化　　学

〔注意事項〕 計算のために必要な場合には，以下の数値を用いること。

ただし解答はことわりのない限り有効数字2桁(けた)で示せ。

原子量　H＝1.0　C＝12.0　O＝16.0

アボガドロ定数　$N_A = 6.0 \times 10^{23}$/mol

標準状態(0℃，1 atm)における1 molの気体の体積　22.4 l

1 次の文章を読み，問1から問4に答えよ。すべての気体は理想気体とする。

図1に示すように，断熱容器(熱の出入りのないように作られた容器)内の水の温度は冷却装置によって25℃に保たれている。断熱容器内部で発生した熱量は，冷却水の温度を一定に保つために取り去った熱量を正確に計測することのできる熱量測定器によって測定できるものとする。断熱容器内に，ゴム栓，コックAをもつ滴下ロートおよびガラス管Bをそなえた丸底フラスコを設置する。この丸底フラスコに3.4%過酸化水素水1 l を入れ，10分後にAのコックを開いて塩化鉄(Ⅲ)水溶液を少量加えてからコックを閉じて良くかくはんした。反応によって発生した熱量を1分間ごとに計測した値を図2に示す。発生する気体は酸素のみであり，気体によって熱が持ち去られることはないものとする。また反応溶液の体積にも変化はないと仮定する。

問1　過酸化水素1 molが反応すると98 kJの熱が発生する。この反応の熱化学方程式を物質の状態も含めて記せ。

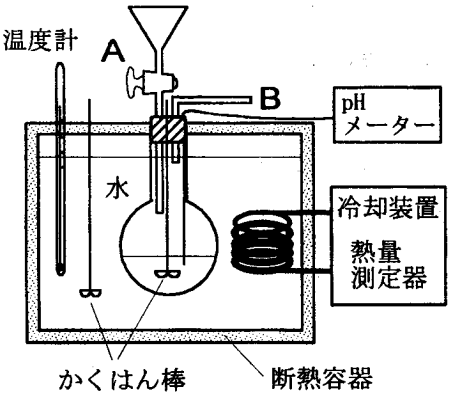


図1

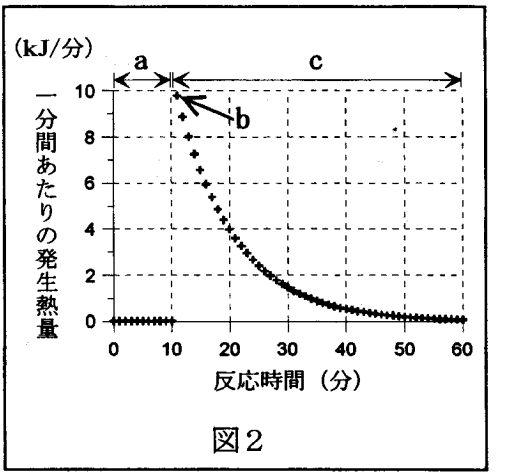


図2

問 2　塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加える前の 10 分間にも過酸化水素は反応し，微量の熱が発生していた(図 2 の区間 a)。この値は精密な熱量測定から平均して 4.9×10^{-3} J/分と求められた。10 分間に反応した過酸化水素の分子数を求めよ。計算の過程も記せ。

問 3　塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えてから最初の 1 分間に 9.8 kJ の熱が発生し(図 2 の点 b)，そのあと熱発生量は次第に減少した(図 2 の区間 c)。

(1)　塩化鉄(Ⅲ)を加えてから最初の 1 分間に発生した酸素の量を，標準状態(0 ℃，1 atm)の体積(l)で表せ。計算の過程も記せ。

(2)　上の値から最初の 1 分間の過酸化水素の分解反応の速度(平均の速さ)を求めよ。計算の過程も記せ。

(3)　(ア)　反応時間 20 分(塩化鉄(Ⅲ)水溶液を添加して 10 分後)における，熱発生量の値を図 2 から読み取って，そのときの過酸化水素の分解反応の速度を計算せよ。計算の過程も記せ。

(イ)　反応速度が時間とともに減衰する理由について，反応の速度と反応物質の関係を含めて 30 字以内で述べよ。

問 4　全く同じ実験条件で，塩化鉄(Ⅲ)水溶液の代わりに無色の臭化ナトリウム水溶液を加えたところ，フラスコ内の溶液の色は赤褐色に一旦変化したのち，酸素のみが気体として急激に発生し，5分後再び無色に戻った。

