

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, Na = 23.0, S = 32.1, Cl = 35.5, Zn = 65.4, Ag = 108, Pt = 195

$\log_{10}2 = 0.301$, $\log_{10}3 = 0.477$, $\log_{10}5 = 0.699$, $\log_{10}7 = 0.845$, $\log_{10}11 = 1.04$, $\log_{10}13 = 1.11$

ファラデー定数: $F = 9.65 \times 10^4$ C/mol, 標準状態 (0 °C, 1.01×10^5 Pa) における気体のモル体積: 22.4 L/mol

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

- (1) 原子番号 86 のラドン Rn は希ガスであり、(ア) 個の最外殻電子をもつ。Rn の同位体の 1 つである ^{222}Rn は放射性同位体であり、自発的に壊変することで別の原子へと変化し、半減期は約 4 日である。

次のように ^{222}Rn の壊変の速度定数を調べる実験を行った。体積一定の密閉容器内に ^{222}Rn を含む空気を入れ、実験開始時 (時刻 $t = 0$ min) の ^{222}Rn のモル濃度を測定したところ 9.60×10^{-15} mol/L であった。実験開始から 24 時間経過後 ($t = 1440$ min) の密閉容器内の ^{222}Rn 濃度は 8.00×10^{-15} mol/L であった。この間における ^{222}Rn の平均の濃度を用いると、 ^{222}Rn の壊変の速度定数は (イ) /min である。これに続く 24 時間における速度定数が (イ) /min のまま変わらないとすると、実験開始から 48 時間経過後 ($t = 2880$ min) の密閉容器内の ^{222}Rn 濃度は (ウ) mol/L となる。

^{222}Rn は、複数回の α 壊変と (エ) 回の β 壊変を経て、原子番号 82 の鉛 Pb の同位体の 1 つである ^{210}Pb となる。生成した ^{210}Pb も放射性同位体であり、空気中に浮遊している微小な粒子状物質に付着することから、粒子状物質の挙動を調べるトレーサーとして用いられる。空気中の微小な粒子状物質は、その多くが数十から数百 nm 程度の直径をもつ。そのため、微小な粒子状物質を含む空気は、分散質が固体または液体であり、分散媒が気体である (オ) とみなすことができる。

- (2) メタン CH_4 (気)、一酸化炭素 CO (気)、二酸化炭素 CO_2 (気)、および水 H_2O (液) の生成熱を表 1 に示す。

表 2 には分子内における原子間の結合エネルギーを示す。また、炭素 C (黒鉛) の昇華熱は 717 kJ/mol である。計算にはこれらの値を用いなさい。

- (i) 一酸化炭素 CO (気) の燃焼熱は (カ) kJ/mol である。また、メタン CH_4 (気) が完全燃焼して 571 kJ の熱量が発生するとき、そのメタン CH_4 (気) の物質量は (キ) mol である。ただし、生成する水は液体とする。

- (ii) ジメチルエーテル CH_3OCH_3 (気) の生成熱は (ク) kJ/mol である。また、アセトアルデヒド CH_3CHO (気) の生成熱を 166 kJ/mol とすると、アセトアルデヒド分子内に存在する C=O 結合の結合エネルギーは (ケ) kJ/mol となる。

- (iii) メタン CH_4 (気) とジメチルエーテル CH_3OCH_3 (気) のみを含み、25.0 °C, 1.01×10^5 Pa においてその体積が 4.89 L である混合ガス A を調製した。この混合ガス A をすべて完全燃焼させたところ、二酸化炭素 CO_2 (気) および水 H_2O (液) が生成し、201 kJ の熱量が発生した。したがって、混合ガス A の平均分子量は (コ) である。また、この混合ガス A の燃焼の際に生成した水 H_2O (液) の質量は (サ) g である。

表 1 生成熱 [kJ/mol]

CH_4 (気)	75.0
CO (気)	111
CO_2 (気)	394
H_2O (液)	286

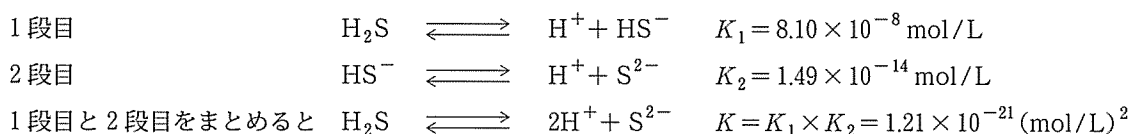
表 2 結合エネルギー [kJ/mol]

