

化 学

(注意) 必要であれば次の原子量と数値を用いなさい。なお、気体はすべて理想気体とする。

H = 1.00, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0, アボガドロ定数: 6.02×10^{23} /mol,

気体定数: 8.31×10^3 Pa·L/(K·mol), ファラデー定数: 9.65×10^4 C/mol

1. 次の文章を読み、 には適切な語句、 には化学式、 には有効数字 2 桁の数値、 には整数を入れなさい。

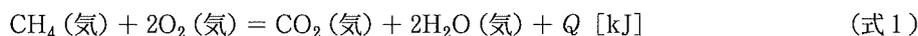
- (1) アンモニアは、高温・高圧・触媒存在下において、水素と窒素から 法によって工業的に合成されている。アンモニアは産業を支える重要な物質であり、樹脂の原料や肥料などに用いられる有機化合物である は、アンモニアと二酸化炭素から工業的に合成される。また、アンモニアは金属イオンの定性分析にも利用されている。例えば、 Al^{3+} , K^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+} を含む混合水溶液に過剰量のアンモニア水を加えると、 の沈殿が得られる。
- (2) 強電解質である硝酸アンモニウム 60 g を水に溶解した水溶液 3.0 L を調製した。この水溶液では、アンモニウムイオンが加水分解してアンモニアが生じる。アンモニアの電離定数 K_b を 2.5×10^{-5} mol/L とするとき、加水分解するアンモニウムイオンの割合 h は である。ただし、 $1 - h \approx 1$ としよ。また、硝酸アンモニウム 240 g を水に溶解した 3.0 L の水溶液中の水素イオン濃度は mol/L である。なお、温度はすべて 25 °C とし、アンモニアの揮発は無視する。
- (3) 水素のかわりにアンモニアを燃料電池の燃料として用いる研究が行われている。塩基性の電解質水溶液を用いる場合、正極では酸素 1 分子が 個の電子を受け取って還元され、水酸化物イオンを生じる。一方、負極ではアンモニアが 1 分子あたり 個の電子を放出して酸化され、窒素分子と水のみを生じる。この燃料電池から 3.5×10^5 C の電気量を取り出すために必要なアンモニアの物質量は mol である。
- (4) 一定体積の密閉空間内を分圧 5.4 Pa のアンモニアを含む空気で満たした。時間 0 分のとき、この空間内に水を水槽に入れて置いたところ、5 分経過したときのアンモニア分圧は 3.6 Pa となった。アンモニア分圧は場所によらず同じであるとし、アンモニアの水への吸収のみによってアンモニア分圧が変化しているとする、時間 0 ~ 5 分間におけるアンモニアの平均の吸収速度は Pa/min である。一定の時間間隔におけるアンモニアの水への平均の吸収速度が、空間内のアンモニアの平均の分圧のみに比例するとき、時間 10 分におけるアンモニア分圧は Pa である。一方、同じ密閉空間内を分圧 5.4 Pa のアンモニアを含む空気で満たし、時間 0 分のとき、この空間内に水を水槽に入れて置くかわりに同量の水を霧状にして導入したところ、5 分経過したときのアンモニア分圧は 3.6 Pa よりも低くなった。この理由は、アンモニアを吸収する水の が大きくなったためである。ただし、密閉空間内の温度は一定とし、水の蒸発は無視する。

2. 次の文章を読み、(ア)～(サ)に有効数字2桁の数値を入れなさい。

(1) 希薄溶液の凝固点は純溶媒の凝固点より低く、その凝固点降下度は溶質の種類によらない。例えば、ベンゼンの凝固点は 5.53°C であるが、 50.0 g のベンゼンに $5.00 \times 10^{-3}\text{ mol}$ のトルエンを溶解した希薄溶液の凝固点は 5.02°C となる。したがって、ベンゼンのモル凝固点降下は(ア) $\text{ K}\cdot\text{kg}/\text{mol}$ と求められる。ただし、ベンゼン中でトルエンは会合しないとする。一方で、 50.0 g のベンゼンに $5.00 \times 10^{-3}\text{ mol}$ の安息香酸を溶解した希薄溶液の凝固点は 5.22°C となった。このとき、凝固点降下度から見積もられる質量モル濃度は(イ) $\text{ mol}/\text{kg}$ となり、ベンゼンに加えた安息香酸の物質質量から計算される質量モル濃度とは異なる。これは、ベンゼン中では、安息香酸が単量体と二量体として存在しており、溶解した安息香酸の(ウ)%が二量体を形成しているためである。

(2) スクロースを溶解した希薄な水溶液について、溶媒のみを通す半透膜を用いて測定した浸透圧は、 27.0°C において $5.54 \times 10^4\text{ Pa}$ であった。したがって、この水溶液のスクロース濃度は(エ) $\text{ mol}/\text{L}$ と求められる。また、このスクロース水溶液にごく少量の酵素スクラーゼを加えて、スクロースの80%が反応したとき、 27.0°C における浸透圧は(オ) Pa となる。ただし、加えたスクラーゼそのものによる浸透圧の変化は無視でき、水溶液の体積は一定とする。

