

# 化 学

(注意) 必要であれば次の原子量と数値を用いなさい。

H = 1.00, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0, S = 32.1, Cu = 63.6, Zn = 65.4, Pb = 207

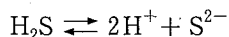
$\sqrt{2} = 1.41$ ,  $\sqrt{3} = 1.73$ ,  $\log_{10} 2 = 0.30$ ,  $\log_{10} 3 = 0.48$ ,  $\log_{10} 5 = 0.70$

アボガドロ定数:  $N_A = 6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$ , ファラデー定数:  $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$

1. 次の文章を読み, (ア) ~ (エ) (ク) (ケ) には化学式, (オ) (カ) (サ) には有効数字 3 桁の数値, (キ) には適切な語句, (コ) には反応式を入れなさい。なお, すべての操作は 25℃ にて行った。

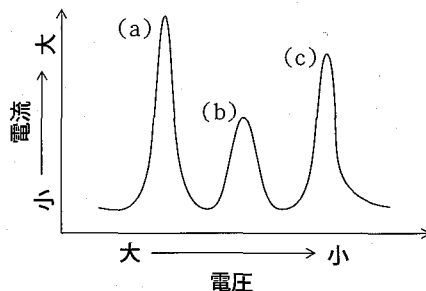
- (1)  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  の 3 種類の金属イオンを含む水溶液がある。まず, この水溶液に希塩酸を加えたところ沈殿 (ア) が生成した。ろ過して沈殿を取り除き, 得られた酸性のろ液に十分な量の硫化水素を吹き込むと, 沈殿 (イ) がおもに得られた。生じた沈殿をろ過して取り除き, ろ液 (A とする) に過剰のアンモニア水を加えたところ, 沈殿は得られなかった。このとき, おもに存在する金属イオンは (ウ) となって溶解していた。この水溶液に再度硫化水素を吹き込んだところ, 沈殿 (エ) が生じた。ここで, 沈殿 (ア), (イ), (エ) を構成する金属イオンはそれぞれ異なるものとする。

金属イオンと陰イオンからなる難溶性塩の飽和水溶液のイオン濃度の積を溶解度積という。25℃での (ア), (イ), (エ) の溶解度積をそれぞれ  $1.20 \times 10^{-5} \text{ mol}^3/\text{L}^3$ ,  $8.00 \times 10^{-36} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ ,  $6.90 \times 10^{-26} \text{ mol}^2/\text{L}^2$  とする。最初に硫化水素を吹き込んだときに沈殿 (エ) が生じなかったのは, 水溶液に吹き込んだ硫化水素の電離平衡



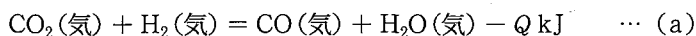
が左側にかたよっていることが原因のひとつである。ろ液 A 中の  $\text{S}^{2-}$  イオン濃度が  $4.00 \times 10^{-22} \text{ mol/L}$  であるとする, 沈殿 (イ) を構成する金属イオンのろ液 A 中の濃度は (オ)  $\text{mol/L}$  と求められる。また, ろ液 A 中における, 沈殿 (エ) を構成する金属イオンの濃度は (カ)  $\text{mol/L}$  より (キ)。

- (2)  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  の 3 種類の金属イオンを含む水溶液の電気分解を考える。陰極, 陽極ともに白金電極を用い, 電圧を 0 V から徐々に大きくしていくと, はじめに陰極上には, おもに (ク) が金属として析出し, その後さらに電圧を大きくしていくと陰極から気体 (ケ) が発生すると予想される。一方, 陰極としてアマルガムを用いると, 気体 (ケ) の発生が起こりにくくなることが知られている。そこで,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  の 3 種類の金属イオンを含む水溶液 100 mL に対して, 陰極にアマルガム電極, 陽極に白金電極を用いて, 攪拌しながら電圧を 0 V から徐々に大きくしたところ, 水溶液中のすべての金属イオンを陰極上に金属として析出させることができた。その後, 電圧を徐々に小さくしながら電流の大きさを測定したところ, 図のような 3 つのピークを示す電流と電圧の関係が得られ, 電極上に析出していた金属は, すべて 2 価の陽イオンとして溶解した。この実験では, 金属同士は互いに影響しないものとする; アマルガム電極上でピーク (a) にて起こっている反応は (コ) である。各ピークにおいて流れた電気量は, それぞれ, (a) 7.72 C, (b) 3.86 C, (c) 5.79 C であったことから, この水溶液中の  $\text{Pb}^{2+}$  の濃度は, (サ)  $\text{mol/L}$  であったとわかる。