H—H	436
O=O	498
C—C	350
C—H	416
C—O	340
O—H	463

2. 次の文章を読み、〔ア〕には適切な語句、〔イ〕には化学式、〔ウ〕〔エ〕〔キ〕〔ク〕〔コ〕〔サ〕には有効数字3桁の数値、〔オ〕には小数第1位までの数値、〔カ〕には適切な反応式、〔ケ〕には有効数字2桁の数値を入れなさい。

- (1) 無色の有毒な気体である硫化水素 H_2S は一般に強い〔ア〕剤としてはたらく。たとえば、銅に熱濃硫酸を作用させて得られる有毒な気体の〔イ〕と H_2S を反応させると単体の硫黄が生成する。

H_2S は水に少量溶け、2段階で電離する。電離定数 K_1 、 K_2 および K はそれぞれ以下のとおりである。

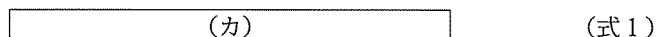


0.100 mol の H_2S が溶解した 1.00 L の水溶液について考える。 H_2S の 1 段階目の電離定数 K_1 はきわめて小さく、2 段階目の電離定数 K_2 はさらに小さいため、この水溶液における電離していない H_2S の濃度 $[\text{H}_2\text{S}]$ は 0.100 mol/L であり、また、水素イオン H^+ の濃度 $[\text{H}^+]$ と硫化水素イオン HS^- の濃度 $[\text{HS}^-]$ は等しいものとみなすことができる。したがって、 $[\text{H}^+] =$ 〔ウ〕 mol/L となり、硫化物イオンの濃度 $[\text{S}^{2-}]$ は〔エ〕 mol/L と求まる。

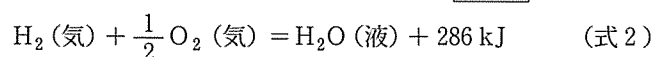
2.10×10^{-2} mol の亜鉛イオン Zn^{2+} を溶質として含む中性の水溶液 1.00 L に 0.100 mol の H_2S を加えると、硫化亜鉛 ZnS の沈殿が生じる。 ZnS の溶解度積を $K_{\text{sp}} = 2.10 \times 10^{-18} (\text{mol/L})^2$ とすると、この沈殿を溶解させるには水溶液の pH を〔オ〕より小さくすればよい。ただし、水の電離ならびに溶解・沈殿などによる水溶液の体積変化は無視できるものとする。

- (2) リン酸型水素—酸素燃料電池（電池 A）と電気分解装置（電解槽 B）を図 1 のように準備した。図 1 に示す a～d の 4 つの端子を適切につなぐことで、燃料電池を単独としてだけでなく電気分解装置も組み合わせて作動させることができる。電池 A では、白金 Pt 触媒を添加した 2 枚の多孔質の電極板の間に、電解液として高濃度のリン酸水溶液が満たされている。電解槽 B では、2 枚の白金電極が 0.100 mol/L の硝酸銀 AgNO_3 水溶液 1.00 L に浸されている。

端子 a と b の間に電圧計をつないで燃料電池のみを作動させるとき、電池 A の正極における反応は次の式 1 のように書ける。



電池 A の負極で 1.00 mol の水素ガスが消費されるときに生じる電気量は、1.00 A の電流を〔キ〕秒間流すことのできる電気量に相当する。このとき、両極間の電圧が 1.20 V であるとする、得られる電気エネルギーは〔ク〕 kJ となる。ただし、電気エネルギー [J] は、電圧 [V] と電気量 [C] の積で表される。また、式 2 に示す水素の燃焼に関する熱化学方程式を用いると、この燃料電池におけるエネルギー変換効率は、〔ケ〕% と求めることができる。



次に、端子 a と c、端子 b と d をそれぞれつなぎ、電池 A を電源として電解槽 B を作動させた。0.0100 mol の水素ガスを電池 A の負極で消費させると、電解槽 B の陽極では標準状態で〔コ〕L の気体が発生し、陰極では金属が析出した。その後、析出した金属をすべて白金電極に付着させたままの状態での白金電極を取り除き、残った水溶液に十分な量の塩化物イオン Cl^- を加えた。水溶液中に存在するすべての金属イオンが Cl^- と反応して白色の沈殿を生成したとすると、その沈殿の質量は〔サ〕g である。ただし、流れた電気量はすべて電解槽 B の反応に使われたものとする。

