

化 学

問題Ⅰ～Ⅲ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, Fe = 55.8

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 $N_A = 6.00 \times 10^{23}/\text{mol}$, 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11に答えよ。

よく磨いた鉄くぎ数本をビーカーに入れ、希硫酸 25 ml を加え、ゆるやかに加熱したところ、^(ア) 気体 を発生させながら鉄くぎは溶け、水溶液は淡緑色になった。十分反応させた後、上澄み液を少量とり、濃縮すると、^(イ) 淡緑色の結晶 が得られた。この結晶を空気中に放置すると、粉末状になった。^(ウ) 残りの上澄み液を別のビーカーに移し、蒸留水で2倍に薄めた。この水溶液を3本の試験管A、B、Cに約5 ml ずつとり、それぞれの試験管に次の操作を行った。

試験管A 水酸化ナトリウム水溶液を少量加える。

試験管B ヘキサシアノ鉄(Ⅱ)酸カリウム水溶液を少量加える。

試験管C ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸カリウム水溶液を少量加える。

残りの水溶液に3%過酸化水素水を約10 ml 加えると、溶液は変色した。^(オ) この溶液を2本の試験管D、Eに約5 ml ずつとり、それぞれの試験管に次の操作を行った。

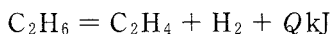
試験管D アンモニア水を少量加える。

試験管E チオシアン酸カリウム水溶液を少量加える。

- 問 1 下線部 (ア) の希硫酸は、濃硫酸と蒸留水を混合することにより調製する。この操作で注意すべきことを 20 字以内で述べよ。
- 問 2 下線部 (イ) の気体の名称を示せ。
- 問 3 下線部 (ウ) の結晶は何か。その化合物の化学式を示せ。
- 問 4 下線部 (エ) の現象を何と呼ぶか。名称を示せ。
- 問 5 試験管 A で用いる水酸化ナトリウムの白色固体は、空气中に放置すると水蒸気を吸収して溶解する。この現象を何と呼ぶか。名称を示せ。
- 問 6 試験管 A では緑白色の物質が沈殿した。
- (i) この物質を化学式で示せ。
- (ii) この物質を空气中に放置したときに起こる反応を化学反応式で示せ。
- 問 7 試験管 B で用いるヘキサシアノ鉄(II)酸イオンの立体構造を図示せよ。
- 問 8 下線部 (オ) の反応を化学反応式で示せ。
- 問 9 試験管 D で用いるアンモニア水の濃度は 1.00 mol/l である。
- (i) このアンモニア水の電離度を有効数字 3 桁で求めよ。
- (ii) このアンモニア水の pH を有効数字 3 桁で求めよ。
- ただし、電離定数は $1.74 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ であり、また、 $\sqrt{17.4} = 4.17$ 、 $\log 4.17 = 0.620$ とする。
- 問 10 試験管 E で用いるチオシアン酸カリウムの化学式を示せ。
- 問 11 試験管 B, C, D, E のうち、それぞれの操作により沈殿が生じるものをすべて試験管の記号で示せ。

II 次の文章を読み、問1～問7に答えよ。

エタンは約800℃で、エチレンと水素に分解する。このエタンの熱分解反応は可逆であり、熱化学方程式は次式で表わされる。



この反応が平衡状態にあるとき、反応混合物中の気体のモル濃度(mol/l)を、それぞれ $[\text{C}_2\text{H}_6]$ 、 $[\text{C}_2\text{H}_4]$ 、 $[\text{H}_2]$ とすれば、濃度平衡定数 K_c は、

$$K_c = \boxed{\text{ア}}$$

で与えられる。一方、反応混合物中の気体の分圧(atm)を、それぞれ $p_{\text{C}_2\text{H}_6}$ 、 $p_{\text{C}_2\text{H}_4}$ 、 p_{H_2} とすれば、分圧で表わした平衡定数 K_p は、

$$K_p = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_4} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{C}_2\text{H}_6}}$$