2. 次の文章を読み、(ア)(イ)(オ)(キ)(ケ)には有効数字3桁の数値、(ウ)(エ)(カ)には適切な語句、(ク)には元素記号、(コ)(サ)には化学式を入れなさい。

- (1) 二酸化炭素と水素を混合して高温に保つと、一酸化炭素と水蒸気を生じ、平衡状態に達する。この平衡は、次の熱化学方程式(a)で表される。

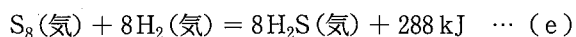
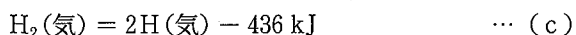


ここで、 $Q > 0$ である。式(a)で示された反応の平衡定数を $K$ とおくと、 $K$ は式(b)で表される。

$$K = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]} \quad \cdots (\text{b})$$

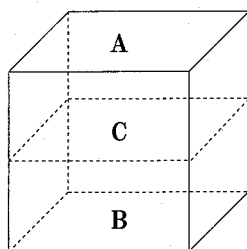
一定の体積の容器に、3.00 molの二酸化炭素と1.50 molの水素を入れて密閉し、ある温度 $T$ に保つと、 $x$  molの一酸化炭素と $x$  molの水蒸気を生じ、平衡状態に達した。温度 $T$ における平衡定数 $K$ の値が0.100であるとき、 $x = \text{(ア)}$  molと求められる。平衡に達した後の全圧を $P$ とおくと、水素の分圧は $\text{(イ)}$   $P$ となる。また、温度を $T$ よりもさらに高温にすると、平衡定数 $K$ の値は $\text{(ウ)}$ なる。

- (2) 黄リンは $\text{P}_4$ 分子からなる分子結晶である。 $\text{P}_4$ 分子の形は $\text{(エ)}$ であり、この分子中の原子は単結合でつながっている。気体状態の $\text{P}_4$ 分子1 molをすべて気体状態のP原子に解離するのに必要なエネルギーは $1.20 \times 10^3 \text{ kJ/mol}$ であるので、P-P結合の平均の結合エネルギーは $\text{(オ)}$  kJ/molと計算される。一方、斜方硫黄は $\text{S}_8$ 分子からなる。 $\text{S}_8$ 分子の形は $\text{(カ)}$ 状であり、この分子中の原子は単結合でつながっている。次の熱化学方程式(c)～(e)から、気体状態の $\text{S}_8$ 分子におけるS-S結合の平均の結合エネルギーは $\text{(キ)}$  kJ/molと求められる。

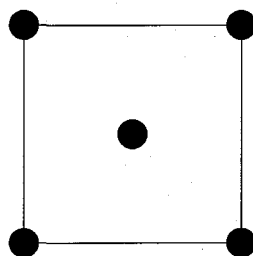


- (3) 金属結晶 $\text{(ク)}$ の原子は、図(f)に示された立方体の単位格子中に次のように位置している。面Aと面Bでは、原子は図(g)に黒丸で示された位置にある。面Aと面Bに平行で、かつ、単位格子を二等分する断面Cでは、原子は図(h)に黒丸で示された位置にある。 $\text{(ク)}$ の単位格子の一边の長さは0.405 nm、単位格子の体積は $6.64 \times 10^{-28} \text{ m}^3$ 、密度は $2.70 \text{ g/cm}^3$ である。この結晶では原子が最密に配列しているので、 $\text{(ク)}$ の原子半径は $\text{(ケ)}$  nmである。 $\text{(ク)}$ は水酸化ナトリウム水溶液と反応すると、陰イオン $\text{(コ)}$ を生じて溶ける。

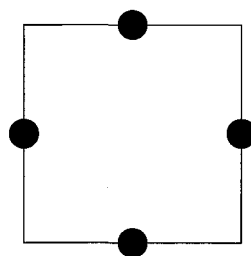
イオン結晶 $\text{(サ)}$ は1族と16族の元素から構成されている。 $\text{(サ)}$ の陰イオンは、図(f)に示された立方体の単位格子中に次のように位置している。面Aと面Bでは、陰イオンは図(g)に黒丸で示された位置にある。面Aと面Bに平行で、かつ、単位格子を二等分する断面Cでは、陰イオンは図(h)に黒丸で示された位置にある。また、陽イオンは4個の陰イオンと隣接する位置をすべて占めている。 $\text{(サ)}$ の単位格子の体積は $9.86 \times 10^{-28} \text{ m}^3$ であり、密度は $2.01 \text{ g/cm}^3$ である。