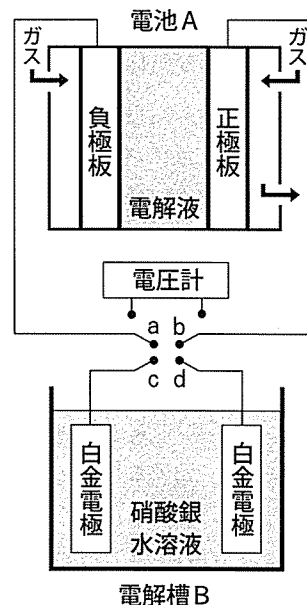
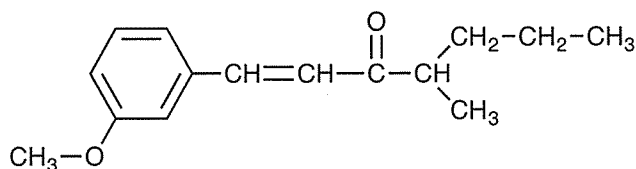


図 1

3. 次の文章を読み、(ア)(イ)(ウ)(エ)(オ)(キ)(ケ)には構造式、(カ)(ク)(コ)(ス)には有効数字2桁の数値、(サ)(シ)には化合物名を入れなさい。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、酸素のみからなる化合物 A と B は互いに構造異性体であり、分子量は 234、炭素原子数は 14 である。いずれの化合物も *p*-位に置換基をもつ二置換のベンゼン環をもっている。化合物 A を水酸化ナトリウム水溶液と反応させたところ、けん化が起こり、芳香族カルボン酸のナトリウム塩 C とアルコール D が生成した。同様な反応により、化合物 B からは芳香族カルボン酸のナトリウム塩 E とアルコール F が生成した。化合物 C と E は互いに構造異性体であった。化合物 D と F も互いに構造異性体であった。
- (i) 分子量が 56 で炭素原子数が 4 の不飽和炭化水素には、3 種類の構造異性体がある。それぞれにリン酸を触媒に用いて水を付加させると、3 種類の構造異性体のうち 1 つからのみ化合物 D が主生成物として得られた。したがって、化合物 D の構造は (ア) である。
- (ii) 化合物 A をフェーリング液に加えて熱すると、酸化銅 (I) の沈殿が得られた。化合物 A は 1 個の不斉炭素をもっていた。したがって、化合物 C の構造は (イ) である。
- (iii) 化合物 F にヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて熱すると、ヨードホルムの沈殿が得られた。したがって、化合物 F の構造は (ウ) である。
- (iv) 化合物 B のジエチルエーテル溶液にナトリウムを加えると、水素が発生した。化合物 B は 3 個の不斉炭素をもっていた。したがって、化合物 E の構造は (エ) である。
- (2)(i) フェノール水溶液に臭素水を加えると、構造式が (オ) である化合物 G の白色沈殿が速やかに生成する。この反応によって 1.0 mol のフェノールから 1.0 mol の化合物 G をつくるためには、(カ) mol の臭素 Br_2 が必要である。
- (ii) 構造式が (キ) である酸無水物 H は、工業的には、触媒に酸化バナジウム (V) を用いて *o*-キシレンやナフタレンを酸素 O_2 で酸化して合成される。この反応によって 1.0 mol の *o*-キシレンから 1.0 mol の化合物 H をつくるためには、(ク) mol の O_2 が必要である。
- (iii) プロペンを塩化パラジウム (II) と塩化銅 (II) を触媒に用いて酸素 O_2 で酸化すると、構造式が (ケ) である化合物 I が生成する。この反応によって 1.0 mol のプロペンから 1.0 mol の化合物 I をつくるためには、(コ) mol の O_2 が必要である。
- (iv) グルコースは、酵母のはたらきによって (サ) と (シ) になる。この反応を化学反応式で表すと、1.0 mol のグルコースから (ス) mol の (サ) が生成することがわかる。近年、(サ) はバイオ燃料として注目されている。