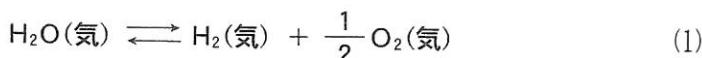


化 学

(解答番号 1 ~ 50)

I 水の分解と生成に関する文章[1]および[2]を読み、空欄 1 ~ 17 にあてはまる最も適切なものを、それぞれの解答群から一つ選び、解答欄にマークせよ。ただし、同じものを繰り返し選んでもよい。また、ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ とし、必要ならば、 $2^{\frac{1}{3}} = 1.26$ 、J(ジュール) = C(クロン) × V(ボルト)の関係を用いよ。

[1] 真空にした一定体積の容器中に少量の水を入れたのちに、密閉したまま加熱して 730°C に保ったところ、すべての水は気体となり、(1)式で表される平衡状態に達した。このときの水蒸気、水素および酸素の分圧を、それぞれ $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 、 P_{H_2} および P_{O_2} とすると、その圧平衡定数(K_p)は $K_p = (P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}) / P_{\text{H}_2\text{O}}$ で表される。そこで、全圧 P と解離度 α (平衡までに分解された H_2O 量の最初の H_2O 量に対する割合)を用いると、 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ は 1 と表され、また、 K_p は 2 となる。さらに、この条件下では、 α は十分に小さく 1 に対して無視できることから、 K_p は 3 となる。したがって、 730°C における K_p の値が $1.00 \times 10^{-6} \text{ atm}^{\frac{1}{2}}$ であるとして有効数字 2 術まで計算すると、 $P = 1 \text{ atm}$ における α の値は $1.3 \times \boxed{4}$ となる。

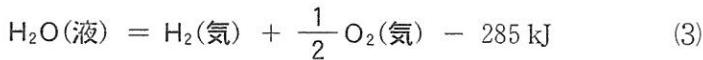
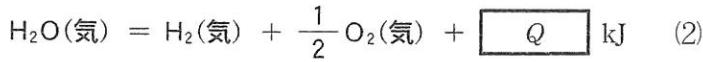


25°C において、気体の水 1 mol が水素 1 mol と酸素 0.5 mol に分解するときの熱の出入りを熱化学方程式で表すと、(2)式のようになる。表の結合エネルギーの値を用いて、(2)式における Q の値を計算すると 5 kJ になる。すなわち、この反応は 6 であり、ル・シャトリエの原理から、平衡状態における水蒸気の解離度 α を

表 結合エネルギー

結 合	結合エネルギー [kJ/mol]
H—H	436
H—O	463
O—O	139
O=O	498

増加させるためには、温度を 7 必要があることがわかる。さらに、25 °C で液体の水 1 mol が 25 °C の水素 1 mol と酸素 0.5 mol に分解するときの熱化学方程式は(3)式で与えられる。



したがって、25 °C における水の蒸発熱は 8 kJ/mol になる。この値が水よりも分子量の大きい酸素の蒸発熱よりも 9 理由は、隣り合う水分子の O 原子と H 原子との間に 10 があるからである。

(2) 水素と酸素が反応して液体の水が生じる反応を利用した燃料電池について考える。負極に白金、正極に炭素、電解液に水酸化カリウム水溶液を用いて、負極側には水素を、正極側には酸素を流しながら電極間を導線で接続すると、

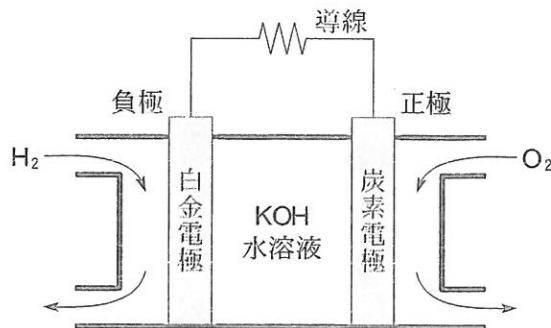
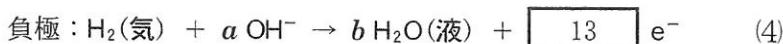


図 燃料電池

白金電極上で水素の 11 が、炭素電極上では酸素の 12 が起こる。これらの反応式は、それぞれ(4)式および(5)式で表すことができる(ただし、 $a \sim d$ は、それぞれ決まった係数を表す)。すなわち、水素 1 mol を 11 するには 13 mol の電子が白金電極に与えられ、酸素 1 mol を 12 するには 14 mol の電子が炭素電極から与えられる必要がある。



したがって、この電池に電子 4 mol が流れたときの水素の燃焼熱は 15 kJ であり、この燃焼熱を電気エネルギーとして取り出すのが燃料電池の原理である。また、正極で 5.00×10^{-3} mol の酸素が消費されたときの

