

化 学

[注意] 必要があれば、次の値を用いよ。 原子量: $H=1.0$ $C=12.0$ $O=16.0$ $Na=23.0$ $Cl=35.5$
気体定数: $R=8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.3 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ アボガドロ定数: $6.0 \times 10^{23}/\text{mol}$
 $\log_{10} 2 = 0.30$ $\log_{10} e = 0.40$

1 次の問いに答えよ。

[1] 気体の発生を伴う酸化還元反応はどれか。[選択肢] から1つ選んで記号で答え、化学反応式で表せ。

[選択肢] (ア) 尿素を加水分解すると刺激臭がした。

(イ) 塩化アンモニウムに消石灰を加えて加熱すると刺激臭がした。

(ウ) 濃塩酸に酸化マンガン(IV)を加えて加熱すると刺激臭がした。

(エ) 硫化鉄(II)に希塩酸を加えて混合すると腐卵臭がした。

(オ) 炭化カルシウムに水を加えるとアルキンが発生した。

(カ) 過酸化水素水と硫化水素の水溶液を混合すると白濁した。

[2] 吸熱反応はどれか。[選択肢] から1つ選んで記号で答え、反応熱を $X \text{ [kJ]}$ ($X > 0$) として、熱化学方程式で表せ。

[選択肢] (ア) 濃硫酸を水で希釈した。

(イ) 塩化水素を水に溶かした。

(ウ) 塩化ナトリウムを水に溶かした。

(エ) 塩酸を水酸化ナトリウム水溶液で中和した。

(オ) 水素が燃焼して液体の水を生じた。

(カ) プロパンが完全燃焼した。

[3] 蓄電池の電池式はどれか。[選択肢] から1つ選んで記号で答え、充電時の電池全体で起こる変化を化学反応式で表せ。

[選択肢] (ア) $(-) \text{Zn} | \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ aq} | \text{Cu} (+)$

(イ) $(-) \text{Zn} | \text{KOH aq} | \text{Ag}_2\text{O} (+)$

(ウ) $(-) \text{Pb} | \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ aq} | \text{PbO}_2 (+)$

(エ) $(-) \text{Li} | \text{LiClO}_4 \text{ aq} | \text{MnO}_2 (+)$

(オ) $(-) \text{Zn} | \text{ZnSO}_4 \text{ aq} | \text{CuSO}_4 \text{ aq} | \text{Cu} (+)$

(カ) $(-) \text{Zn} | \text{ZnCl}_2 \text{ aq}, \text{NH}_4\text{Cl aq} | \text{MnO}_2 (+)$



2 塩化ナトリウム NaCl について、次の問いに有効数字 2 桁で答えよ。

〔1〕 NaCl 12 g を水に溶かして 200 mL の溶液を調製した。この水溶液のモル濃度を求めよ。

〔2〕 NaCl の飽和水溶液を 1.0 L 調製し、大気圧 (1.0×10^5 Pa) の下、室温 27.3°C で放置したところ、水が蒸発し、結晶が 58 g 析出した。蒸発した水蒸気の体積を求めよ。ただし、 27.3°C における NaCl の溶解度を 36 g/水 100 g とし、水蒸気は理想気体としてふるまうものとする。

〔3〕 NaCl の結晶の単位格子は立方体である (図 1)。

一辺を 5.6×10^{-8} cm として、上記〔2〕で析出した結晶の体積と密度を求めよ。

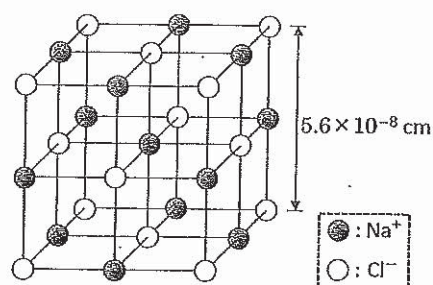
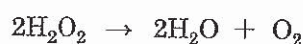


