

化 学

化学の問題を解答する際に、必要があれば、原子量は次の値を用いよ。
 $H = 1.0$, $C = 12.0$, $O = 16.0$ 。また、気体はすべて理想気体として取り扱うものとする。

1 次の文章を読み、問1～問4に答えよ。

1族の元素は、気体状の原子から電子を1個取り除くために必要な最小のエネルギーである が特に小さく、1価の イオンになりやすい。一方、 と総称される17族の元素は、気体状の原子が電子を1個取り入れたときに放出するエネルギーである が大きく、1価の イオンになりやすい。これらの2種のイオンが静電気力によって引き合うと、イオン結合が生成する。

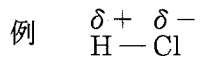
水素 H_2 や塩化水素 HCl の分子における原子間の結合は、それぞれの原子が価電子のうち1個ずつの 電子を出し合い共有することにより生成する。その結果、それぞれの原子が安定な 型電子配置をとる。 H_2 のように、同種の原子が結合している場合、 電子対はどちらの原子核にもかたよることなく同等に共有されているので、結合に極性はなく、無極性分子となる。一方、 HCl のように、異なる種類の原子が結合している場合、 電子対は、 の値がより大きな原子の方にかたよって存在するので、結合に極性が生じ、一般に極性分子となる。しかし、二酸化炭素 CO_2 のように、結合に極性があるにもかかわらず、分子全体としては無極性な分子もある。

問 1 ア ~ ケ に適切な語句を記せ。

問 2 窒素分子 N_2 に含まれる非共有電子対の数と同じ数の非共有電子対を含む分子を次の a~e の分子から 1 つ選び、その記号を記せ。

- a アンモニア b メタン c 酸素
d フッ化水素 e メタノール

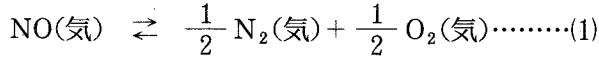
問 3 CO_2 における原子間の電荷のかたよりを HCl の例にならって記せ。なお、 $\delta+$ と $\delta-$ は、それぞれわずかにおびた正または負の電荷を表す。



問 4 CO_2 が無極性分子である理由を 60 字以内で述べよ。

2 次の文章を読み、問1～問5に答えよ。

図1は、(1)式の反応におけるエネルギーの変化を表したものである。



一酸化窒素 NO 分子が、ある一定のエネルギー(活性化エネルギー)を得て活性化状態を経ると、NO から N_2 と O_2 への分解反応(正反応)が進行する。図1において、この活性化エネルギーは、触媒がない場合は **ア**、触媒がある場合は **イ** に相当し、反応熱は **ウ** に相当する。一方、NO 生成反応(逆反応)は、触媒がある場合、図1中の **エ** に相当する活性化エネルギーを必要とする。

(1)式における正反応の速度 v_1 は(2)式で、逆反応の速度 v_2 は(3)式で示される。

$$v_1 = k_1 [\text{NO}] \cdots \cdots (2) \quad v_2 = k_2 [\text{N}_2]^{\frac{1}{2}} [\text{O}_2]^{\frac{1}{2}} \cdots \cdots (3)$$

ここで、 k_1 、 k_2 は速度定数であり、平衡状態において平衡定数 K との間に $K = \text{オ}$ の関係が成り立つ。

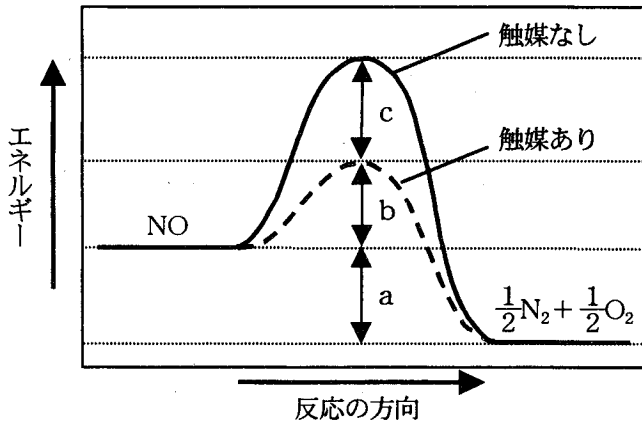


図1 NO 分解反応におけるエネルギー変化

問1 **ア** ~ **エ** を、図1中の a, b, c を用いて表せ。

問2 **オ** を k_1 、 k_2 を用いて表せ。

問 3 (i) 正反応は吸熱反応か、それとも発熱反応か、答えよ。また、(ii) 高温にすると平衡定数 K は大きくなるか、小さくなるか、それとも変化しないか、答えよ。