電気量は 16 C になる。さらに、このときの電池の起電力は 1.00 V であった。ここで、燃料電池のエネルギー変換効率を [（電気エネルギー / 水素の燃焼熱）× 100] % と定義し、四捨五入して有効数字 2 術まで計算すると、この値は 17 % になる。

1 ~ 3 の解答群

- ① $\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$
- ③ $\frac{(1-\alpha)P}{1+\frac{\alpha}{2}}$
- ⑤ $\frac{(1-\alpha)(2+\alpha)^{\frac{3}{2}}}{\alpha P^{\frac{1}{2}}}$
- ⑦ $\alpha^{\frac{3}{2}}(\frac{P}{2})^{\frac{1}{2}}$
- ⑨ $(2\alpha^3 P)^{\frac{1}{2}}$

- ② $\frac{(1-\alpha)P}{1+\alpha}$
- ④ $\frac{\alpha P^{\frac{1}{2}}}{(1-\alpha)(2+\alpha)^{\frac{3}{2}}}$
- ⑥ $\frac{\alpha^{\frac{3}{2}} P^{\frac{1}{2}}}{(1-\alpha)(2+\alpha)^{\frac{1}{2}}}$
- ⑧ $\frac{P^{\frac{1}{2}}}{\alpha^{\frac{3}{2}}}$

4 の解答群

- ① 10^{-1}
- ② 10^{-2}
- ③ 10^{-3}
- ④ 10^{-4}
- ⑤ 10^{-5}

5 , 8 の解答群

- ① -471
- ② -241
- ③ -44
- ④ -8
- ⑤ 8
- ⑥ 44
- ⑦ 241
- ⑧ 471

6 , 7 , 9 , 10 の解答群

- ① 発熱反応
- ③ 上げる
- ⑤ 大きい
- ⑦ ファンデルワールス力
- ⑨ 水素結合
- ② 吸熱反応
- ④ 下げる
- ⑥ 小さい
- ⑧ 共有結合

11 , 12 の解答群

- ① 充 電 ② 放 電 ③ 酸 化 ④ 还 元

13 , 14 の解答群

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5
⑥ 6 ⑦ 7 ⑧ 8 ⑨ 9

15 ~ 17 の解答群

- ① 17 ② 34 ③ 51 ④ 68 ⑤ 285
⑥ 483 ⑦ 570 ⑧ 965 ⑨ 1930

II クロム酸イオンおよびニクロム酸イオンに関する文章〔1〕～〔3〕を読み、空欄

18 ~ 36 にあてはまる最も適切なものを、それぞれの解答群から一つ選び、解答欄にマークせよ。ただし、同じものを繰り返し選んでもよい。必要ならば、 $\sqrt{10} = 3.2$, $\sqrt[3]{10} = 2.2$ を用いよ。

〔1〕 クロム酸イオンや塩化物イオンを含む水溶液に硝酸銀水溶液を加えると、塩化銀やクロム酸銀の沈殿が生じる。これらの難溶性の塩(A_mX_n)は水にごくわずかに溶けて飽和水溶液となり、溶解した A_mX_n はほとんど完全に電離し、(1)式で表される電離平衡が成り立つ。



このとき、水溶液中の陽イオン濃度 [A^{n+}] と陰イオン濃度 [X^{m-}] から求められる $[A^{n+}]^m [X^{m-}]^n$ の値を溶解度積 (K_{SP}) といい、この値は温度が一定であれば常に一定になる。塩化銀およびクロム酸銀の K_{SP} は、それぞれ(2)式、(3)式と表される。

$$K_{SP}(\text{塩化銀}) = 18 \quad (2)$$

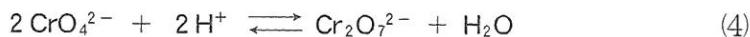
$$K_{SP}(\text{クロム酸銀}) = 19 \quad (3)$$

25 °C における塩化銀およびクロム酸銀の K_{SP} は、それぞれ $1.0 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/l^2$ および $1.0 \times 10^{-12} \text{ mol}^3/l^3$ である。 K_{SP} がわかれば、塩化物イオンやクロム酸イオンを含む水溶液と硝酸銀水溶液から、塩化銀やクロム酸銀が析出し始める銀イオンの濃度が求まる。たとえば、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ の塩化物イオンを含む 25 °C の水溶液中から塩化銀の沈殿が析出し始める銀イオン濃度は

20 . 21 $\times 10^{-22} \text{ mol/l}$ と求まる。同様に、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ のクロム酸イオンを含む 25 °C の水溶液中からクロム酸銀の沈殿が析出し始める銀イオンの濃度は 23 . 24 $\times 10^{-25} \text{ mol/l}$ と求まる。

