

化 学 (4 問)

注 意 事 項

- 1 計算に必要な場合には、次の値を用いよ。
原子量： $H = 1.00$ $C = 12.0$ $N = 14.0$ $O = 16.0$
気体定数： $R = 8.3 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{l}/(\text{K}\cdot\text{mol})$
 $\log_{10} 2 = 0.30$, $\log_{10} 3 = 0.48$, $\log_{10} 7 = 0.85$
- 2 計算問題を解答する場合には有効数字に注意し、必要ならば四捨五入すること。
また、必要に応じて単位を付して答えること。
- 3 字数制限のある設問については、句読点を含めた字数で答えること。

〔 I 〕 次の文章を読み、問 1 ～問 8 の答えを解答欄に記入せよ。

陽イオン (Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ag^+) を含んでいる水溶液がある。図 1 は、これらの金属イオンを分離する方法である。この方法は、以下の文章(1)～(6)に示す金属元素やそれらの単体の性質を利用している。

- (1) ナトリウムは周期表の 1 族元素である。水素を除く 1 族元素を総称してアルカリ金属という。その原子は一価の陽イオンになりやすい。
- (2) カルシウムは周期表の 2 族元素であり、アルカリ土類金属に属する。その原子は二価の陽イオンになりやすい。

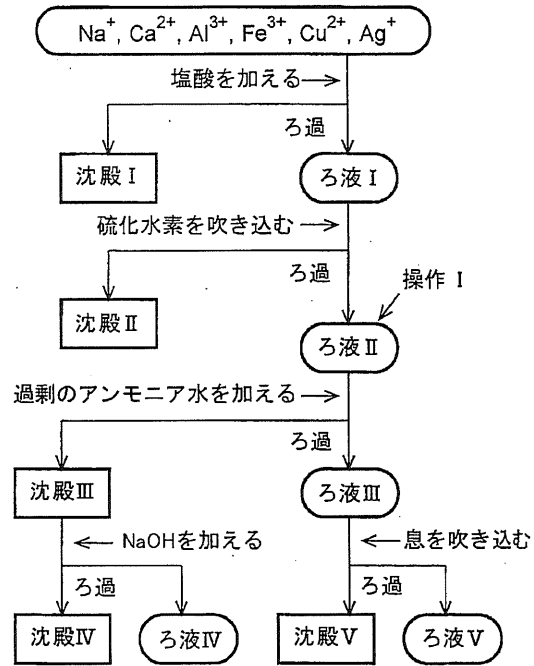


図 1

- (3) アルミニウムは周期表の 13 族元素である。アルミニウムは塩酸にも水酸化ナトリウム水溶液にも溶解する。^(a)
- (4) 鉄は周期表の 8 族元素であり、塩酸や希硫酸に溶解し、水素を発生する。鉄(Ⅲ)イオンを含む水溶液に、水酸化ナトリウム水溶液またはアンモニア水を加えると赤褐色の不溶物を生じる。
- (5) 銅は塩酸や希硫酸には溶解しないが、熱濃硫酸や硝酸には溶解する。銅(Ⅱ)イオンを含む水溶液に、水酸化ナトリウム水溶液または少量のアンモニア水を加えると青白色の沈殿が生じる。さらにアンモニア水を加えると沈殿が溶解し、深青色の水溶液になる。^(b)^(c)
- (6) 銀は塩酸や希硫酸には溶解しないが、硝酸には溶解する。

問 1 ナトリウムイオンの電子配置を、水素原子の例(図 2)にならって記入せよ。

問 2 6種の金属 (Na, Ca, Al, Fe, Cu, Ag) のうち、イオン化傾向の最も大きなものはどれか。元素記号で答えよ。

問 3 下線部(a)のような元素を何というか。その名称を答えよ。

問 4 下線部(b)で希硝酸および濃硝酸を使用した場合、発生する気体の化学式をそれぞれ答えよ。

問 5 下線部(c)で、銅はどのような形で溶解しているか。その立体構造がわかるように、例(図 3)にならって構造式を記入せよ。

問 6 図 1 中の沈殿 I, 沈殿 II, 沈殿 IV, 沈殿 V は何か, それぞれ化学式で答えよ。

問 7 図 1 中の操作 I は, ろ液 II から硫化水素ガスを追い出し, 金属イオンの状態を元に戻すために行う。具体的にどのような操作をすればよいか, 20 字以内で答えよ。