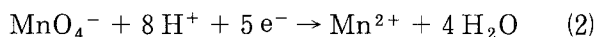
問 4 一定容積の容器に NO のみを入れ、ある高温に保った。 NO が 94 % 減少したところで(1)式の反応が平衡状態に達した。このときの平衡定数 K を求めよ。なお、解答欄には計算の過程を含めて記入し、計算結果は四捨五入して、有効数字 2 桁で示せ。

問 5 図 1 中の a の値は 90 kJ/mol であり、 N_2 、 O_2 における結合エネルギーはそれぞれ 945 kJ/mol 、 498 kJ/mol である。 NO の結合エネルギーはいくらか求めよ。なお、解答欄には計算の過程を含めて記入し、計算結果は四捨五入して、有効数字 3 桁で示せ。

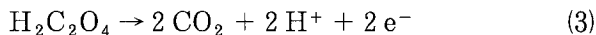
3 次の文章を読み、問1～問5に答えよ。

水質汚濁の指標の1つに化学的酸素要求量(COD)がある。これは、試料水1l中に含まれる有機化合物をはじめとする還元性物質を酸化するのに必要な酸素の量(mg)で表される。その値は、過マンガン酸カリウムを酸化剤として用いた反応で測定し、算出する。測定に使用する過マンガン酸カリウム溶液の濃度の決定は、シュウ酸との酸化還元反応を利用しておこなう。

酸化剤として、酸素はイオン反応式(1)で反応し、過マンガン酸カリウムは硫酸酸性水溶液中でイオン反応式(2)で反応する。



また、シュウ酸は還元剤としてイオン反応式(3)で反応する。



過マンガン酸カリウム溶液の濃度は、以下に示す〔操作1〕～〔操作3〕により決定した。

〔操作1〕 シュウ酸ナトリウムを水に溶かし、0.0125 mol/lの水溶液を調製した。

〔操作2〕 水100 mlに、希硫酸10 mlと〔操作1〕で調製したシュウ酸ナトリウム溶液10.0 mlを加えた。

〔操作3〕 〔操作2〕の溶液を60～80℃に加温し、過マンガン酸カリウム溶液を滴下し、溶液が淡紅色になるときを終点とした。

問1 式(2)でマンガンの酸化数はどのように変化しているか。解答欄の矢印の左に反応物での酸化数を、矢印の右に生成物での酸化数を記せ。

問2 酸性条件下での過マンガン酸イオンとシュウ酸の反応をイオン反応式で示せ。

- 問 3 [操作 3]で過マンガン酸カリウム溶液 10.2 ml を必要とした。この過マンガン酸カリウム溶液の濃度は何 mol/l か。計算結果は四捨五入して、有効数字 3 桁で示せ。
- 問 4 この過マンガン酸カリウム溶液 20.0 ml は、酸化剤として何 mg の酸素に相当するか。計算結果は四捨五入して、有効数字 3 桁で示せ。
- 問 5 COD(mg/l)の値の大きい試料と小さい試料ではいずれが汚濁の程度が大きいと考えられるか答えよ。

4

次の文章を読み、問1～問4に答えよ。

硝酸亜鉛、硝酸銀、硫酸アルミニウムカリウム、硝酸鉛のいずれか1つの金属塩を溶解させたA、B、C、Dの水溶液に、(ア)～(ウ)の方法で発生させた気体を吹き込んだところ、下記の(i)～(iii)の変化が観察された。

- (ア) 塩化アンモニウムと水酸化カルシウムの混合物をおだやかに加熱したところ、刺激臭の気体が発生した。
- (イ) 硫化鉄(II)に希硫酸を加えたところ、腐卵臭の気体が発生した。
- (ウ) 塩化ナトリウムに濃硫酸を加え、おだやかに加熱したところ、刺激臭の気体が発生した。

- (i) 各水溶液中に(ア)で発生した気体を吹き込んだところ、Aの水溶液中に褐色沈殿が、B、C、Dの水溶液中には白色沈殿が生じた。さらに(ア)で発生した気体を十分吹き込むと、AとBの水溶液中の沈殿は溶解した。^①
- (ii) 各水溶液中に(イ)で発生した気体を吹き込むと、AとCの水溶液中に黒色沈殿が、Bの水溶液中には白色沈殿が生じた。
- (iii) 各水溶液中に(ウ)で発生した気体を吹き込んだところ、AとCの水溶液中に白色沈殿が生じた。^②

