

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, O = 16.0, Zn = 65.4

$\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$

気体定数: $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K})$, 標準状態 (0℃, $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$) で 1 mol の気体の体積: 22.4 L,

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

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

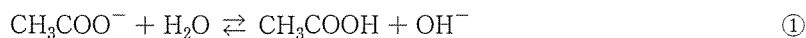
(1) 亜鉛は、(ア)との合金である真鍮（しんちゅう）の成分として、きわめて古くから利用されている金属元素である。閃（せん）亜鉛鉱の主成分である(イ)は、イオン結晶であり、その結晶の単位格子は、一辺の長さが 0.541 nm の立方体である。その単位格子中の陰イオンは面心立方格子の構造をとる。また、陽イオンは(ウ)個の陰イオンを頂点とする正多面体の重心に位置する。したがって、陽イオンと陰イオンの間の距離は、この正多面体の頂点と重心の距離に相当し、その距離は(エ) nm である。

(イ)を空気中で加熱すると、水に不溶の(オ)が得られる。(オ)を希硫酸に溶解して電気分解すると、金属の亜鉛が得られる。この電気分解では、陽極で酸素が発生し、陰極で亜鉛が析出すると同時に水素が発生する。たとえば、標準状態において、陽極で 5.60 L の酸素が発生し、陰極で 1.12 L の水素が発生したとすると、(カ) g の亜鉛が陰極に析出することになる。

亜鉛は、マンガン乾電池やアルカリマンガン乾電池などの(キ)として利用されている。また、自動車の車体や建材などに用いられている亜鉛めっき鋼板（トタン）がさびにくいのは、亜鉛のイオン化傾向が鉄よりも(ク)からである。

(2) 濃度 a [mol/L] の酢酸水溶液 V [L] を、濃度 b [mol/L] の水酸化ナトリウム水溶液で中和する。中和に必要な水酸化ナトリウム水溶液の体積は(ケ)である。

この中和で得られた酢酸ナトリウム水溶液は塩基性を示す。これは、次に示すように、酢酸イオンの一部が水と反応して、酢酸と水酸化物イオンが生じるためである。



ここで、酢酸の電離定数を K_a 、水のイオン積を K_w とするとき、可逆反応 ① の平衡定数は(コ)と表される。そして、水と反応する酢酸イオンの割合が十分小さいとき、この酢酸ナトリウム水溶液の水素イオン濃度は、 a , b , K_a , K_w を用いて(サ)と表される。ただし、この酢酸ナトリウム水溶液の体積は、 V と(ケ)の和とみなせるものとする。

2. 次の文章を読み、(ア) (オ) (ケ) には整数、(イ) (カ) (キ) (コ) (サ) には有効数字3桁の数値、(ク) には適切な語句を入れなさい。また、(ウ) (エ) には下記の選択肢の中から適切な語句を選んで記号 a～c で答えなさい。

(1) 密閉容器の中に入れた水素 H_2 とヨウ素 I_2 の混合気体を加熱すると、ヨウ化水素 HI が生じる。



反応①におけるヨウ化水素の生成速度 v_1 は、温度が一定のとき、水素の濃度 $[\text{H}_2]$ とヨウ素の濃度 $[\text{I}_2]$ の積に比例するので、 $v_1 = k_1[\text{H}_2][\text{I}_2]$ (k_1 : 反応速度定数) と表される。したがって、水素とヨウ素の混合気体の体積を一定の温度で半分に圧縮すると、 v_1 は (ア) 倍になる。

一方、密閉容器の中に入れたヨウ化水素を加熱すると、水素とヨウ素に分解する。



反応②におけるヨウ化水素の分解速度 v_2 は、温度が一定のとき、ヨウ化水素の濃度 $[\text{HI}]$ の2乗に比例するので、 $v_2 = k_2[\text{HI}]^2$ (k_2 : 反応速度定数) と表される。このように、水素、ヨウ素、ヨウ化水素の間の反応は可逆反応である。