図 1

3 次の文章を読み、下記の問いに答えよ。ただし、計算結果は有効数字 2 桁で答えよ。

水溶液中の過酸化水素 H_2O_2 は、室温ではほとんど分解しないが、塩化鉄 (III) を少量加えると、鉄 (III) イオンが触媒として作用し、次の反応にしたがって速やかに分解する。



この反応の速度は、単位時間あたりの H_2O_2 の減少量を測定することで求められる。反応が一定の温度、一定の体積中で起こるとき、時刻 t_1 から t_2 の間に、 H_2O_2 の濃度が $[\text{H}_2\text{O}_2]_1$ から $[\text{H}_2\text{O}_2]_2$ まで減少したとする。その間の平均の分解速度 v_{avr} は、激しく反応が進む場合を除けば、 $[\text{H}_2\text{O}_2]_1$ と $[\text{H}_2\text{O}_2]_2$ の平均値 $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{avr}}$ と、温度に依存する速度定数 k を用いて次のように表される。

$$v_{\text{avr}} = -\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_2 - [\text{H}_2\text{O}_2]_1}{t_2 - t_1} = k [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{avr}}$$

〔1〕 0.50 mol/L の H_2O_2 水溶液 4.0 L に塩化鉄 (III) を少量加えたところ、5 分後には $[\text{H}_2\text{O}_2]$ が 0.30 mol/L となった。反応に伴う温度と圧力の変化、水溶液の体積変化、および酸素の水への溶解は無視できるものとして、以下の問いに答えよ。

1) H_2O_2 の平均の分解速度 v_{avr} [$\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$] と速度定数 k [$1/\text{min}$] を求めよ。

2) 反応開始から 10 分後の H_2O_2 の濃度 [mol/L] を、反応開始から 5 分後の H_2O_2 の濃度を用いて予測せよ。



3) 反応開始5分後から10分後までの5分間に発生する酸素の物質量を予測せよ。

〔2〕アレニウスは、速度定数 k が、活性化エネルギー E_a [J/mol]、気体定数 R [J/(K·mol)]、絶対温度 T [K] を用いて、次式で表されることを見いだした。

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (A: \text{頻度因子と呼ばれる定数、} e: \text{自然対数の底})$$

1) 容器内の理想気体について、温度 T_1 [K] での分子の運動エネルギーの分布を図2に示す。

この分子が一定条件で分解するとき、分解速度が2倍になるように温度を上げたときの運動エネルギーの分布の概略を解答用紙の図に描き、温度上昇に伴うエネルギー分布の変化の様子を1行で説明せよ。ただし、 E_a はこの分子の分解反応の活性化エネルギーとする。

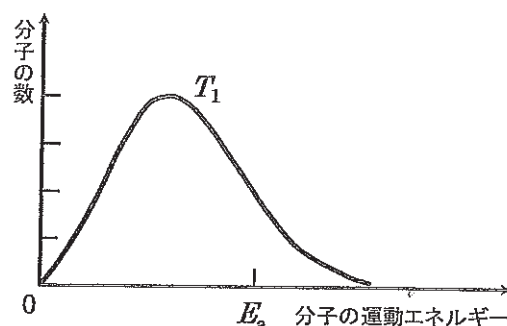


図2

2) 反応温度を T_1 [K] から 10K 上げると、 H_2O_2 の分解速度は $e^{10E_a/X}$ 倍になった。

X を気体定数 R [J/(K·mol)] と T_1 [K] を用いて表せ。

3) 反応温度を T_1 [K] から $Y/(E_a - 2.5RT_1)$ [K] 上げると、 H_2O_2 の分解速度は 10 倍になった。

Y を気体定数 R [J/(K·mol)] と T_1 [K] を用いて表せ。

4) H_2O_2 の分解速度を 27°C、37°C で測定し、それぞれ速度定数 1.6×10^{-3} /s、 3.2×10^{-3} /s を得た。頻度因子 A [/s] の自然対数と活性化エネルギー E_a [J/mol] を求めよ。

