

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, Cl = 35.5, $\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$

アボガドロ定数: $6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$, 標準状態 (0 °C, $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$) における気体のモル体積: 22.4 L/mol ,

気体定数: $8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.31 \text{ J} / (\text{K} \cdot \text{mol})$, ファラデー定数: $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$

1. 次の文章を読み、(ア) には適切な元素記号, (イ) (カ) (コ) には適切な語句, (ウ) (エ) (ク) には有効数字 3 桁の数値, (オ) (キ) (サ) には適切な化学式, (ケ) には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。

塩化ナトリウム NaCl は Na^+ と Cl^- からなる塩である。このうち、 Na^+ は (ア) と同じ電子配置をとり、炎の中では炎色反応により (イ) 色を示す。

300 K において、図 1 のような半透膜で仕切った左右の管に、質量パーセント濃度 2.70 %, 密度 1.02 g/cm^3 の NaCl 水溶液と純水を液面の高さが等しくなるように入れた。この NaCl 水溶液が希薄溶液とみなせるとき、左右の液面の高さを等しく保つには、NaCl 水溶液に (ウ) Pa の圧力を余分に加える必要がある。一方、NaCl 水溶液の凝固点は純水よりも低下する。凝固点降下度が 1.11 K である希薄な NaCl 水溶液について、純水のモル凝固点降下を $1.85 \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$ とすると、NaCl 水溶液の質量モル濃度は (エ) mol/kg と求まる。ただし、水の蒸発は無視でき、NaCl は完全に電離しているとする。

海水に近いモル濃度 0.600 mol/L の NaCl 水溶液を、仕切りのない電解槽に入れて炭素電極を用いて電気分解すると、陰極では気体の H_2 、陽極では気体の (オ) がそれぞれ発生する。しかし、陰極に Hg を用いると、 H_2 はほとんど発生せず、 Na^+ が還元されて、Hg と Na の合金である (カ) が生成する。Na の (カ) を純水と反応させると、 H_2 と (キ) が得られる。

図 2 (a) のように、陽イオンのみを通過させる陽イオン交換膜で電解槽を 2 つの部屋に仕切った。 0.600 mol/L NaCl 水溶液 100 mL を両室にそれぞれ入れ、陰極と陽極に炭素電極を用いて電気分解したところ、陰極からは標準状態で 252 mL の H_2 が発生し、陰極室の水溶液中には (キ) が得られた。発生する気体は水に溶解せず、陰極室の水溶液の体積変化を無視すると、(キ) の濃度は (ク) mol/L である。一方、図 2 (b) のように、陰極と陽極の間に、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を交互に配置して、電解槽を 5 つの部屋に仕切り、それぞれの部屋に 0.600 mol/L NaCl 水溶液 100 mL を入れて電気分解した。このとき、図中 (X) で示した部屋の NaCl 水溶液の濃度は (ケ)。

《(ケ) の選択肢 a : 変わらなかった b : 高くなった c : 低くなった》

NaCl 水溶液の電気分解によって発生する (オ) を、エチレンと反応させ、その生成物を熱分解して得られる単量体を付加重合すると、水道パイプや電気絶縁体などに用いられる (コ) が得られる。また、NaCl 飽和水溶液に、石灰石を強熱することで発生する気体とアンモニアを吹き込むと沈殿が生じる。この沈殿を熱分解して得られる無水の (サ) は、ガラスや洗剤の製造に利用されている。

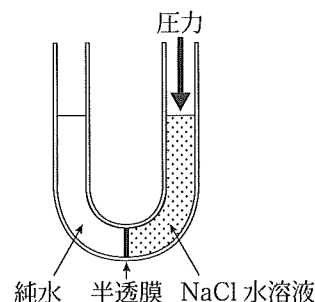


図 1 半透膜を用いた実験装置

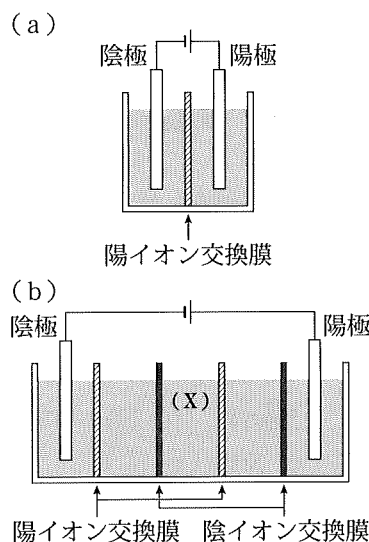
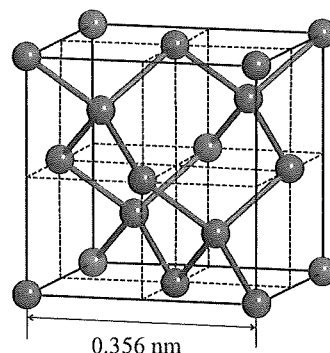


