

化 学 $\frac{1}{8}$

[解答にあたっての注意]

必要があれば、次の値を用いよ。

原子量 H 1.0 C 12 N 14 O 16 Al 27 S 32 Cl 35.5

気体定数 $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$

ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$

I 次の文を読んで、問1～6に答えよ。

質量 150.00 g の (a)口の極めて細いガラス容器に水を満たし、98℃に保った湯浴につけた(図1)。容器内の水の温度が98℃に達したら、取り出して外面の水をふき取り、その質量を計ったところ 631.90 g であった。つぎに、この容器内の水を捨て内面を乾燥したのち、(b)ある物質 A を少量入れ、再び98℃に保った湯浴につけた。この時、容器内の物質 A はすべて気化し、また、すべての空気を追い出したものとする。そののち、この容器を湯浴から取り出し室温まで冷却すると物質 A の蒸気は凝縮し、ガラス容器の底に溜まった。この時のガラス容器全体の質量は 151.28 g であった。

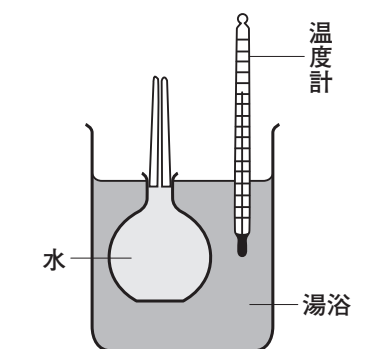


図 1

- 問1 下線(a)で、口の極めて細い容器を使うのはなぜか。簡潔に説明せよ。
- 問2 98℃におけるこのガラス容器の内容積を有効数字3桁で求めよ。ただし、98℃における水の密度を 0.960 g/mL とする。
- 問3 ガラス容器の内容積は98℃と室温とで変わる。室温時の内容積を正確に知る必要はあるか、その理由とともに述べよ。
- 問4 下線(b)で、物質 A の質量を正確に知る必要があるか、その理由とともに述べよ。
- 問5 物質 A の分子量を有効数字3桁で求めよ。ただし、大気圧を $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ とする。また、室温での物質 A の蒸気圧は無視できるものとする。
- 問6 物質 A は何か。最もふさわしいものを解答群①～⑥から1つ選び、番号を書け。

解答群

- | | | |
|--------|------------------|----------|
| ① ヘキサン | ② シクロヘキサン | ③ ベンゼン |
| ④ トルエン | ⑤ <i>n</i> -キシレン | ⑥ クロロホルム |

化 学 $\frac{2}{8}$

II 次の文を読んで、問1～4に答えよ。

アルミニウムは酸素やケイ素と並んで地殻中に多量に存在する元素であるが、純粋なアルミニウムは空気中の酸素と反応して酸化アルミニウムに変わる。アルミニウムの酸化に際して大量の熱が放出されることから、鉄、クロム、マンガン、コバルトなどの(a)金属酸化物にアルミニウムの粉末を混合して点火すると、アルミニウムは金属酸化物を還元して自らは酸化アルミニウムになり、還元されて生成した金属は発生する熱により融解して、冷却後、塊状で取り出すことができる。

また通常(b)アルミニウムイオンを含む水溶液を電気分解しても単体のアルミニウムを得ることができない。そのため現在ではボーキサイトから得た純粋な酸化アルミニウム（アルミナ）を、約1000℃に加熱して融解した氷晶石（ Na_3AlF_6 ）に少しずつ溶かして(c)炭素電極を用いて電気分解することで工業的にアルミニウムの単体を得ている。

問1 下線(a)の反応で金属を取り出す方法を何法と呼ぶか、その名称を書け。

また、この方法で酸化鉄（Ⅲ）を還元して鉄を発生するときの反応の化学反応式を書け。

問2 下線(b)で、アルミニウムイオンを含む水溶液を電気分解しても単体のアルミニウムを得ることができないのはなぜか、その理由を述べよ。

問3 下線(c)で、このような電気分解を何と呼ぶか、その名称を書け。また、この電気分解を行ったときに陽極と陰極で起こる反応を、それぞれ電子 e^- を含むイオン反応式で書け。

問4 下線(c)の電気分解法で、540 kgのアルミニウムを得るために必要な電気量をC（クーロン）単位で求め、有効数字2桁で答えよ。

化 学 $\frac{3}{8}$

Ⅲ 次の文を読んで、問1～6に答えよ。

1つの分子Aと1つの分子Bより3つの分子Cが生じる反応 ($A + B \rightarrow 3C$) に対して、AおよびBの分解速度 v_A , v_B とCの生成速度 v_C を次のようにおいた。ただし、 $[A]_1$, $[B]_1$, $[C]_1$ を時間 t_1 における各分子のモル濃度、 $[A]_2$, $[B]_2$, $[C]_2$ を時間 t_2 における各分子のモル濃度とする。

$$v_A = -\frac{[A]_2 - [A]_1}{t_2 - t_1} \quad v_B = -\frac{[B]_2 - [B]_1}{t_2 - t_1} \quad v_C = \frac{[C]_2 - [C]_1}{t_2 - t_1}$$