問 8 図 1 中のろ液 V に入っているイオンは何か, イオン式で答えよ。また, そのイオンを検知する方法および判定基準を 20 字以内で答えよ。

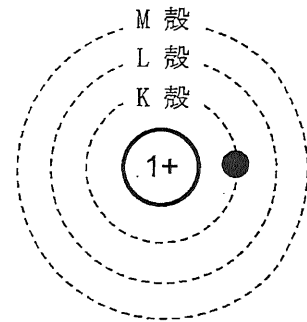


図 2

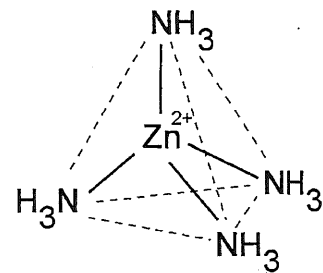
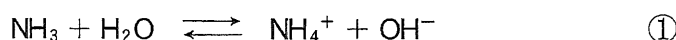


図 3

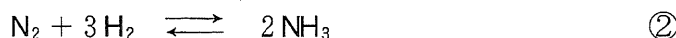
〔Ⅱ〕 次の文章(1)~(3)を読み、問1~問5の答えを解答欄に記入せよ。ただし、水溶液の温度は25℃で一定とし、気体は理想気体として扱えるものとする。

(1) アンモニアを水に溶かすと、次のような平衡が成り立つ。



このような平衡を電離平衡といい、これを表す化学反応式を電離式という。このときの平衡定数 K とアンモニア分子、水分子、アンモニウムイオン、水酸化物イオンのそれぞれのモル濃度 $[\text{NH}_3]$, $[\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{NH}_4^+]$, $[\text{OH}^-]$ との関係を表すと、 $K[\text{H}_2\text{O}] = \boxed{\text{ア}}$ となる。水のモル濃度 $[\text{H}_2\text{O}]$ は、いずれの溶質の濃度よりも大きく、一定 (55.6 mol/l) とみなすことができる。よって $K[\text{H}_2\text{O}]$ は、 K_b と表すことができ、この K_b を塩基の電離定数という。

(2) 上述のように、水溶液における反応の平衡定数を反応物と生成物のモル濃度で表したとき、これを濃度平衡定数 K_c ともいう。これに対して反応物と生成物が気体の場合には、各成分の分圧を用いて平衡定数を表すことができる。これを圧平衡定数 K_p とよぶ。次の②で表される窒素、水素、およびアンモニア間の可逆反応について、平衡に対する圧力の効果を考えてみる。



ここで窒素、水素およびアンモニアの分圧をそれぞれ P_{N_2} , P_{H_2} , P_{NH_3} とすると、 $K_p = \boxed{\text{イ}}$ と表せる。②の反応が温度 T 、全圧 P の条件下で平衡に達したとき、窒素が x mol、水素が y mol、アンモニアが z mol 存在したとする。このとき P_{N_2} , P_{H_2} , P_{NH_3} は、 x , y , z , および P を用いて表すことができる。たとえば、窒素の分圧 P_{N_2} は $\boxed{\text{ウ}}$ と表すことができるので、 $K_p = \frac{z^2(x+y+z)^2}{xy^3P^2}$ となる。また、気体の状態方程式より、温度 T における窒素の分圧 P_{N_2} とモル濃度 $[\text{N}_2]$ (mol/l) の間には、 $P_{\text{N}_2} = [\text{N}_2]RT$ (R : 気体定数) が成り立つ。よって、②の反応の K_p と K_c との関係は、 $K_p = \boxed{\text{エ}}$ で表される。

