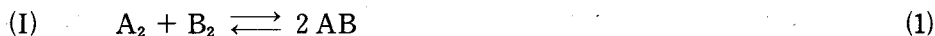


# 化 学

〔注意事項〕 必要があれば、以下の数値を使用せよ。

原子量 H = 1.0 C = 12.0 O = 16.0 Cu = 63.6

1 次の文章(I)および(II)を読み、問1から問4に答えよ。



のように、反応が右向きにも左向きにも進むことができる反応を  反応といい、右向きの反応を正反応、左向きの反応を  反応という。

反応では、最初に正反応の速さと  反応の速さが違っていても、時間が経つと両者の速さが等しくなり、反応に関係する物質の物質量が変化しない状態になる。このような状態を化学平衡の状態という。一定体積の容器内で、 反応が化学平衡の状態にあるとき、反応に関係する物質の濃度の間には、一定の関係式が成り立つ。式(1)の反応では、それぞれの物質の濃度を  $[A_2]$ 、 $[B_2]$ 、 $[AB]$  で表すと、 の法則より、次の関係式が得られる。

$$\frac{[AB]^2}{[A_2][B_2]} = K \quad (2)$$

ここで、定数  $K$  を平衡定数という。一定温度では平衡定数は一定の値をとり、温度が異なれば平衡定数は異なる値となる。

触媒を用いると反応速度は大きくなる。これは、触媒があると  エネルギーが小さくなるためである。正反応の  エネルギーが  $E_1$ 、 反応の  エネルギーが  $E_2$  であるとき、式(1)の正反応の反応熱  $Q$  を  $E_1$  と  $E_2$  を用いて表すと、 の関係がある。また、触媒がないときの反応熱  $Q$  と触媒があるときの反応熱  $Q'$  との間には、 の関係がある。

問1 空欄  から  に適切な語句または数式を入れよ。

問2 それぞれの物質の濃度が  $[A_2] = [B_2] = 0.30 \text{ mol/l}$ ,  $[AB] = 0.00 \text{ mol/l}$  の状態から式(1)の反応を開始させ、しばらく放置した。変化が停止した化学平衡の状態では、 $[A_2] = [B_2] = [AB] = 0.20 \text{ mol/l}$  であった。この結果から、式(1)の平衡定数  $K$  の値を、計算過程を示して有効数字2桁<sup>けた</sup>で答えよ。

問3 問2の平衡状態から別の温度に変えたところ、平衡定数が4.0倍になり、新しい化学平衡の状態に達した。このときの  $A_2$ ,  $B_2$ , および、 $AB$  の濃度は、それぞれいくらになるか、計算過程を示して有効数字2桁<sup>けた</sup>で答えよ。

(II) 物質の状態、構造、および変化について、多くの化学者が研究し、いろいろな法則や仮説を提案してきた。

問4 次の(1)~(3)の記述の内容と密接に関係する法則または仮説としてもっとも適切なものの名称を、下の選択肢①~⑨の中から、それぞれの記述ごとに二つずつ選べ。また、それらの法則や仮説をそれぞれ簡潔に説明せよ。

- (1) 気体の窒素と液体の水を密閉容器に入れ、温度を一定に保ったまま、容器の体積を変化させ、最初の状態と比べて、気体部分の体積を0.5倍に圧縮すると、気体の圧力および水に含まれる窒素の濃度はともに2倍になる。
- (2) 炭素が酸素と化合する反応において、炭素6gから一酸化炭素14gを生じるとき、消費される酸素の質量は8gである。これに対し、同じ質量の炭素6gから二酸化炭素22gが生じるときに消費される酸素の質量は、一酸化炭素が生じる場合の2倍の16gである。
- (3) 1molのヘリウムが27°Cで示す体積と、1molの窒素が-3°Cで示す体積の比は、同じ圧力において、10:9である。

選択肢

- |                        |           |           |
|------------------------|-----------|-----------|
| ① アボガドロの法則 (アボガドロの分子説) | ② 気体反応の法則 |           |
| ③ 質量保存の法則              | ④ シャルルの法則 | ⑤ 定比例の法則  |
| ⑥ ヘスの法則                | ⑦ ヘンリーの法則 | ⑧ 倍数比例の法則 |
| ⑨ ボイルの法則               |           |           |