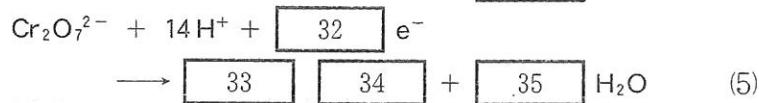
また、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ の塩化物イオンと $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ のクロム酸イオンを含む混合水溶液に硝酸銀水溶液を加えると、26。すなわち、はじめに 27 色の沈殿が析出し、その後 28 色の沈殿が析出する。

[2] クロム酸イオンと二クロム酸イオンは、水溶液中で(4)式のような平衡関係にある。



同濃度のクロム酸イオンと二クロム酸イオンを含む混合水溶液に硫酸を少量加えたのち、十分に静置して平衡状態にした。平衡後の混合水溶液は硫酸を加える前の混合水溶液に比べて、[29]により[30]。なお、混合水溶液の体積は、硫酸を添加した前後で変わらないものとする。

[3] ニクロム酸イオンは硫酸酸性水溶液中で強い[31]を示す。



硫酸酸性下で、1.0 mol/l のニクロム酸カリウム水溶液 250 ml にシウ酸水溶液を加えて、水溶液中のすべてのニクロム酸イオンを反応させたとき、二酸化炭素は[36] mol 生成する。

[18], [19] の解答群

- | | | |
|---|---|---|
| ① $\frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{Ag}^+]}$ | ② $\frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Cl}^-]}$ | ③ $[\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$ |
| ④ $[\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]^2$ | ⑤ $\frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Cl}^-]^2}$ | ⑥ $\frac{[\text{Cl}^-]^2}{[\text{Ag}^+]}$ |
| ⑦ $[\text{Ag}^+]^2 [\text{Cl}^-]$ | ⑧ $\frac{[\text{Ag}^+]^2}{[\text{Cl}^-]}$ | ⑨ $\frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{Ag}^+]^2}$ |
| ⑩ $\frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{Ag}^+]}$ | ⑪ $[\text{Ag}^+] [\text{CrO}_4^{2-}]$ | ⑫ $\frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{CrO}_4^{2-}]}$ |
| ⑬ $\frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{Ag}^+]^2}$ | ⑭ $[\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]$ | ⑮ $\frac{[\text{Ag}^+]^2}{[\text{CrO}_4^{2-}]}$ |
| ⑯ $\frac{[\text{CrO}_4^{2-}]^2}{[\text{Ag}^+]}$ | ⑰ $[\text{Ag}^+] [\text{CrO}_4^{2-}]^2$ | ⑱ $\frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{CrO}_4^{2-}]^2}$ |

[20] ~ [25] の解答群

- | | | | | |
|------|------|------|------|------|
| ① 1 | ② 2 | ③ 3 | ④ 4 | ⑤ 5 |
| ⑥ 6 | ⑦ 7 | ⑧ 8 | ⑨ 9 | ⑩ 0 |
| ⑪ 10 | ⑫ 11 | ⑬ 12 | ⑭ 13 | ⑮ 14 |
| ⑯ 15 | ⑰ 16 | ⑱ 17 | ⑲ 18 | |

26 の解答群

- ① 塩化銀がクロム酸銀よりもさきに沈殿する
 ② クロム酸銀が塩化銀よりもさきに沈殿する

27 , **28** の解答群

- ① 濃 緑 ② 黒 ③ 淡 黄 ④ 濃 青
 ⑤ 淡 紫 ⑥ 赤 褐 ⑦ 白

29 , **31** の解答群

- ① 定比例の法則 ② イオン化傾向 ③ アボガドロの法則
 ④ 気体反応の法則 ⑤ 平衡移動の原理 ⑥ 倍数比例の法則
 ⑦ ヘスの法則 ⑧ ヘンリーの法則 ⑨ 酸化作用
 ⑩ 還元作用 ⑪ 中和作用 ⑫ 脱水作用

30 の解答群

- ① クロム酸イオンと二クロム酸イオンの濃度が増加する
 ② クロム酸イオンと二クロム酸イオンの濃度が減少する
 ③ クロム酸イオンの濃度が増加して二クロム酸イオンの濃度は減少する
 ④ クロム酸イオンの濃度が減少して二クロム酸イオンの濃度は増加する

32 , **33** , **35** の解答群

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5
 ⑥ 6 ⑦ 7 ⑧ 8 ⑨ 9 ⑩ 0

34 の解答群

- ① CrO_4^{2-} ② CrO_3 ③ Cr ④ Cr^{3+} ⑤ CrO

36 の解答群

- ① $\frac{1}{6}$ ② $\frac{1}{3}$ ③ $\frac{1}{2}$ ④ 1 ⑤ $\frac{3}{2}$ ⑥ 2
 ⑦ $\frac{5}{2}$ ⑧ 3 ⑨ 4 ⑩ 6 ⑪ 9 ⑫ 12