〔3〕触媒について、以下の問いに答えよ。

1) 触媒とは何か。活性化エネルギーに言及して1行で説明せよ。

2) 塩化鉄(III)の存在下、温度を変えて H_2O_2 の分解速度を測定したところ、図3に示す曲線が得られた。塩化鉄(III)の代わりに動物の肝臓に含まれるカタラーゼを触媒として少量加え、同様の実験を最適 pH にて行うとき、得られる H_2O_2 の分解速度と反応温度の関係の概略を解答用紙の図に描け。

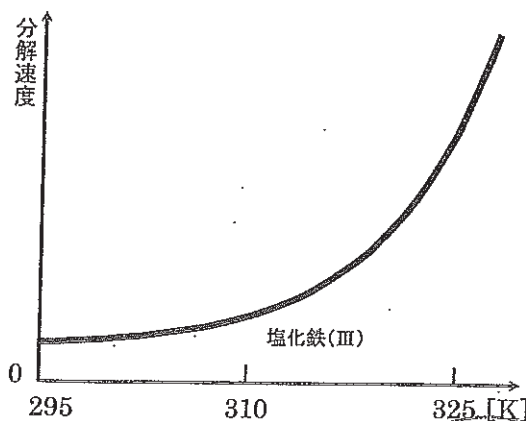


図3



4 分子 A について、下記の問いに答えよ。ただし、計算結果は有効数字 3 桁で答えよ。

[1] 分子 A 91.0 mg を完全燃焼して、発生した混合気体を、吸水管 1、吸水管 2 の順に通した。
吸水管 1 には水 63.0 mg、吸水管 2 には二酸化炭素 308 mg が吸収された。ただし、発生した気体は、すべて吸水管に吸収されたものとする。

1) 吸水管 1 には塩化カルシウムが充填されている。この化合物の実社会での用途は何か。
[選択肢] から 2 つ選び、記号で答えよ。

[選択肢] (ア) 界面活性剤 (イ) 乾燥剤 (ウ) 解熱鎮痛剤 (エ) 抗生物質
(オ) 酸化防止剤 (カ) 造影剤 (キ) 凍結防止剤 (ク) pH 指示薬

2) 分子 A の組成式と式量を求めよ。

3) このように、成分元素の含有量を調べ、組成式を決定する方法の名称を答えよ。

[2] 分子 A 91.0 mg を 100°C、100 kPa で気体にしたところ 36.2 mL の体積を占めた。
生成した気体を理想気体として、分子 A の分子式と分子量を求めよ。

[3] 分子 A は特有の芳香をもつ無色の液体である。水と混合してもほとんど溶けず、混合液は二層に分離し、分子 A は上層へ移動した。鉄粉を触媒として (a) 分子 A を塩素と反応させた後、高温・高圧下で水酸化ナトリウム水溶液と反応させると、水によく溶ける塩 B が生成した。塩 B の水溶液に二酸化炭素を吹き込むと、溶液は次第に (b) 白濁して分子 C が生成した。分子 C に (c) 塩化鉄 (III) 水溶液を加えると青紫色に呈色した。

1) 下線部 (a) の反応の一般的な名称を [選択肢] からすべて選び、記号で答えよ。

ただし、いずれも該当しない場合は (へ) とせよ。

[選択肢] (ア) アセチル化 (イ) 加水分解 (ウ) アルキル化 (エ) 乳化
(オ) ジアゾ化 (カ) 錯塩形成 (キ) スルホン化 (ク) 置換
(ケ) ニトロ化 (コ) 脱水縮合 (サ) ハロゲン化 (シ) 付加

2) 塩 B の水溶液に塩化ベンゼンジアゾニウムの水溶液を加えると赤橙色に呈色した。

塩 B の化合物名を答えよ。

3) 下線部 (b) の白濁が生じた理由を、分子 C と二酸化炭素の性質の違いから 1 行で説明せよ。

4) 下線部 (c) の呈色反応を示す有機化合物は一般に何類と呼ばれているか。

5) 分子 A の構造式を、元素記号と原子間の結合を省略せずに記せ。