(f)



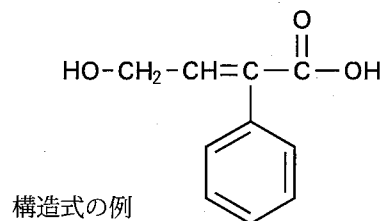
(g)



(h)

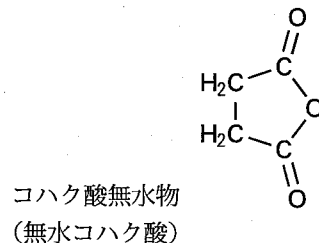
3. 次の文章を読み、〔ア〕には分子式、〔イ〕～〔ケ〕には構造式、〔コ〕〔ス〕には適切な語句、〔サ〕には式、〔シ〕〔セ〕には有効数字2桁の数値を入れなさい。なお、化合物の構造式は、例にならって書きなさい。

- (1) 炭素、水素、酸素だけからなり、同一の分子式をもつ芳香族化合物 A, B, C の混合物がある。化合物 A, B, C は分子量 200 以下であり、いずれも不斉炭素原子をもたない。この混合物 6.70 mg を完全に燃焼させたところ、二酸化炭素 19.80 mg と水 4.50 mg が生じた。



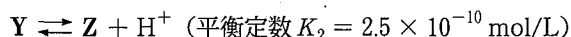
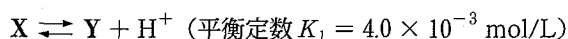
(i) 化合物 A, B, C の分子式は〔ア〕である。

- (ii) コハク酸無水物(無水コハク酸)は、ピリジン(触媒として働く)の存在下、ヒドロキシ基をもつ化合物と反応して開環し、エステルとなる。化合物 A, B, C の混合物をジエチルエーテルに溶かし、ピリジンの存在下、十分な量のコハク酸無水物と反応させた。この反応液を炭酸水素ナトリウム水溶液とふり混ぜて静置したところ、ジエチルエーテル層から化合物 A が得られた。また水層に酸を加えて pH を 1 とした後、ジエチルエーテルとふり混ぜて静置したところ、ジエチルエーテル層から化合物 D と E の混合物が得られた。



- (iii) 化合物 A, C にはパラ位に置換基をもつ二置換のベンゼン環が存在することがわかった。
- (iv) 化合物 A に水酸化ナトリウム水溶液とヨウ素を加えて加熱したところ、ヨードホルム( $\text{CHI}_3$ )の沈殿が生じた。これらのことから、化合物 A の構造は〔イ〕であることがわかる。この反応では、化合物 A は不安定な中間体となった後、炭素-炭素結合が切断され、〔ウ〕のナトリウム塩とヨードホルムが生成したと考えられる。
- (v) 化合物 D と E の混合物に水酸化ナトリウム水溶液を反応させて、完全に加水分解した。この溶液をジエチルエーテルとふり混ぜて静置したところ、ジエチルエーテル層から化合物 B が得られた。次に、この水層に酸を加えて pH を 7 とした後、ジエチルエーテルとふり混ぜて静置したところ、ジエチルエーテル層から化合物 C が得られた。
- (vi) 化合物 B および C それぞれに臭素を反応させたところ、いずれからも 2 個の不斉炭素原子をもつ化合物が得られた。以上のことから化合物 B の構造は〔エ〕、化合物 C の構造は〔オ〕であることがわかる。
- (vii) 化合物 B から生成した化合物 D の構造は〔カ〕である。

- (2) 最も簡単な  $\alpha$ -アミノ酸であるグリシンは、水溶液中で 3 種類のイオン X, Y, Z として存在しており、以下のような電離平衡が成り立っている。



イオン X, Y, Z の構造はそれぞれ〔キ〕, 〔ク〕, 〔ケ〕である。Y のようなイオンを〔コ〕イオンとよぶ。[X] = [Z] のとき、グリシンの電荷は分子全体として 0 になる。このときの水溶液中の水素イオン濃度を、 $K_1$  と  $K_2$  を用いて表すと、 $[\text{H}^+] =$ 〔サ〕となる。電荷が分子全体として 0 となる溶液の pH を等電点という。グリシンの等電点は〔シ〕である。等電点付近のグリシンの水溶液に、塩酸を加えていくと〔ス〕作用を示すようになるが、[X] = [Y] となる pH = 〔セ〕での〔ス〕作用が最も大きい。