2

次の文章(I)と(II)を読み、問1から問7に答えよ。

(I) 地殻に最も多量に含まれる元素は酸素であり、次いでケイ素、アルミニウム、鉄、カルシウムの順である。

酸素は酸化物やケイ酸塩として、ケイ素は二酸化ケイ素やケイ酸塩として、地殻に含まれている。二酸化ケイ素の結晶は原子どうしが共有結合で結合して、全体が巨大分子からなる結晶であり、共有結合の結晶と呼ばれている。

アルミニウムは酸素と結びつきやすく、この性質を利用して、アルミニウムの粉末を鉄などの酸化物と混ぜて点火すると、酸化物が還元され、金属が遊離する。この方法はテルミット法と呼ばれている。鉄は、コバルトやクロムなどと同様に、酸化数の異なる化合物を形成する。黒色で磁性をもつ四酸化三鉄を高温で水と反応させると水素を発生し、赤褐色の粉末に変化する。

カルシウムはストロンチウム、バリウムなどと共に、アルカリ土類金属とよばれる。炭酸カルシウムはセメントの原料であり、強熱すると分解して、二酸化炭素を発生し、酸化物となる。この酸化物は水と反応して強いアルカリ性の溶液となる。この溶液に二酸化炭素を吹き込むと、白濁が生じ、さらに、二酸化炭素を過剰に通じると、沈殿は溶解する。

問1 ケイ素原子がもつ価電子の数を示せ。また、二酸化ケイ素以外で、共有結合の結晶を形成する物質を二つあげよ。

問2 下線部(a), (b), (c)の反応を、それぞれ化学反応式で示せ。

問3 酸化鉄(III)とアルミニウムのテルミット法における反応を化学反応式で示せ。

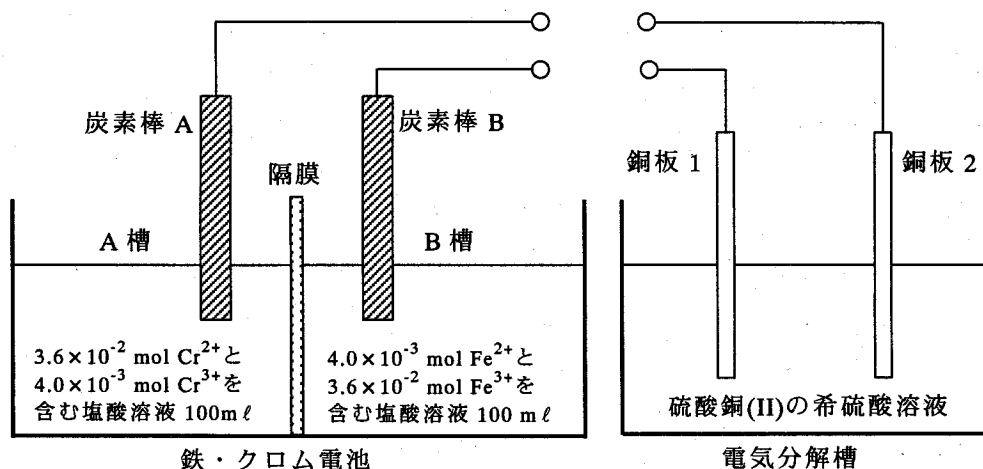
(II) 充電と放電が可能で、繰り返し使える電池は、二次電池と呼ばれ、鉛蓄電池やニッケル・カドミウム電池などが知られている。ここでは、塩酸溶液中での、 $\text{Cr}^{2+}$  と  $\text{Cr}^{3+}$  の間の酸化還元反応と、 $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の間の酸化還元反応を利用した二次電池である鉄・クロム電池について考えてみよう。

製作した鉄・クロム電池は下図の左に示したように、A 槽に  $3.6 \times 10^{-2} \text{ mol}$  の  $\text{Cr}^{2+}$  と  $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$  の  $\text{Cr}^{3+}$  を含む塩酸溶液 100 ml が、B 槽に  $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$  の  $\text{Fe}^{2+}$  と  $3.6 \times 10^{-2} \text{ mol}$  の  $\text{Fe}^{3+}$  を含む塩酸溶液 100 ml が、入っている。また、電極として炭素棒 A と B が、それぞれ溶液に浸されており、起電力は約 1.0 V である。この電池を用いて、以下の実験を行った。

なお、A 槽と B 槽の溶液は、それぞれ十分にかき混ぜられているものとし、両槽中の金属イオンは電池の隔膜を通過できないものとする。

〔実験 1〕 炭素棒 A と B の間に豆電球を接続して、しばらく点灯させたところ、A 槽の  $\text{Cr}^{2+}$  の量は  $3.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ 、B 槽の  $\text{Fe}^{2+}$  の量は  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$  となった。その後、鉄・クロム電池を充電して、電池を下線部(d)の状態に戻した。