(1)　この現象を説明する以下の文章の空欄に適当な語句を入れよ。

この反応の初期には臭化物イオンが過酸化水素により［ A ］されて［ B ］に変わったために，反応溶液は赤褐色に変色したものと考えられる。このとき溶液の水素イオン濃度は低下し，反応がさらに進むと，生成した［ B ］は過酸化水素と反応して［ C ］され，再び臭化物イオンに戻り，溶液の水素イオン濃度も元に戻る。

(2)　この反応において，臭化ナトリウムの濃度は反応の前後で変わらない。反応が停止するまでに発生した総熱量は，塩化鉄(Ⅲ)を用いた場合と比較してどう変わるか。その理由とともに50字以内で述べよ。

2 次の文章を読み，問1から問7に答えよ。

周期表中の16族に属する酸素，硫黄は非金属元素として位置づけられ，原子は6個の［ア］をもっている。両元素の単体には［イ］が存在し，酸素では分子状の酸素とオゾンが，硫黄では結晶性の［ウ］や結晶性の［エ］がこれにあたる。また，この族の元素の水素化合物(H_2O，H_2S，H_2Se，H_2Te)の中では水の性質が特異的で，水以外では分子量の増加とともに沸点や融点が［オ］なるが，水の沸点や融点はその傾向から予想されるよりもずっと［カ］。

硫黄の水素化合物である硫化水素(H_2S)は水に溶けて，水溶液中では次のように2段階に電離する。

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^- \quad (1)$$

$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-} \quad (2)$$

(1)，(2)式の電離定数 K_1，K_2 は，それぞれ

$$K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]}, \quad K_2 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]}$$

と与えられる(式中，たとえば$[H^+]$ は水素イオンのモル濃度を表す)。これらより，(a)(3)式の電離定数 K が求まる。

$$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-} \quad (3)$$

生成した硫化物イオン(S^{2-}) と金属イオンが反応して，難溶性の硫化物沈殿を生じる場合がある。このとき，硫化物沈殿が溶解平衡の状態にあれば，その水溶液中に溶けている金属イオンの濃度と硫化物イオンの濃度の積が一定となる。銅(Ⅱ)イオンを含む“水溶液 **X**”($[Cu^{2+}] = 1.0 \times 10^{-4}$ mol/l)と，マンガン(Ⅱ)イオンを含む“水溶液 **Y**”($[Mn^{2+}] = 1.0 \times 10^{-4}$ mol/l)にそれぞれ硫化水素ガスを通じると，(b)水溶液の pH を適当な同じ値に設定しておけば，片方の水溶液にのみ沈殿が生じる。また，(c)沈殿の生じなかった水溶液の pH を調節すれば，この溶液中にも沈殿が生じるようになる。

(d)硫化水素は単体のヨウ素と反応して硫黄を遊離する。この反応を利用すると，水溶液中に溶けている硫化水素を定量することができる。今，純水に硫化水素ガスを通じて調製した“水溶液 **Z**”(100 ml)に，ヨウ素を含む水溶液

($[I_2]=0.10\ \mathrm{mol}/l$) 10 m$l$ を加えた。添加したヨウ素の量が過剰であったため，溶液中に残っているヨウ素を次の反応に基づき求めることとした。

$$\boxed{\text{キ}}\ I_2 + \boxed{\text{ク}}\ Na_2S_2O_3 \longrightarrow \boxed{\text{ケ}}\ NaI + \boxed{\text{コ}}\ Na_2S_4O_6 \quad (4)$$

(e)この反応により消費されたチオ硫酸ナトリウム($Na_2S_2O_3$)の量を知ることによって，“水溶液 **Z**”中の硫化水素の濃度を求めることができる。

問 1　文章中の空欄 [ア] から [カ] に適当な語句を，また空欄 [キ] から [コ] に適当な整数を入れよ。

問 2　(1)，(2)式の電離定数 K_1，K_2 をそれぞれ $9.6\times10^{-8}\mathrm{mol}/l$，$1.0\times10^{-14}\mathrm{mol}/l$ とすると，下線部(a)の電離定数 K はいくらか。単位とともに記せ。

問 3　0.10 mol/l の塩酸水溶液に硫化水素ガスを通じて飽和させた場合，硫化物イオンのモル濃度はいくらか。ただし，硫化水素の飽和濃度は 0.10 mol/l とする。

