

化 学

問題 I～IVについて解答せよ。なお、計算に必要なならば、次の数値を用いよ。

原子量：H = 1.0, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0, Cu = 63.5, Fe = 56.0,

気体定数 $R = 8.20 \times 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{atm}/(\text{K} \cdot \text{mol})$, $0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$,

アボガドロ定数 $N_A = 6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$,

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

I 次の文章を読み、問1～問8に答えよ。

硝酸は、医薬品、火薬、染料などの原料に用いられる重要な化学物質の一つである。硝酸は、工業的には次のようにしてつくられる。まず、アンモニアと空気の混合物を高温の白金網に触れさせて一酸化窒素をつくる。(a)次に、この一酸化窒素を空気中の酸素と反応させて二酸化窒素にしたのち、水に吸収させると硝酸が得られる。硝酸は強い酸であるとともに強い酸化剤であるので、銅片などを酸化して溶かす。(b)たとえば、希硝酸は金属銅と反応して無色の気体と硝酸銅を生じる。(c)

硝酸銅の水溶液にアンモニア水を加えていくと、青白色の沈殿が生じる。(d)アンモニア水をさらに加えていくと、この沈殿は溶解して水溶液は深青色になる。(e)

硝酸銅水溶液を電気分解すると金属銅が得られる。この場合、銅は陰極に析出し、陽極では酸素が発生する。(f)

問 1 (ア)硝酸、(イ)アンモニア、(ウ)一酸化窒素、(エ)二酸化窒素に含まれる窒素の酸化数をそれぞれ示せ。

問 2 下線部(a)の反応を化学反応式で示せ。

問 3 下線部(a)の白金網は、触媒として用いられている。触媒を用いると反応が速くなる理由を25字以内で述べよ。

問 4 下線部(b)で、鉄片は濃硝酸に入れても溶けない。その理由を20字以内で述べよ。

問 5 下線部 (c) の反応を化学反応式で示せ。

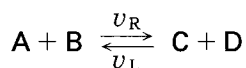
問 6 下線部 (d) の物質を化学式で示せ。

問 7 下線部 (e) の反応では、錯イオンが生成する。そのイオンの形を図示せよ。

問 8 下線部 (f) で、陰極に銅が 6.35 g 析出するとき、陽極で発生する酸素の体積は 27 °C, 1 atm では何 l か。有効数字 3 桁で求めよ。

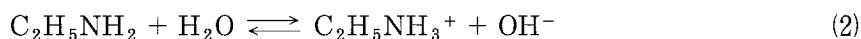
II 次の文章を読み、問1～問8に答えよ。

化学反応の速さは反応に関与する物質の濃度に依存し、この関係を反応速度式で表したときの比例定数を速度定数という。次に示す可逆反応の正反応の速さを v_R 、速度定数を k_R とし、逆反応のそれらをそれぞれ v_L 、 k_L とする。



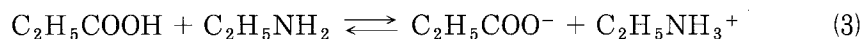
反応の速さは時間とともに変化するが、 v_R と v_L が等しくなったときに平衡に達する。このときの平衡定数を K とすると、 K は k_R と k_L を用いて表される。また、 $pK = \log(1/K) = -\log K$ と定義すると、 $pK = 0$ を境にして $pK < 0$ であれば平衡が に片寄っていることを示す。

プロピオン酸やエチルアミンは水溶液中で電離し、それぞれ式(1)および式(2)で表される平衡状態になる。両反応とも水分子が関与しているが、水分子は式(1)では として作用し、式(2)では として作用している。



式(1)と式(2)における平衡定数をそれぞれ K_1 および K_2 とする。 K_1 と K_2 は、一定の温度ではそれぞれ定まった値であり、一定量の溶質を用いたときの溶液のpHを測定することにより求めることができる。また、水の濃度が一定と見なせる条件下では、水の濃度と の積も物質ごとに定まった値となり、この値を電離定数という。