反応開始前における分子AおよびBのモル濃度 ($[A]_0$ および $[B]_0$) を変えて反応させ、 v_A , v_B , v_C を決定した。 $[B]_0$ を変えずに $[A]_0$ を2倍にすると v_A , v_B , v_C はいずれも2倍になり、 $[A]_0$ を変えずに $[B]_0$ を2倍にすると v_A , v_B , v_C はいずれも4倍になった。これらの結果より、この反応が反応速度 $v = k[A]^a[B]^b$ という反応速度式により与えられることがわかった。ここで k は (ア) 定数とよばれ、反応の種類や条件によって定まる比例定数である。

この反応における反応の進行度と全体のエネルギーの関係図を下に示す。反応の進行とともに反応物は (イ) 状態とよばれる高いエネルギーを持つ中間状態を経由して生成物を与える。この際、(イ) 状態を得るために必要なエネルギーを (ウ) という。またこの反応は、反応物全体 ($A + B$) よりも生成物全体 ($3C$) の方がエネルギーが小さく、反応の進行とともに (エ) に対応する熱を放出する発熱反応である。

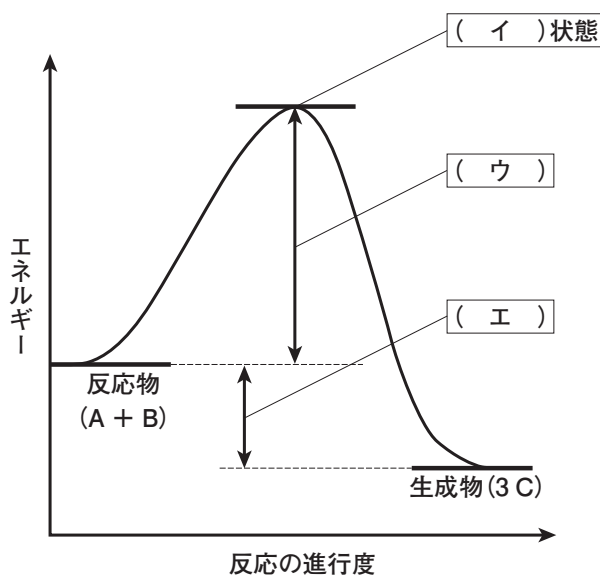


図2

問1 文章および図2の (ア) ～ (エ) に入る語句を書け。

問2 この反応における v_A , v_B , v_C の比率 $v_A : v_B : v_C$ を答えよ。

問3 文章中の a および b に入る適切な整数をそれぞれ答えよ。

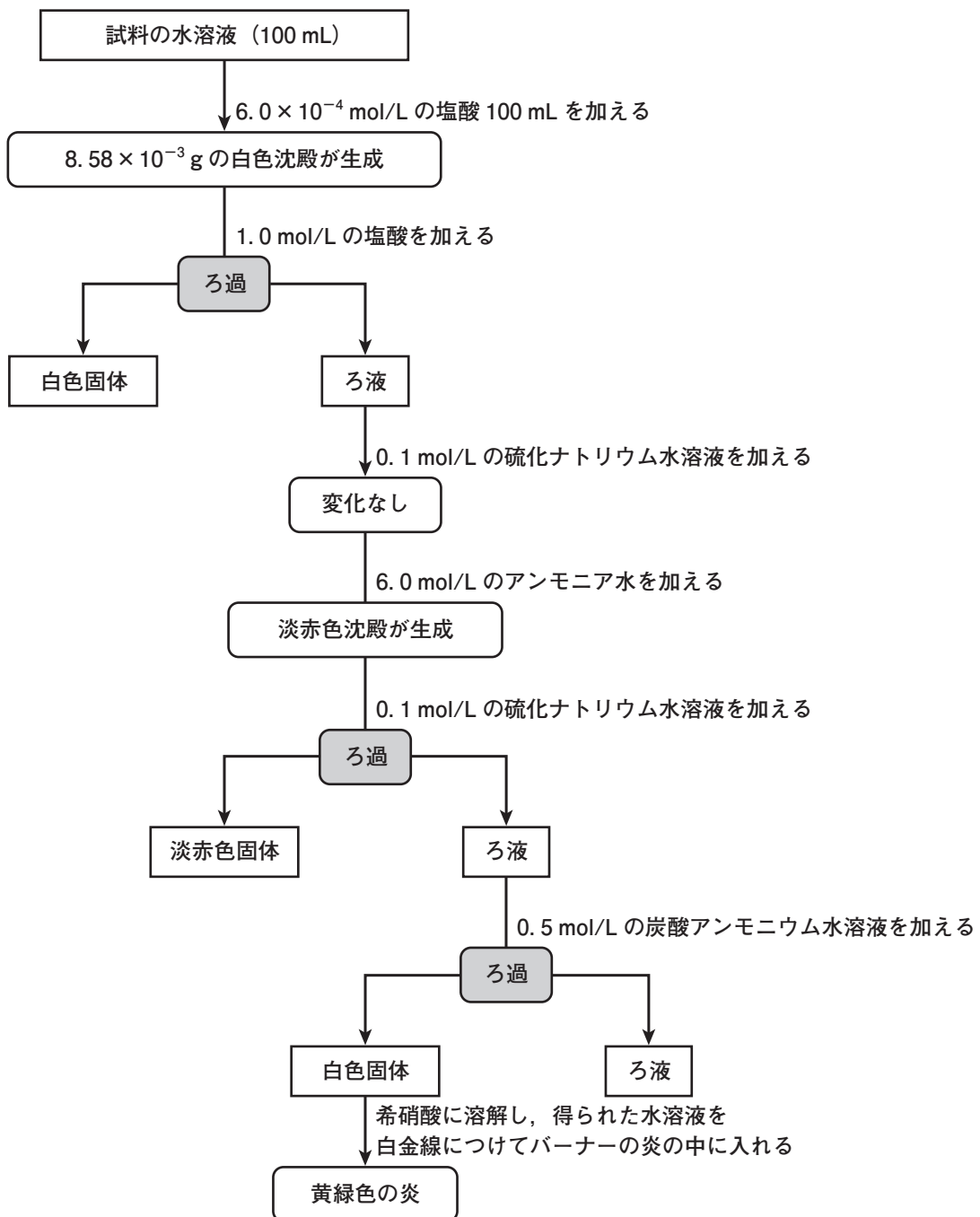
化 学 $\frac{4}{8}$

- 問4 この反応にある物質 M を添加すると、より大きな反応速度で同様の反応 ($A + B \rightarrow 3C$) が進行し、その反応前後で物質 M は変化しなかった。このような物質のことを何と呼ぶか、その名称を書け。
- 問5 物質 M を添加した際におけるこの反応の進行度とエネルギーの関係を解答用紙の図中に描き加えよ。