〔実験 2〕 次に、下図の右に示した、硫酸銅(II)の希硫酸溶液に浸した銅板 1 と 2 からなる電気分解槽を用意した。炭素棒 A と B をそれぞれ銅板 2 と 1 に接続し、鉄・クロム電池を電源として、電気分解を行った。その結果、銅板 1 と 2 の質量変化の大きさは共に 0.795 g であった。



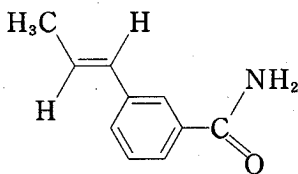
問4 実験1の結果を参考として、豆電球を点灯させた際のA槽とB槽で起こった反応を、それぞれ、電子 $e^-$ を含むイオン反応式で示せ。また、この電池の正極は、炭素棒AとBのいずれであるか、その記号と共に、その理由を簡潔に記せ。

問5 実験1で、誤って長い時間、充電を行った場合、気体が発生する。A槽とB槽で予想される反応を、それぞれ、電子 $e^-$ を含むイオン反応式で示せ。

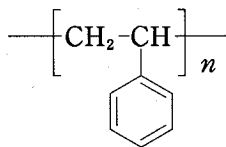
問6 実験2が終了した際の、鉄・クロム電池のA槽における $Cr^{2+}$ の物質質量とB槽における $Fe^{2+}$ の物質質量を、それぞれ求めよ。ただし、鉄・クロム電池の電流は、銅の質量の変化のみに消費されたものとする。また、計算結果は有効数字2桁<sup>けた</sup>で示し、計算過程も示せ。

問7 実験2において、電圧を約0.3Vに調節して電気分解を行うと、一方の銅板に不純物が含まれている場合、他方の銅板に純度の高い銅を析出させることができる。この方法は電解精錬に利用できる。いま、一方の銅板に不純物として銀と鉄が含まれている場合、電解精錬によって他方の銅板に高純度銅が析出する理由を60字以内で記せ。

3 次の文章を読み、問1から問8に答えよ。構造式は下記(1)の例にならって書け。また高分子化合物の構造式は、繰り返し単位がわかるように下記(2)の例にならって書け。



(1)



(2)

アルケンの二重結合は反応性に富み、塩化水素、塩素などと反応する。最も簡単なアルケン<sup>(a)</sup>はエチレンである。エチレンに塩化水素が反応するとクロロエタンが、塩素が反応すれば1,2-ジクロロエタンが得られる。このような反応を  反応という。また適当な触媒が存在すると、水や水素もエチレンと反応する。一方、塩化パラジウムと塩化銅(II)を触媒として、エチレンを酸素で酸化すると  が得られる。分子中に二重結合を2個もつ不飽和炭化水素の例としてはイソプレンがある。イソプレンは合成ゴムの原料に使われる。

アルキン<sup>(a)</sup>は分子中に三重結合をもつ不飽和炭化水素で、最も簡単なアルキンはアセチレンである。アセチレンは炭化カルシウムに水を作用させると発生する。また適当な触媒<sup>(b)</sup>の存在下、シアン化水素や水とも  反応する。

問1 空欄  ,  にあてはまる適切な語句を入れよ。

問2 エチレンを出発原料とし、必要に応じて過マンガン酸カリウム、リン酸、硫酸、および水を用い、数段階の反応を行って酢酸エチルを合成したい。この合成経路を、用いた試薬とともに示せ。

問3 イソプレンの構造式を書け。

- 問4 ゴムノキから得られる生ゴムの主成分はポリイソプレンである。このポリイソプレンの構造式を書け。
- 問5 下線部(a)の方法で、アセチレンを発生させる反応を化学反応式で示せ。
- 問6 下線部(b)の、アセチレンとシアン化水素との反応生成物の構造式と名称を書け。
- 問7 下線部(b)の、アセチレンと水の反応は、途中で生成する不安定な化合物を経て二段階で進行する。この一連の反応を化学反応式で書け。
- 問8 不斉炭素原子をもたないアルケン（分子式  $C_7H_{14}$ ）を水素化したところ、不斉炭素原子をもつアルカンが生成した。元のアルケンのうち、幾何異性体をもたないアルケンの可能な構造式のうちの一つを書け。