(3) K_p を用いると、平衡におよぼす圧力の効果をうまく説明することができる。温度一定で全圧 P を増加させると、②の反応の K_p は一定なので、平衡は 方向へ移動する。また、②の合成反応は発熱反応なので、圧力一定で温度を上昇させると、平衡は左方向へ移動する。さらに、温度と圧力を一定にした条件で、生成したアンモニアを除くと、平衡は 方向へ移動する。このような平衡移動の向きを説明する原理を、フランスの化学者の名にちなんで の原理とよぶ。

問 1 文章中の ~ に適切な式を記入せよ。

問 2 電離式①において、ブレンステッド・ローリーの定義による酸と塩基をすべてあげ、化学式で答えよ。

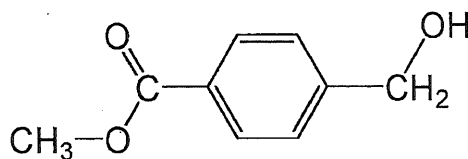
問 3 濃度 0.10 mol/l のアンモニア水の電離度を 1.2% とする。このアンモニア水の pH を求めよ。ただし、小数点以下第 2 位を四捨五入すること。

問 4 文章中の ~ にあてはまる最も適切な語句を記入せよ。

問 5 下線部(a)の反応の熱化学方程式を記入せよ。ただし、 $\text{N} \equiv \text{N}$ 、 $\text{H}-\text{H}$ 、および $\text{N}-\text{H}$ 原子間の結合エネルギーをそれぞれ 945 kJ/mol 、 436 kJ/mol 、 391 kJ/mol とする。

〔Ⅲ〕 次の文章を読み、問 1～問 5 の答えを解答欄に記入せよ。ただし、構造式は例にならって簡略化して記せ。

例：



炭素、水素、酸素からなる化合物 **A** および **B** は、同じ分子式で表されるエステル化合物である。化合物 **A** の分子量は、凝固点降下法を用いて 120 以下であることがわかった。化合物 **A** 34.8 mg を完全燃焼させたところ、水 32.4 mg と二酸化炭素 79.2 mg が生じた。化合物 **A** および **B** にそれぞれ希硫酸を加えて加水分解すると、化合物 **A** からは化合物 **C** と化合物 **D** が、化合物 **B** からは化合物 **E** と化合物 **F** が生成した。^(a)

化合物 **D** を濃硫酸の存在下で過マンガン酸カリウムと反応させると、揮発性の液体である化合物 **G** が得られた。化合物 **G** は、プロペン(プロピレン)とベンゼンから合成される化合物 **H** を原料としてフェノールを合成する際に同時に生成する化合物と一致した。

化合物 **B** 4.64 g に下線部(a)の反応を完全に行うと、化合物 **E** 2.40 g が生成した。化合物 **E** をアセチレンに付加して得られた化合物 **I** は、付加重合して高分子化合物を与えた。化合物 **F** に二クロム酸カリウムの希硫酸溶液を加えておだやかに温めると、化合物 **J** が生成した。化合物 **J** はフェーリング液を還元した。

問 1 化合物 **A** の組成式および分子式を答えよ。

問 2 化合物 **C** および **G** の構造式を記せ。

問 3 化合物 **F** の分子式を答えよ。この分子式をもつ化合物には、**F** に適さない化合物も含めて、いくつの構造異性体が存在するか。また光学異性体も含めるといくつの異性体が存在するか。それらの数を記入せよ。

問 4 化合物 I の名称を答えよ。

問 5 化合物 B の構造は、文章中に書かれた実験結果だけでは一つに特定することができない。実験結果に矛盾しない化合物 B の構造式を二つ記せ。

〔IV〕 次の文章を読み、問1～問5の答えを解答欄に記入せよ。

酵素は主としてタンパク質であり、生体内のさまざまな化学反応を緩やかな条件で効率よく進行させる である。一般に酵素などの は反応に必要な を低下させ、 を増大させるが、反応の を変えない。酵素はきわめて特異性が高く、一つの酵素は特定の反応に関与する。例えばカタラーゼと呼ばれる酵素は、過酸化水素2分子が反応して、酸素を発生する反応を する。^(a)