(3) 気体分子中の共有結合を切断してばらばらの原子(気体)にするために必要なエネルギーを、その共有結合の結合エネルギーという。 25.0°C 、 $1.01 \times 10^5\text{ Pa}$ におけるメタンの燃焼熱を、表に示す結合エネルギーの値と、次の式1と式2の熱化学方程式から求める。ただし、式1において Q は反応熱である。



式1において、反応物の結合エネルギーの総和は(カ) kJ となり、生成物の結合エネルギーの総和は(キ) kJ となる。したがって、メタンの燃焼熱は(ク) $\text{ kJ}/\text{mol}$ と計算される。

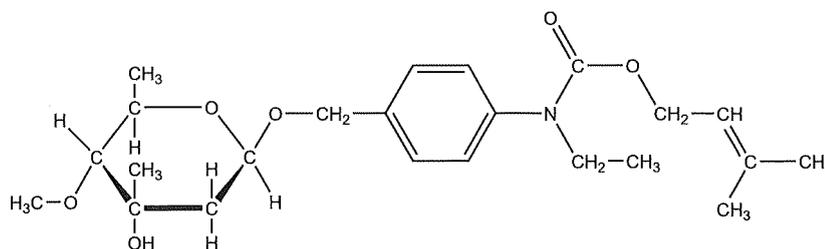
表 25.0°C 、 $1.01 \times 10^5\text{ Pa}$ における結合エネルギー [kJ/mol]

結合	結合エネルギー	結合	結合エネルギー
C=O	803	C-H	415
O-H	463	O=O	498

(4) 温度が 27.0°C に保たれた密閉可能な 1.00 L の反応容器の内部をいったん真空にした後に、圧力が $2.50 \times 10^4\text{ Pa}$ となるまで、反応容器内に酸素分子を導入した。引き続き、この反応容器内に、全圧が $2.75 \times 10^4\text{ Pa}$ となるまでプロパンを導入した。このとき、反応容器内にあるプロパンの物質質量は(ケ) mol である。その後、反応容器内のプロパンを完全燃焼させると、(コ) mol の水分子が生成し、 27.0°C において、反応容器内の全圧は(サ) Pa となった。ただし、 27.0°C における水の飽和蒸気圧を $3.50 \times 10^3\text{ Pa}$ とし、水に対する気体の溶解や、液体が占める体積は無視する。

3. 次の文章を読み、 には化合物名、 には分子式、 には構造式、 には有効数字 4 桁の数値、 には適切な語句を入れなさい。なお、構造式は例にならって書きなさい。

構造式の例：



- (1) 炭素、水素、酸素のみから構成されている化合物 A, B, C は、互いに構造異性体であり、いずれの化合物もベンゼン環上に 2 つの置換基をもつ炭素数 13 の芳香族化合物である。化合物 A, B, C に、それぞれ炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると、化合物 A, B においてのみ気体が発生した。一方、化合物 A を水酸化ナトリウム水溶液で完全に加水分解した後、塩酸を加えて酸性にすると、芳香族化合物 D と化合物 E が生成した。下線部と同じ操作により、化合物 B からは芳香族化合物 F と化合物 G が生成し、化合物 C からは芳香族化合物 H と化合物 I, J が生成した。化合物 D, F は互いに構造異性体であり、化合物 E, G も互いに構造異性体であった。化合物 E, G, I はいずれも環状構造を含んでいた。
- (i) 化合物 A 117 mg を完全燃焼させたところ、二酸化炭素 286 mg と水 63.0 mg が生成した。化合物 D はポリエチレンテレフタラートの原料であった。化合物 E は不斉炭素をもたない第二級アルコールであった。また、化合物 E に濃硫酸を加えて加熱すると、分子内に対称面があるシクロアルケンと水が生成した。したがって、化合物 D の化合物名は 、化合物 E の分子式は 、化合物 A の構造式は である。
- (ii) 化合物 F を加熱すると分子内で脱水反応が進行した。一方、ヒドロキシ基をもつ化合物 G を酸化して得られた化合物は、ヨードホルム反応を示し、その際に化合物 I の塩が生成した。したがって、化合物 F の化合物名は 、化合物 G の構造式は 、化合物 B の構造式は である。
- (iii) 化合物 H は、ナトリウムフェノキシドと二酸化炭素を加熱・加圧して反応させた後、希硫酸を作用させることで工業的に合成されている。また、化合物 J は、工業的にはリン酸を触媒に用い、加熱・加圧してエチレンに水を付加することで合成されている。したがって、化合物 H の化合物名は 、化合物 C の構造式は である。
- (2) 7 個の α -グルコースが 1, 4 位のみでグリコシド結合し、環状に連結した分子量 の化合物を、 β -シクロデキストリンという。 β -シクロデキストリンがもつすべてのヒドロキシ基をメチル化して $-O-CH_3$ に変化させてから、グリコシド結合のみを完全に加水分解すると、生成物の 1 つとして六員環の α -グルコース誘導体である化合物 K が得られた。化合物 K の構造式は である。
- (3) 食品トレイや包装用フィルムなどで用いられるポリ乳酸は、乳酸 2 分子の脱水縮合で得られる環状化合物 L を開環重合させて合成される。化合物 L の構造式は である。ポリ乳酸のように、生体内の酵素や自然界の微生物によって分解される高分子を 高分子という。