問 4　下線部(b)において，“水溶液 **X**”および“水溶液 **Y**”の pH が 1.0 であるとき(塩酸酸性)，硫化水素ガスを飽和させることにより沈殿が生じるのはどちらの水溶液か。その根拠となる計算過程も含めて答えよ。ただし，硫化銅(Ⅱ)沈殿が溶解平衡にあるときの水溶液中の銅(Ⅱ)イオン濃度と硫化物イオン濃度の積は $6.0\times10^{-36}\mathrm{mol}^2/l^2$，硫化マンガン(Ⅱ)沈殿の場合のマンガン(Ⅱ)イオン濃度と硫化物イオン濃度の積は $3.0\times10^{-13}\mathrm{mol}^2/l^2$ とする。

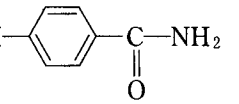
問 5　下線部(c)において，沈殿が生じなかった水溶液を弱アルカリ性にしたところ，硫化物沈殿が生じた。水溶液を弱アルカリ性にすることで，なぜ沈殿が生じるのか。50 字以内で説明せよ。

問 6　下線部(d)の反応を化学反応式で示せ。

問 7　下線部(e)において，過剰のヨウ素を反応式(4)にしたがって完全に反応させるためには 0.20 mol/l のチオ硫酸ナトリウム($Na_2S_2O_3$) 水溶液 5.0 ml を要した。“水溶液 **Z**”中の硫化水素のモル濃度はいくらか。計算過程も示せ。

3 次の実験に関する文章(実験1から6)を読み，問1から問7に答えよ。構造式は下記の例にならって書け。

(例)



実験1　分子中に2つのエステル結合を持ち，分子式が $C_{15}H_{20}O_4$ である有機化合物**A**に水酸化ナトリウム水溶液を加えて完全にけん化した。得られた反応液にエーテルを加えて振り混ぜた後，エーテル層Ⅰと水層Ⅰとを分離した。エーテル層Ⅰのエーテルを蒸発させたところ，化合物**B**が得られた。次に，水層Ⅰに二酸化炭素を吹き込み，さらにエーテルを加えて振り混ぜた後，エーテル層Ⅱと水層Ⅱとを分離した。エーテル層Ⅱのエーテルを蒸発させたところ，分子式 C_7H_8O を持つ化合物**C**が得られた。水層Ⅱに塩酸を加えて，二価カルボン酸である化合物**D**を含む水溶液を得た。化合物**B**の元素分析を行なって，構成元素の質量百分率を算出したところ，炭素70.6%，水素13.7%，酸素15.7%であった。

実験2　化合物**B**に水酸化ナトリウム水溶液とヨウ素を加えて温めたところ，特有なにおいを持つ黄色結晶が析出した。

実験3　実験2で得た反応液の黄色結晶をろ過で除き，ろ液を濃縮したところ，不斉炭素原子を持つカルボン酸**E**のナトリウム塩が得られた。

実験4　化合物**C**に塩化鉄(Ⅲ)の水溶液を加えたところ，特有の呈色反応を示した。

実験5　化合物**C**の水溶液に臭素水を加えると，**C**の水素原子2個が臭素原子2個と置き換わった，対称な分子構造を持つ化合物**F**が生成した。

実験6　水層Ⅱから分離・精製した化合物**D**に，エタノールと少量の濃硫酸を加えて加熱したところ，分子式 $C_6H_{10}O_4$ の化合物**G**が生成した。

問 1　実験 1 に基づいて，化合物**B**の分子式を求めよ。計算過程も示せ。

問 2　実験 1 と実験 2 に基づいて，化合物**B**の構造として可能な構造異性体の構造式をすべて書け。また，実験 2 の反応の名称と析出した結晶性化合物の分子式を書け。

問 3　実験 3 に基づいて，問 2 で答えた構造式のうち**B**の構造として適切なものを構造式で示せ。また，化合物**E**の構造式を書け。

問 4　実験 1 と実験 4 に基づいて，化合物**C**の構造として可能な構造式をすべて書け。

問 5　実験 5 に基づいて，問 4 で答えた構造式のうち**C**の構造として適切なものを構造式で示せ。また，化合物**F**の構造式を書け。

問 6　化合物**D**および**G**の構造式を書け。また，化合物**D**から**G**への変化を化学反応式で示せ。

問 7　化合物**A**の構造式を書け。