カタラーゼ 1.0 mg を蒸留水 100 ml に溶かし、溶液 A を作った。一方、過酸化水素水を蒸留水で希釈することによって、溶液 B を作った。この溶液 B をビーカーに 49.0 ml はかりとり、そこへ溶液 A を 1.00 ml 加え、酵素反応を開始した(溶液 C)。反応開始 2 分後から 2 分ごとに、反応溶液を 5.00 ml だけはかりとり、0.50 mol/l の硫酸溶液を 2.00 ml 加えた三角フラスコに滴下して酵素反応を停止させた。これらの溶液を 60 °C で数分間温めた後、それぞれの溶液に 5.0×10^{-2} mol/l の 過マンガン酸カリウム溶液を、ビュレットを用いて滴下した。 ^(b) 三角フラスコ内の溶液が赤紫色にわずかに着色したところで、溶液の滴下をやめ、ビュレットの液面の位置を記録した。図 1 に酵素反応の時間と着色までに必要とした過マンガン酸カリウム溶液の体積との関係を示す。

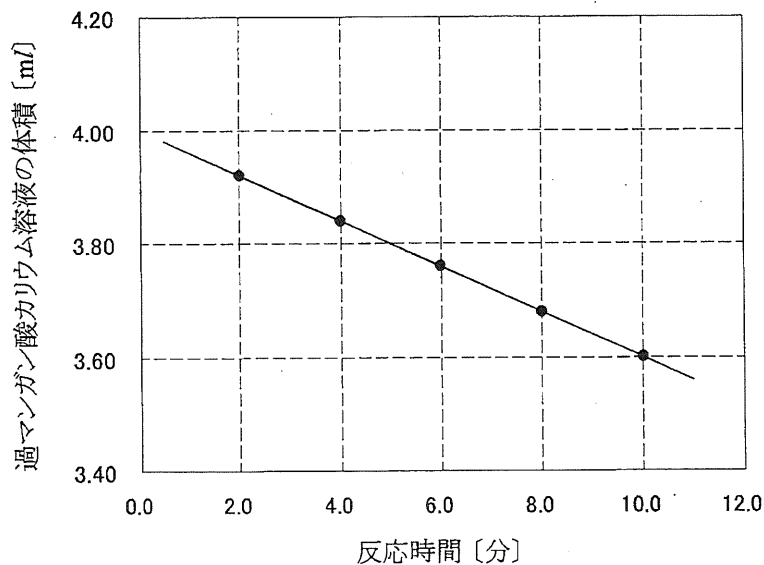


図 1 酵素反応の時間と滴下した過マンガン酸カリウム溶液の体積との関係

一方、溶液 B を別のビーカーに 49.0 ml はかりとり、溶液 A のかわりに蒸留水を 1.00 ml 加えた。このうちの 5.00 ml をはかりとり、0.50 mol/l の硫酸溶液を 2.00 ml 加えた三角フラスコに加えた。この溶液を 60 °C で数分間温めた後、 5.0×10^{-2} mol/l の過マンガン酸カリウム溶液で滴定したところ、4.00 ml の過マンガン酸カリウム溶液を必要とした。

問 1 文章中の ~ にあてはまる最も適切な語句を記入せよ。

問 2 下線部(a)の反応を化学反応式で答えよ。

問 3 下線部(b)の酸化還元反応において、過酸化水素 5.0 mol は過マンガン酸カリウム何 mol と反応するか、その物質量を答えよ。

問 4 溶液 A を加えた直後の過酸化水素濃度を答えよ。

問 5 溶液 C において、酵素反応で最初の 1 分間に生成した酸素は、27 °C、 1.01×10^5 Pa で何 ml か答えよ。計算の過程も記すこと。ただし、反応の前後で溶液の体積変化は起こらないものとし、酸素は理想気体とする。また、酸素の水への溶解は無視できるものとする。