- 問6 仮に分子 A, B, C がすべて気体であり、密封された容器内に分子 A, B, C のみが入った状態で反応させたとする。温度を変えずに容器内の圧力を大きくして反応を行った場合、反応を始めた当初の v の値はどうか、理由と共に答えよ。

IV 次の文を読んで、問1～6に答えよ。

カルシウム (II), マンガン (II), 銅 (II), 亜鉛 (II), 銀 (I), バリウム (II) イオンのうち数種類を含む水溶液 100 mL (それぞれの金属イオンは 1.0×10^{-3} mol/L のモル濃度で含まれる) に対して以下の操作を行った。ただし、操作はすべて室温で行ったこととする。必要があれば、原子量には次の値を用いよ。

カルシウム 40 マンガン 55 銅 64 亜鉛 65 銀 108 バリウム 137



化 学 $\frac{6}{8}$

操作1 試料の水溶液に 6.0×10^{-4} mol/L の塩酸 100 mL を加えると、 8.58×10^{-3} g の白色沈殿が生じた。

操作2 操作1の混合液に沈殿が生じなくなるまで 1.0 mol/L の塩酸を加え、十分に時間が経過したのちに生じた沈殿をろ過により取り除いた。得られたろ液に 0.1 mol/L の硫化ナトリウム水溶液を加えたが、何も変化は起こらなかった。

操作3 操作2の溶液を 6.0 mol/L のアンモニア水により塩基性とするとき淡赤色の沈殿が生じた。さらに 0.1 mol/L の硫化ナトリウム水溶液を加え、十分に時間が経過したのちに生じた沈殿をろ過により取り除いた。

操作4 操作3により得られたろ液に 0.5 mol/L の炭酸アンモニウム水溶液を加えると白色の沈殿が生じた。生じた沈殿をろ過により集め、希硝酸に溶解して得た水溶液を白金線につけてバーナーの炎の中に入れると黄緑色の炎を呈した。

問1 操作1により生じた沈殿に主として含まれる物質の組成式を答えよ。

問2 操作1を終えた際には沈殿として生じた金属イオンが試料中に残り、溶解している。そのモル濃度を有効数字2桁で求め、単位を含めて答えよ。ただし、十分に時間が経過しており、沈殿の溶解度積は無視できるほど小さいものとする。