いま、密閉容器にヨウ化水素のみを入れて一定の温度 T_0 に保つと、平衡状態に達した。このとき、最初に封入したヨウ化水素の20.0%が分解して水素とヨウ素になったとすると、 k_1/k_2 は (イ) である。

別の密閉容器に水素 1.00 mol、ヨウ素 3.00 mol、ヨウ化水素 15.0 mol の混合気体を入れて、一定の温度 T_0 に保つと、平衡状態に達した。このときのヨウ化水素の濃度は、最初に混合気体を封入したときの濃度と比べて (ウ)。平衡状態に達したこの混合気体の温度を上げたところ、ヨウ化水素の濃度が減少した。このことから、反応①の活性化エネルギーは反応②の活性化エネルギーと比べて (エ) ことがわかる。

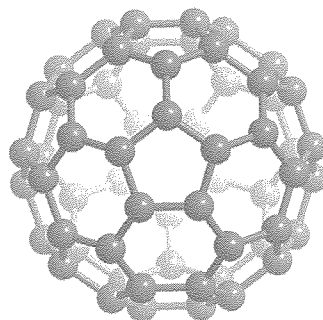
(ウ) の選択肢: a 増加した b 減少した c 変わらなかった

(エ) の選択肢: a 大きい b 小さい c 変わらない

(2) ダイヤモンドは、各炭素原子が隣接する (オ) 個の炭素原子と共有結合で結合した結晶である。いま、 $1.00 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$ のダイヤモンドを酸素中で燃焼させた。このとき、すべての炭素原子が二酸化炭素に変化し、9.36 mg の酸素が消費されたとすると、ダイヤモンドの密度は (カ) g/cm^3 と求められる。

フラーレン C_{60} (以下、 C_{60} という) は、図に示すように、60 個の炭素原子からなる分子である。 C_{60} の結晶では、 C_{60} 分子を1つの粒子とみなすと、その粒子は室温で面心立方格子の構造をとる。その単位格子の一辺の長さを $1.42 \times 10^{-7} \text{ cm}$ とすると、密度は (キ) g/cm^3 となり、ダイヤモンドより低い。この結晶では、 C_{60} 分子どうしが (ク) によって結びついている。

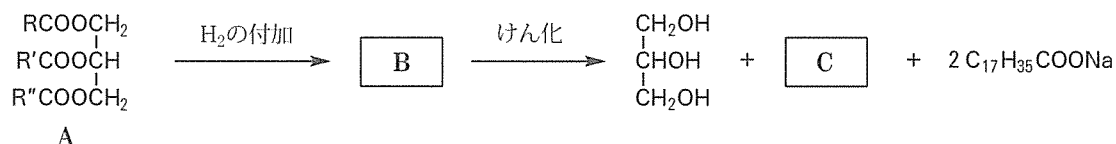
1 個の C_{60} 分子に注目すると、すべての炭素原子はそれぞれ隣接する3個の炭素原子と結合しているので、1 個の C_{60} 分子に (ケ) 本の炭素原子間結合が含まれる。黒鉛から C_{60} 分子 (気体) が生成するときの生成熱を $-2.64 \times 10^3 \text{ kJ/mol}$ とし、黒鉛から炭素原子 (気体) が生成するときの生成熱を $-7.19 \times 10^2 \text{ kJ/mol}$ とすると、 C_{60} 分子の炭素原子間結合の平均の結合エネルギーは (コ) kJ/mol となる。いま、 C_{60} 分子 (気体) を酸素中で加熱して、すべての炭素原子を一酸化炭素と二酸化炭素に変化させたところ、 $1.380 \times 10^4 \text{ kJ/mol}$ の反応熱が生じた。黒鉛と酸素から一酸化炭素が生成する生成熱を $1.10 \times 10^2 \text{ kJ/mol}$ とし、黒鉛と酸素から二酸化炭素が生成する生成熱を $3.95 \times 10^2 \text{ kJ/mol}$ とすると、 C_{60} 分子から生じた一酸化炭素の物質量は、同時に生じた二酸化炭素の物質量の (サ) 倍と見積もられる。



