

化学

解答は解答用紙の所定の欄に記入すること。

もし必要なら原子量として次の値を用いよ：H, 1.008 ; C, 12.01 ; O, 16.00 ; Cu, 63.55 ; Zn, 65.39.

I 亜鉛に関する次の文を読み、問いに答えよ。

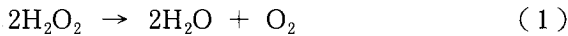
亜鉛は原子番号 30 の元素である。亜鉛は遊離しては産出しないが、広く地殻中に分布しており、鉱石として最も重要なものは硫化亜鉛を主成分とする閃亜鉛鉱である。また亜鉛は種々の亜鉛酵素の金属成分などとして生体にとって必須の金属元素である。亜鉛の単体を得るには、硫化鉱物をまず酸化亜鉛にした後、酸化亜鉛を炭素と混ぜて高熱にすると亜鉛が蒸留されてくる。また、酸化亜鉛を硫酸亜鉛にし、これを電解することによっても亜鉛を得ることができる。亜鉛は種々の電池、黄銅などの合金や鋼板のめっきの材料として工業的に広く用いられている。亜鉛は酸、例えば、塩酸と反応するだけでなく、強塩基、例えば、水酸化ナトリウムの水溶液と反応することもできる。また亜鉛の蒸気を空気で処理することなどにより亜鉛華と呼ばれる白色粉末が得られ、顔料、医薬品や化粧品などに用いられる。

1. 亜鉛原子の電子配置を記せ。例えば、水素原子の場合であれば、 $H: K^1$ のように記せ。
2. 上記の下線部 a～d に対応する反応においてももしも還元される元素があれば、その元素記号とその元素の酸化数が幾らから幾らへ変化するかを記せ。還元される元素が無い場合は、解答欄に無しと記せ。
3. 硫酸亜鉛水溶液に浸した亜鉛板と硫酸銅水溶液に浸した銅板を両極とし、両電解液を素焼きの隔壁で仕切った電池を 0.100A で 30 分間充電すると、この電池の正極の質量は増加、減少、不変のいずれか。また変化する場合には、何 g 変化するか。
4. 鉄に亜鉛をめっきしたものは、もしも表面にきずがついてしまった場合、腐食しやすくなると考えられるか。理由も簡潔に記せ。

II 元素組成が炭素 92.26%，水素 7.74%の有機化合物 A がある。0.250 mol の A を完全燃焼させるには、 0°C ，1 atm に換算して 56.0 l の酸素が必要であった。ニッケル，白金などの金属を触媒として 1 mol の A に水素を作用させると，1 mol の水素が付加して化合物 B を生じる。1 mol の B に触媒を用いて高温で加圧した水素を作用させると，3 mol の水素が付加して飽和の化合物を生じる。また A に臭素水を加えると臭素の色が消えるが，B に臭素水を加えても色が消えない。次の問いに答えよ。

1. A の分子式を記せ。
2. A の構造を推定し，該当する構造式をかけ。推定の過程も記せ。
3. A に臭素水を加えたときおこる反応を化学反応式で表せ。なお，生成物に異性体の存在が考えられる場合は，それらを区別して図示せよ。
4. A は重合すると熱可塑性樹脂になる。
 - (1) A が次々に結合して重合体になる反応は何と呼ばれているか。
 - (2) 平均重合度が 750 である A の重合体の平均分子量はいくらか。
 - (3) 熱可塑性とはどのような性質か。
 - (4) 熱可塑性の高分子化合物は一般にどのような構造上の特色をもっているか。

Ⅲ 水溶液中の過酸化水素 H_2O_2 の分解反応は、



と表され、その反応速度は、単位時間あたりの H_2O_2 の分解量、または、酸素の生成量を測定することによって求められる。 H_2O_2 の濃度 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ の変化の速度は、次式のように $[\text{H}_2\text{O}_2]$ に比例することが実験的にわかっている。

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = -k[\text{H}_2\text{O}_2] \quad (2)$$

ここで、 t は時間、 k は比例定数である。この k は速度定数と呼ばれ、反応温度によって変化し、絶対温度 T との間に次の関係式 (3) が成立する。

$$\log_e k = -\frac{E_a}{RT} + C \quad (3)$$

ただし、 E_a は反応の活性化エネルギー、 R は気体定数、 C は定数である。

さて、水溶液中の H_2O_2 は常温ではほとんど分解しないが、少量の酸化マンガン (Ⅳ) や鉄 (Ⅲ) イオン、または酵素であるカタラーゼなどの触媒が存在すると速やかに分解して酸素を発生する。次の問いに答えよ。

1. 塩化鉄 (Ⅲ) を触媒とし、ふたまた試験管とメスシリンダーを用いて、 H_2O_2 が分解して発生する酸素の量をいろいろな温度で簡便に測定する装置の概略図を示し、この装置を用いた実験法を簡潔に説明せよ。なお、必要な器具は名前を付して適当に追加せよ。
2. 前問の装置を用いて室温付近の温度 T_1 とそれより高い温度 T_2 とで実験を行い、酸素発生量を縦軸に、反応時間を横軸にとって実験結果をグラフにすると、どのようになると予想されるか。 T_1 、 T_2 についてそれぞれ予想される結果を一つの図にまとめて定性的に描き、その差異を簡潔に説明せよ。ただし、反応に用いた H_2O_2 がすべて分解してしまうまでのグラフを描くこと。また、両温度で用いる試薬量は同じとする。
3. 25°C で過酸化水素水に触媒として塩化鉄 (Ⅲ) を加え、 H_2O_2 の分解反応を H_2O_2 量の減少で観察した。表 1 に各反応時間における $[\text{H}_2\text{O}_2]$ の値を示した。このデータを用いて、 H_2O_2 の分解は一次反応であることを示し、速度定数 k の値を求めよ。計算過程も記せ。

表 1 H_2O_2 の分解反応中の濃度変化 (25°C)

| t | $[\text{H}_2\text{O}_2]$ |
|-------|--------------------------|
| 0 min | 0.542 mol/l |
| 1 | 0.497 |
| 2 | 0.456 |
| 3 | 0.419 |

4. 絶対温度 T_1 , T_2 における速度定数がそれぞれ k_1 , k_2 であるとすれば, 活性化エネルギー E_a はどのような式で表されるか。

5. 触媒として H_2O_2 分解酵素であるカタラーゼを用いた場合は, 塩化鉄(Ⅲ)を触媒に用いた場合と比較して, H_2O_2 分解反応の温度依存性に顕著な差異はあるか。もしあると考えるならば, その差異について簡潔に説明せよ。