問3 操作3で生じた沈殿は、酸性条件では現れずに溶液を塩基性とすることによってはじめて生じる。この理由を溶解度積、電離、弱酸、平衡のすべての単語を用いて述べよ。

問4 次の金属イオンを含む水溶液に対して操作2～3と同様の操作を行った際に、酸性でも塩基性でも沈殿が生じるものをすべて選べ。



問5 操作4のように特定の元素を含む物質を炎の中に入れるとその元素に特有の色を示す現象の名称を答えよ。

問6 元の試料水溶液に含まれていた金属イオンの元素記号を全て答えよ。

化 学 7/8

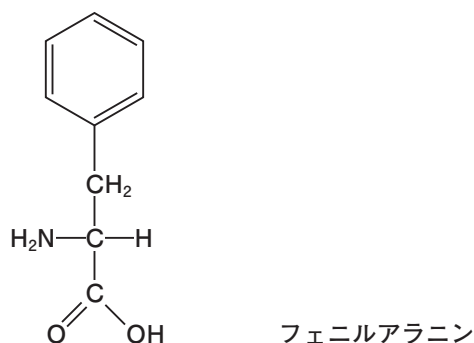
V 次の文を読んで、問1～6に答えよ。

オルト二置換ベンゼン誘導体 A ($C_{10}H_{12}O_3$) を水酸化ナトリウム水溶液に入れ、十分に加熱した。このとき、反応は完全に進行したものとする。得られた混合物を蒸留し、留出物と残留アルカリ水溶液 B とに分けた。留出物より得られた化合物 C を酸化すると化合物 D (C_3H_6O) が得られた。化合物 D にアンモニア性硝酸銀水溶液を加えると銀鏡反応を示した。また、残留アルカリ水溶液 B に塩酸を加えて酸性にすると白色結晶の化合物 E が析出した。(a) 化合物 E の水溶液に炭酸水素ナトリウムを加えると気体が発生した。また、塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えると赤紫色を呈した。

次に、化合物 E に無水酢酸を加え、振り混ぜながら少量の濃硫酸を加えて加熱した。冷却すると白色結晶の化合物 F が析出した。化合物 F は炭酸ナトリウムと反応して二酸化炭素を発生するが、塩化鉄(Ⅲ)水溶液によっては呈色しない。

一方、化合物 E をメタノールと混合し濃硫酸を加え加熱すると、芳香のある無色の液体の化合物 G が得られた。

例



- 問1 化合物 C, D, F の構造式と化合物名を例にならって書け。
- 問2 残留アルカリ水溶液 B に十分な量の CO_2 を通じたときに起こる反応の化学反応式を書け。
- 問3 化合物 E の化合物名を記せ。また、化合物 E に含まれる 2 つの官能基名を書け。
- 問4 下線(a)で起こった反応の化学反応式を書け。
- 問5 オルト二置換ベンゼン誘導体 A の構造式を書け。
- 問6 化合物 G の化合物名を書け。

化 学 $\frac{8}{8}$

VI 次の文を読んで、問1～6に答えよ。

多くの高分子化合物は小さな分子である（ア）が次々に重合して生じる分子量の大きな重合体である。例えば、合成繊維のナイロン66と呼ばれる高分子化合物は、アジピン酸とヘキサメチレンジアミンが反応を繰り返して得られる重合体であり、この重合は（イ）重合という。また発泡スチロールとして断熱材や緩衝剤に用いられているポリスチレンは不飽和結合を持つスチレンを結合する（ウ）重合により得られる。

いま、ポリスチレンを（エ）とともに加熱することによりベンゼン環の水素原子をスルホ基に置換することで（オ）交換樹脂を得た。

問1 文章中の（ア）～（オ）に入る語句を書け。

問2 下線(a)の重合の化学反応式を書け。

問3 分子量が 3.39×10^4 であるナイロン66の1分子中には、アミド結合はいくつ存在しているか、答えよ。

問4 下線(b)の重合の化学反応式を書け。また、この方法で得られたポリスチレン 1.0×10^{-2} g を溶かした 10 mL の溶液の浸透圧を 27°C で測定した値からこの高分子の平均分子量を求めたところ 1.0×10^5 であった。このときの溶液の浸透圧の値は何 Pa であったか、有効数字2桁で答えよ。

問5 下線(c)の反応は何と言うか、その名称を書け。

問6 下線(d)の樹脂 1.00 g を中和するのに 1.00 mol/L の NaOH 水溶液が 3.00 mL 必要であった。この樹脂中のベンゼン環の何%がスルホ基に置換されているか、有効数字2桁で答えよ。