で与えられる。これを圧平衡定数と呼ぶ。各気体を理想気体とみなし、温度(K)を T 、気体定数($l \cdot \text{atm}/(\text{K} \cdot \text{mol})$)を R とすれば、 K_c と K_p の間には、

$$K_c = \boxed{\text{イ}} K_p$$

の関係がある。気相反応を考える場合には、圧平衡定数を用いることが多い。

容積一定の反応容器にエタンを1.0 mol入れ、温度を690℃に保ったところ、全圧は1.0 atmであった。この容器に細かく粉碎した固体触媒を加えて反応を開始させ、同じ温度で平衡に達するまで反応させた。このとき、熱分解したエタンの物質量を a molとし、平衡に達したときの全圧を P atmとする。加えた触媒の体積を無視すると、 a と P の間には、

$$P = \boxed{\text{ウ}}$$

の関係が成り立つ。この関係式を用いると、 K_p を a だけの式で表わすことができる。

$$K_p = \boxed{\text{エ}} \text{ atm}$$

690℃では、 $K_p = \frac{1}{6} \text{ atm}$ である。したがって、 a および P の値を有効数字2桁で求めると、

$$a = \boxed{\text{オ}}, P = \boxed{\text{カ}}$$

となる。

問 1 エタンの熱分解反応の熱化学方程式における Q の値を求めよ。ただし、エタンおよびエチレンの生成熱は、それぞれ 84.0 および -52.0 kJ/mol とする。

問 2 エタンが生成する反応 $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ の活性化エネルギーを求めよ。ただし、エタンの分解反応の活性化エネルギーは 310 kJ/mol であり、両反応の活性化状態は同じであるとする。

問 3 空欄

ア

 と

イ

 に適当な式を入れよ。

問 4 空欄

ウ

 と

エ

 に入る適当な式を、 a だけを用いて表わせ。

問 5 空欄

オ

 と

カ

 に適当な数値を入れよ。

問 6 固体触媒を細かく粉砕して加える理由を 40 字以内で述べよ。

問 7 エタンの熱分解反応が平衡状態にあるとき、下記の (A) ~ (E) の条件を与えると、エタンの分解量はどのように変化するか。選択肢群 1 ~ 3 から選び、数字で示せ。

(A) 触媒の量を増やす

(B) 反応混合物を激しくかき混ぜる

(C) 温度を上げる

(D) 生成した水素の一部を除く

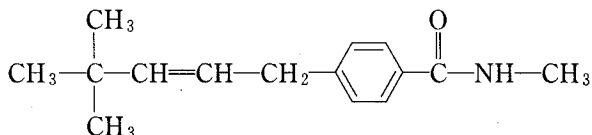
(E) 圧力を高くする

[選択肢群] 1 増える 2 減る 3 変わらない

Ⅲ 次の文章を読み、問1～問8に答えよ。

なお、構造式は記入例にならって示せ。

構造式の記入例



ミツバチの巣の構成成分のひとつとして知られている化合物Aは、炭素、水素、酸素から成り、元素分析値は重量百分率で炭素81.0%、水素6.3%であり、分子量は252である。化合物Aについて、次のような実験を行った。

化合物Aを水酸化カリウム水溶液で加水分解し、反応混合物にジエチルエーテルを加えて分離操作を行い、エーテル層と水層に分けた。^(ア)エーテル層を濃縮したところ、化合物Bが得られた。一方、水層に希塩酸を加えてアルカリ性から酸性にしたところ、化合物Cが析出した。^(イ)

化合物Bは分子式 $C_8H_{10}O$ で表される芳香族化合物である。化合物Bをニクロム酸カリウムの硫酸酸性溶液を用いて酸化すると、化合物Dが得られた。化合物BとDは、ともにヨードホルム反応を示した。

化合物Cも芳香族化合物である。化合物Cのクロロホルム溶液に臭素溶液を加えると臭素の色が消えたことから、化合物Cは炭素-炭素間の二重結合をもつことがわかる。炭素-炭素間の二重結合は過マンガン酸カリウムで酸化すると開裂し、カルボニル化合物を生成することが知られている。そこで、化合物Cについてこの反応を行うと安息香酸が得られた。

問1 化合物Aの分子式を示せ。

問2 (i) 下線部(ア)の分離操作の名称を示せ。

(ii) この分離操作で用いる最も適切なガラス器具の名称を示せ。

(iii) この分離操作で、エーテル層は上層か下層のどちら側になるか示せ。

問3 (i) 化合物Bの構造式を示せ。ただし、立体異性体の区別はしなくてよい。

(ii) 化合物Bに存在する立体異性体の名称を示せ。

問 4 化合物Dの構造式を示せ。

問 5 (i) 化合物Cの構造式を示せ。ただし、立体異性体の区別はしなくてよい。

(ii) 化合物Cに存在する立体異性体の名称を示せ。

問 6 下線部 (イ) で、化合物Cがアルカリ性水溶液に溶解する理由を 30 字以内で述べよ。

問 7 化合物Aの構造式を示せ。ただし、立体異性体の区別はしなくてよい。

問 8 化合物Aには最大何通りの立体異性体が考えられるか。その数を示せ。