶液を加え温めると、無機物が析出した。<sup>(a)</sup> その無機物をろ過して取り除いた水溶液を酸性にすると、化合物Eが白色沈殿として得られた。

Cを水酸化ナトリウム水溶液に溶かした後に、ヨウ素を加え温めると、独特の臭気をもつ黄色沈殿Fが生じた。<sup>(b)</sup> Fをろ過して取り除いた液を酸性にすると、Eが析出した。

Eとエチレングリコールを縮合重合すると、PETボトルの原料となる高分子化合物が得られる。

- (1) A～Fを構造式で示せ。
- (2) 下線部(a)の操作で起きた反応を、反応式で示せ。Bとそれから生成する化合物は構造式で書け。この操作が複数の反応からなるときは、おのおのを分けて書け。
- (3) 下線部(b)の操作で起きた反応を、反応式で示せ。Cとそれから生成する化合物は構造式で書け。この操作が複数の反応からなるときは、おのおのを分けて書け。
- (4) Dと同じ分子式  $C_5H_{12}O_2$  である二価アルコールで、不斉炭素を2つもつものすべてを構造式で示せ。ただし、鏡像異性体のように不斉炭素のまわりの立体的な関係による異性体は区別しなくてよい。
- (5) Dと同じ分子式  $C_5H_{12}O_2$  である二価アルコールで、不斉炭素を1つだけもつものすべてを構造式で示せ。ただし、鏡像異性体は区別しなくてよい。

〔 Ⅱ 〕 次の文章を読み、下記の問いに答えよ。

化学反応の速度と濃度の関係を示す式は反応速度式とよばれ、その形は反応物の濃度の積や累乗に比例するなどさまざまである。例えば、気体の五酸化二窒素  $N_2O_5$  を温めると二酸化窒素と酸素を生じる反応  $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$  では、<sup>(a)</sup> 反応速度は五酸化二窒素の濃度に比例する。一方、気体のヨウ化水素の分解反応  $2HI \rightarrow H_2 + I_2$  では、反応速度は反応物の濃度の2乗に比例する。実際の反応が反応物の濃度の何乗に比例するかは、実験によって求められる。

反応速度定数を求めるには、反応物や生成物の濃度を時間とともに測定する必要がある。五酸化二窒素の分解反応では、濃度  $[N_2O_5]$  は反応開始からの時間  $t$  とともに

$$[N_2O_5] = [N_2O_5]_0 e^{-kt} \quad \text{①}$$

に従って減少することが示される。ここで  $[N_2O_5]_0$  は反応開始時刻における五酸化二窒素の濃度、 $k$  は反応速度定数である。

化学反応の反応速度定数は、温度などの反応条件が一定であれば一定の値であるが、<sup>(b)</sup> 温度の上昇とともに急激に増加する。例えば、ヨウ化水素の分解反応では、<sup>(c)</sup> 温度が 647 K から 716 K になると、<sup>(c)</sup> 反応速度定数は約 30 倍になる。アレニウスはいくつかの反応で反応速度定数が、

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{②}$$

で表されることを示した。ここで、 $A$  は比例定数、 $E_a$  [J/mol] は活性化エネルギー、 $T$  [K] は絶対温度、 $R$  [J/(mol·K)] は気体定数である。これを用いると、反応速度定数が温度によってどのように変化するかを測定することで、反応の活性化エネルギーを求めることができる。このようにして求めたヨウ化水素の分解反応の活性化エネルギーは、<sup>(d)</sup> HI 分子の結合エネルギー (295 kJ/mol) の 2 倍よりかなり小さい。

- (1) 下線部(a)に関して、この反応の反応速度式を反応式から導くことはできない理由を簡潔に述べよ。
- (2) ①式の両辺の自然対数(底を  $e$  とする対数)をとることにより、反応物の濃度を時間とともに測定することで反応速度定数  $k$  を求めることができる。その方法を簡潔に述べよ。
- (3) 下線部(b)について、温度を上げると反応速度定数が大きくなる理由を、分子運動の観点から簡潔に示せ。
- (4) ②式の両辺の自然対数をとることにより、反応の活性化エネルギー  $E_a$  を求めることができる。その方法を簡潔に述べよ。
- (5) 下線部(c)において、温度  $T_1$  (647 K) と  $T_2$  (716 K) で反応速度定数を測定したところ、それぞれ  $k_1 = 8.6 \times 10^{-5} \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$  と  $k_2 = 2.5 \times 10^{-3} \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$  であった。(4)の結果を用いてこの反応の活性化エネルギー  $E_a$  を求めよ。ただし、速度定数  $k_1$  と  $k_2$  の値を自然対数で表すと  $\log_e k_1 = -9.3$  と  $\log_e k_2 = -6.0$  となる。また気体定数  $R$  は  $8.31 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$  である。
- (6) 下線部(d)に関して、HI 分子の結合エネルギーの 2 倍よりも小さいエネルギーを加えても反応が起こる理由を簡潔に示せ。

〔Ⅲ〕 次の文章を読み、下記の問いに答えよ。

黄銅鉱は主に銅と鉄を含んでいる。黄銅鉱から銅を取り出すためには、まず、鉄をスラグ( $\text{FeSiO}_3$ )として取り除き、粗銅を得る。その過程でAが発生する。さらに、粗銅を電解精錬すると純銅が得られ、同時に副産物として銀や金も得られる。

銅は湿った大気中<sup>(a)</sup>に長期間放置されるとその表面が緑色に変化する。銅はBに溶解してAを発生<sup>(b)</sup>する。その反応溶液から得られる青色結晶Cを水に溶かし、そこへ水酸化ナトリウム<sup>(c)</sup>を加えると青白色の沈殿Dが生じる。沈殿Dを熱すると黒色物質が生成する。この黒色物質は銅を空気中で熱しても得られる。この銅<sup>(d)</sup>を熱して得られる黒色物質を熱いうちにエタノールの蒸気に触れさせると、刺激臭をもつ物質Eが生成する。<sup>(e)</sup>

銀もBに溶ける。銀(I)イオンを含む水溶液に、水酸化ナトリウムを加えると沈殿Fが生じる。この沈殿Fを取り出しアンモニア水を加えると、溶けて無色の溶液になる。銀は、湿った空気中<sup>(f)</sup>でも比較的安定であるが、温泉や噴火口の近くではしばしば物質Gに変化するためその表面は黒くなることがある。その黒変した銀を水中に沈めたアルミニウム箔と接触させて、炭酸水素ナトリウム<sup>(g)</sup>などの電解質を加えて熱すると、銀は元の色に戻る。

- (1) A～Gにあてはまる化学物質名または試薬名を書け。
- (2) 下線部(a)では、銀や金は電解精錬したときに電解槽のどこに得られるのかを理由とともに述べよ。
- (3) 下線部(b)で起こる化学変化で、主に生成すると考えられている化合物の組成式を書け。
- (4) 下線部(c)で起こる化学変化を化学反応式で表せ。
- (5) 下線部(d)で起こる化学変化を化学反応式で表せ。
- (6) 下線部(e)で起こる化学変化を化学反応式で表せ。
- (7) 物質Eの水溶液に、青色結晶Cと酒石酸ナトリウムカリウムと水酸化ナトリウムの混合水溶液を加えて熱したときに起こる化学変化を、化学反応式を書いて説明せよ。
- (8) 下線部(f)で生成する溶液に物質Eを加えて熱したときに起こる化学変化を説明せよ。
- (9) 下線部(g)で、銀とアルミニウムの表面でどのような化学変化が起こっているかを説明せよ。