プロピオン酸およびエチルアミンを含む水溶液中では式(3)の反応が起こり、平衡状態になる。



この反応の平衡定数 K_3 は、プロピオン酸の電離定数 K_a 、エチルアミンの電離定数 K_b および水のイオン積 K_w を用いて表されるので、 K_a と K_b の値より式 (3) の平衡の片寄りを推測できる。

問 1 文中の ア から エ に適切な語句を記入せよ。

問 2 下線部 (a) の正反応の速さ v_R を式で表せ。

問 3 下線部 (b) の関係を式で表せ。

問 4 下線部 (c) で、プロピオン酸 0.010 mol を含む水溶液 100 ml の pH を測定したところ 3.0 であった。このときの pK_1 の値を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、水の濃度は 56 mol/l とし、計算に必要なならば $\log 56 = 1.7$ を用いよ。

問 5 下線部 (d) の条件が成り立つのはどのようなときか、20 字以内で述べよ。

問 6 下線部 (e) の関係を式で表せ。

問 7 下線部 (f) において、 25°C では、 $\log K_a = -5.0$ および $\log K_b = -3.3$ である。このときの

(1) pK_3 の値を有効数字 2 桁で求めよ。

(2) pK_3 の値から平衡がどちら側に片寄っているかを示せ。

問 8 問 7 の結果から、代表的なアミノ酸の一つであるアラニン ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$) は水溶液中ではどのような構造で存在すると考えられるか。その構造式を示せ。

Ⅲ 次の文章を読み、問1～問5に答えよ。

二重結合や三重結合を含む不飽和炭化水素は反応性に富むので、さまざまな化合物に導くことができる。たとえば、分子式 C_4H_8 で表されるアルケン類^(a)は白金触媒の存在下、水素と反応して飽和炭化水素になる。また、もっとも単純なアルキンであるアセチレンは触媒の硫酸水銀(Ⅱ)存在下、水と反応して化合物Aになるが、Aは不安定であるため、すぐに異性体のアセトアルデヒドになる。アセトアルデヒドは還元性を示す化合物であり、還元剤として作用するときにはアセトアルデヒドは化合物Bになる。逆に、還元剤の作用を受けると、化合物Cになる。Cは単体のナトリウムと反応して水素を発生する。BとCを縮合させると果実のような芳香をもつ化合物Dが生成する。^(b)

問1 下線部(a)のアルケン類はいくつあるか、異性体の数を記せ。

問2 問1の異性体のうち、水素と反応したとき同じ構造の飽和炭化水素になるアルケンをすべて構造式で示せ。

問3 化合物Aの構造式を示せ。

問4 アルデヒドの還元性を調べるために用いられる反応の一つに銀鏡反応がある。銀鏡反応に必要な試薬の名称を記せ。

問5 下線部(b)の反応を化学反応式で示せ。

IV 次の文章を読み、問1～問4に答えよ。

ベンゼンの水素原子1個がヒドロキシル基に置き換わった化合物をフェノールという。フェノールのヒドロキシル基の水素原子は、アルコールの水素原子と異なり電離しやすく、フェノールを水に溶かすと、その水溶液は弱い酸性を示す。したがって、フェノールを水酸化ナトリウム水溶液に加えると、塩Aになって溶ける。

(a) Aの水溶液に二酸化炭素を通じるとフェノールが遊離する。しかし、Aと二酸化炭素を加圧下で加熱すると、塩Bが生成する。Bに希硫酸を作用させると水に溶けにくい化合物Cが得られる。

フェノールは置換反応を受けやすい。たとえば、フェノールを濃硫酸と濃硝酸の混酸によりニトロ化すると爆発性のあるピクリン酸が生成する。また、フェノールを触媒の存在下、ホルムアルデヒドと縮合重合させ、さらに硬化剤などを加えて加熱、成形すると、網目構造をもつフェノール樹脂ができる。
(b)

問1 塩A、塩B、および化合物Cの構造式を示せ。

問2 下線部(a)の反応を化学反応式で示せ。

問3 下線部(a)で、フェノールが遊離する理由を20字以内で述べよ。

問4 下線部(b)で、網目構造が形成されるのはなぜか。その理由を30字以内で述べよ。