問1 (ア)～(ウ)で気体が発生する反応の化学反応式を記せ。

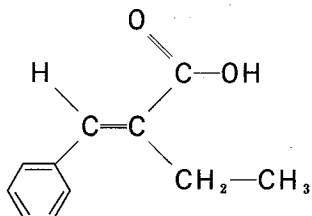
問2 A～Dの水溶液に溶解している金属塩をそれぞれ化学式で記せ。ただし、結晶水は省略せよ。

問3 下線部①において、溶解した沈殿は錯イオンを形成している。Aの水溶液中に生成した錯イオンをイオン式で記せ。

問 4 下線部②で、Cの水溶液中に生じる白色沈殿は、熱水をかけると溶解する。この沈殿した物質の水に対する溶解度は、80℃で2.6、20℃で1.0である。80℃での飽和水溶液500gを20℃まで冷却したとき、この物質は何グラム析出するか。解答欄には計算の過程を含めて記入し、有効数字2桁で答えよ。

- 5 次の文章を読み、問1～問3に答えよ。なお、解答で構造式を示す場合には例にならって記せ。

(構造式の例)



化合物Aは分子式 C_4H_8 のアルキンである。この化合物に関する以下の実験を行った。

〔実験1〕 化合物Aに触媒を用いて水を付加させると、化合物Bが生成した。化合物Bに水酸化ナトリウム水溶液とヨウ素を加え加熱すると、ヨードホルムの黄色結晶が生成した。

〔実験2〕 化合物Aに触媒を用いて水素を付加させると、化合物Cが生成した。さらに、化合物Cに臭素を付加させると、不斉炭素原子をもつ化合物Dが得られた。

〔実験3〕 化合物Bを還元すると化合物Eが得られ、このものは金属ナトリウムと反応して水素を発生した。化合物Eを濃硫酸と加熱すると、化合物Cとともに化合物Cの構造異性体である化合物Fと化合物Gが生成した。化合物Fと化合物Gは互いに立体異性体の関係にあり、化合物Fはシス異性体であり、化合物Gはトランス異性体であった。

問 1 化合物A～Gの構造式を記せ。

問 2 下線部の反応はヨードホルム反応である。炭素数3以下でC, H, Oからなる化合物から、ヨードホルム反応をおこすものを2つあげ、構造式を記せ。

問 3 化合物A～GのなかにD以外に不斉炭素原子をもつ化合物がある。その化合物の名称を記せ。

6

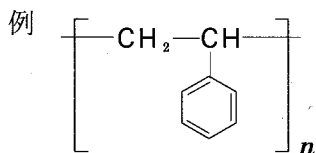
次の高分子に関する文章(I)～(V)を読み、問1～問4に答えよ。

- (I) 乳白色の粘りのある樹液(ラテックス)に酢酸などの凝固剤を加えて得られるもの。この高分子はシス型2重結合をもつポリイソプレンの構造をとっている。^①
- (II) エタノールと濃硫酸の混合物を170℃に加熱して発生する気体が、この高分子の原料である。この気体を付加重合して得られるもの。この高分子の用途は広く、合成高分子のなかで生産量もきわめて多い。
- (III) ポリビニルアルコールを紡糸した後、ホルムアルデヒド水溶液で処理すると得られるもの。この高分子は木綿に似た性質を有しており、わが国で初めて造られた合成繊維である。^②
- (IV) アルコールとカルボン酸の脱水縮合反応により得られるもの。2価アルコールのエチレングリコールと2価カルボン酸のテレフタル酸から得られる高分子は、繊維や飲料用容器などに広く活用されている。^③
- (V) アミンとカルボン酸の脱水縮合反応より得られるもの。ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸から得られる高分子は非常にじょうぶで、繊維として広く衣料に用いられている。

問 1 (I)~(V)の文章に当てはまる高分子を次の a~j から選び、その記号を記せ。

- | | | |
|-----------|----------|-----------|
| a 生ゴム | b ビニロン | c ポリプロピレン |
| d ポリウレタン | e ポリエステル | f ポリエチレン |
| g ポリ塩化ビニル | h ポリスチレン | i ポリブタジエン |
| j ナイロン | | |

問 2 下線部①と③の構造を例にならって記せ。



問 3 下線部①の物質に硫黄を数%加えて反応させると、弾性が大きくなり、石油などの有機溶媒にも溶けにくくなる。この理由を 30 字以内で記せ。

問 4 下線部①, ②, ③に該当する高分子が全て同じ分子量を持つと仮定したとき、重合の程度(重合度)の大きい順に並べよ。解答は下線部の番号で記せ。