3. 次の文章を読み、〔ア〕には分子式、〔イ〕には整数、〔ウ〕〔エ〕〔ク〕〔コ〕には構造式、〔オ〕〔カ〕〔キ〕〔ケ〕には適切な語句を入れなさい。なお、構造式は問題中の構造式にならって書きなさい。

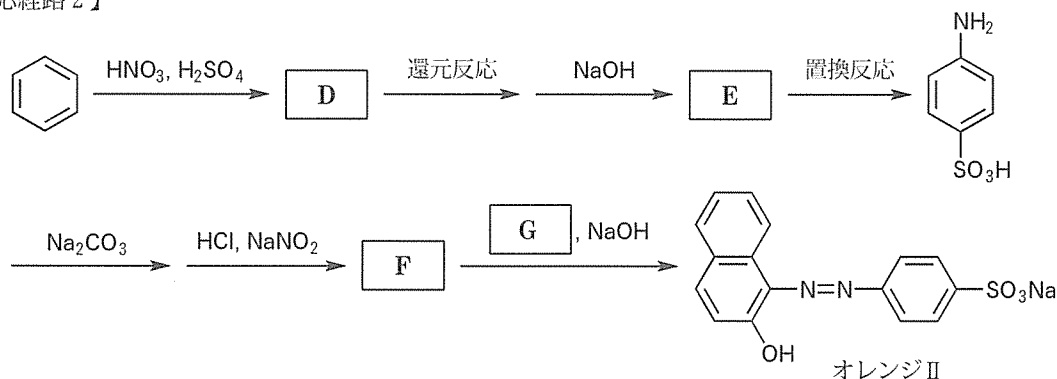
- (1) 反応経路1の化合物Aは、3つの異なる脂肪酸から構成される油脂である(油脂AのR, R', R''は直鎖状の炭化水素基を表す)。この油脂Aに金属触媒を加えて水素H₂を付加したところ、炭素原子間のすべての結合が単結合となり、不斉炭素原子をもたない硬化油Bが得られた。1 molの硬化油Bに3 molの水酸化ナトリウムを加えて加熱するとけん化が起こり、1 molのグリセリン、1 molの化合物C、2 molのステアリン酸ナトリウムが生じた。

【反応経路1】



- (i) 油脂A 426 mgを完全燃焼させたところ、二酸化炭素1.21 gと水432 mgが生成した。この結果から、油脂Aの分子式は〔ア〕であることがわかった。
- (ii) 1 molの油脂Aから1 molの硬化油Bを得るためには、〔イ〕molのH₂が必要であった。
- (iii) 以上の結果から、硬化油Bの構造は〔ウ〕である。
- (iv) 化合物Cにカルシウムイオンを多く含む硬水を加えたところ、水に不溶の脂肪酸塩が生成した。この脂肪酸塩の構造は〔エ〕である。
- (2) 反応経路2に示したように、ベンゼンを出発物質として、染料に用いられるオレンジIIを合成する。

【反応経路2】



- (i) ベンゼンを濃硝酸と濃硫酸の混合物と反応させると、ベンゼンの1つの水素原子が〔オ〕基によって置換され、化合物Dが生じる。化合物Dに金属の〔カ〕または鉄を塩酸中で作用させると〔オ〕基が還元され、引き続き水酸化ナトリウム水溶液を加えると、化合物Eが得られる。
- (ii) 化合物Eを〔キ〕とともに加熱すると、スルファニル酸が生じる。スルファニル酸を炭酸ナトリウム水溶液に溶解し、これを氷冷しながら、塩酸と亜硝酸ナトリウム水溶液を加えると、化合物Fが得られる。
- (iii) 氷冷した化合物Fの水溶液に、化合物Gと水酸化ナトリウムを溶解した水溶液を加えるとオレンジIIが得られる。また、化合物Gのかわりにフェノールを作用させて得られる化合物の構造は〔ク〕である。
- (iv) なお、化合物Fの水溶液を加熱すると、気体の〔ケ〕を発生して、構造式〔コ〕で表される化合物が生じてしまう。