III 炭素、水素および酸素からなるベンゼン誘導体である化合物Aに関する以下の
[実験1]～[実験9]の記述を読み、文章(1)～(7)中の空欄 [] ～
[] にあてはまる最も適切なものを、それぞれの解答群から一つ選び、解答
欄にマークせよ。ただし、同じものを繰り返し選んでもよい。また、原子量は
 $H = 1.0$, $C = 12$, $O = 16$ とする。

[実験1] 化合物Aを水酸化ナトリウム水溶液に加え、加熱して完全に反応させた。得られた溶液を冷却したのち、希塩酸を加えて中和した。この溶液を濃縮し、ジエチルエーテルと炭酸水素ナトリウムの飽和水溶液を加え、エーテル層Iと水層Iに分けた。エーテル層Iを濃縮すると化合物Bが得られた。水層Iに再び希塩酸を加えて弱酸性にしたのち、ジエチルエーテルで抽出してエーテル層IIを得た。このエーテル層IIを濃縮すると化合物Cが得られた。

[実験2] 化合物Bを少量とり、水に溶解し、さらに塩化鉄(Ⅲ)水溶液を数滴加えたところ、溶液の色が紫色に変化した。

[実験3] 化合物Bを水に溶解し、ヨウ素ヨウ化カリウム水溶液を加えた。さらに、水酸化ナトリウム水溶液を、ヨウ素の色が消えるまで加えたところ、ヨードホルムが生成した。反応後の溶液にジエチルエーテルを加えて抽出し、エーテル層IIIと水層IIIに分けた。水層IIIに希塩酸を加えて弱酸性にしたのち、ジエチルエーテルで抽出し、このエーテル層を濃縮したところ、分子式 $C_7H_6O_3$ の化合物Dが得られた。

[実験4] 化合物Dと無水酢酸を反応させると、解熱鎮痛剤として用いられる化合物Eが生成した。

[実験5] 化合物Dとメタノールを濃硫酸を触媒として反応させたところ、強い芳香をもつ化合物Fが生成した。化合物Fは鎮痛消炎塗布剤として用いられる。

[実験6] 臭素水に化合物Cを加えて振り混ぜたところ、溶液は赤褐色から無色透明に変化した。また、化合物Cに触媒を加えて水素を反応させたところ、 $(CH_3)_2CHCOOH$ で表される示性式をもつ化合物が生成した。

[実験7] 化合物C 22 mg を完全に燃焼させたところ、二酸化炭素 45 mg と水 14 mg が生成した。

[実験 8] 化合物 C とメタノールの混合物に少量の濃硫酸を加えて加熱すると化合物 G が生成した。化合物 G の分子量は 100 と測定された。

[実験 9] 化合物 G を重合させたところ、透明性のきわめて高いポリマー H が得られた。このポリマー H は、光学レンズなどに用いられる。

[1] [実験 1], [実験 3], [実験 5]および[実験 8]の結果から、化合物Cと化合物Dに共通して存在する官能基は 37 であることがわかる。

[2] [実験1], [実験2]および[実験4]の結果から、化合物Bは 38 であることがわかる。

[3] [実験6]の結果から、化合物Cが 39 をもっていることがわかる。

[4] [実験3]のヨードホルム反応により生成した化合物Dの名称は 40 である。

[5] [実験7]と[実験8]の結果から、化合物Cの分子式はC₄₁H₄₂O₄₃
であり、化合物Gは₄₄であることがわかる。

[6] 塩化ビニルは重合するとポリ塩化ビニルになる。その化学反応式は、次のように表される。



したがって、[実験 9]で生成したポリマー H は 45 である。

(7) 以上の結果より、化合物Aは 46 、化合物Bは 47 、化合物Cは 48 、化合物Eは 49 、化合物Fは 50 である。

37 の解答群

- ① カルボキシル基 ② エーテル結合 ③ カルボニル基
④ ヒドロキシル基 ⑤ アルデヒド基 ⑥ エステル結合

38 の解答群

- ① 芳香族カルボン酸 ② 環式エーテル ③ 芳香族アルデヒド
④ フェノール類 ⑤ シクロアルカン ⑥ 芳香族アミン

39 の解答群

- ① 環状構造 ② 炭素原子間の三重結合
③ 幾何異性体 ④ 不斉炭素原子
⑤ 炭素原子間の二重結合 ⑥ 光学異性体

40 の解答群

- ① フタル酸 ② サリチル酸 ③ *o*-クレゾール
④ 安息香酸 ⑤ マレイイン酸 ⑥ 2-ナフトール

41 ~ 43 の解答群

- ① 1 ② 2 ③ 3
④ 4 ⑤ 5 ⑥ 6
⑦ 7 ⑧ 8 ⑨ 9

44 ~ 50 の解答群