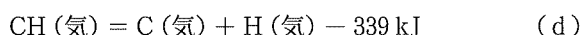
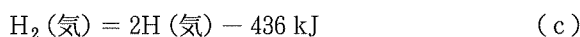
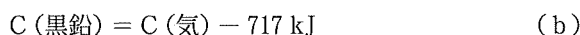
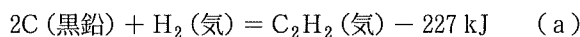
図 2 NaCl 水溶液の電気分解装置

2. 次の文章を読み、〔ア〕には適切なアルファベット、〔イ〕〔カ〕〔キ〕には整数、〔ウ〕〔エ〕〔オ〕には有効数字 3 桁の数値、〔ク〕には有効数字 2 桁の数値と単位、〔ケ〕〔コ〕〔サ〕には有効数字 2 桁の数値を入れなさい。

- (1) 炭素原子の〔ア〕殻には 4 個の価電子がある。ダイヤモンドでは各炭素原子は隣接する 4 個の炭素原子と共有結合し、正四面体を基本単位とする立体構造を形成している。ダイヤモンドの単位格子は、図に示すような立方体であり、単位格子には〔イ〕個の炭素原子が含まれる。この単位格子の一辺の長さが 0.356 nm のとき、ダイヤモンドの単結合 (C—C) における炭素原子どうしの中心間の距離は〔ウ〕nm となる。これは、アセチレンの三重結合 (C≡C) における炭素原子間距離に比べてかなり長い。

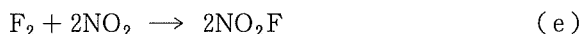


ダイヤモンドの燃焼熱を 395 kJ/mol, 二酸化炭素 CO₂ の C=O の結合エネルギーを 804 kJ/mol, 酸素 O₂ の O=O の結合エネルギーを 498 kJ/mol とすると、ダイヤモンドの C—C の結合エネルギーは〔エ〕kJ/mol となる。一方、下記の (a)～(d) の熱化学方程式を使うと、1 mol のアセチレン C₂H₂ (気) の C≡C を切断して 2 mol の CH (気) にするのに必要なエネルギーは〔オ〕kJ となる。



炭素原子間の結合の距離や強さは共有されている価電子の数に影響される。アセチレンの C≡C に共有されている価電子の数は、ダイヤモンドの 1 つの C—C に共有されている価電子の数よりも〔カ〕個多い。

- (2) フッ素 F₂ の気体と二酸化窒素 NO₂ の気体を混ぜると次の反応が起こる。



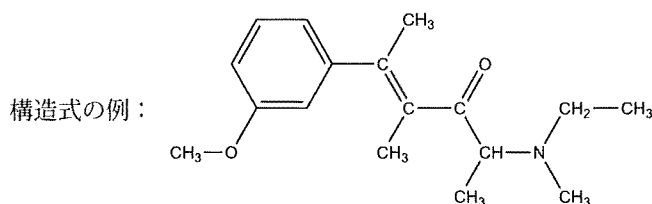
ある温度において、F₂ と NO₂ の初濃度が異なる 3 通りの実験 1～3 を体積一定の密閉容器中でおこなった。実験から得られた初期の F₂ の反応速度を下の表に示す。F₂ の反応速度を v , 反応速度定数を k , F₂ と NO₂ の濃度をそれぞれ [F₂], [NO₂] とし、反応速度式を $v = k [\text{F}_2]^m [\text{NO}_2]^n$ と表せば、実験結果より、 m と n は整数となった。このとき、 n は〔キ〕であり、反応速度定数 k は単位まで含めると〔ク〕となる。これより、同じ温度において、表の実験 2 の NO₂ の濃度が初濃度の $\frac{1}{2}$ になるときの F₂ の反応速度は、初期の F₂ の反応速度の〔ケ〕倍になる。ただし、反応 (e) 以外の反応は無視できるものとする。

反応 (e) に対して、300～343 K の温度範囲で反応速度定数を求めたところ、反応速度定数の自然対数と温度の逆数の間に直線関係が得られた。この直線の傾きが $-5.3 \times 10^3 \text{ K}$ のとき、反応 (e) の活性化エネルギーは〔コ〕kJ/mol と求められる。また、300 K での反応速度定数を k_1 とすると、320 K での反応速度定数 k_2 は以下の式から求めることができる。

$$\log_e k_2 = \log_e k_1 + \text{〔サ〕}$$

実験	F ₂ の初濃度 [mol/L]	NO ₂ の初濃度 [mol/L]	初期の F ₂ の反応速度 [mol/(L・s)]
1	5.0×10^{-5}	2.0×10^{-4}	4.0×10^{-7}
2	1.5×10^{-4}	2.0×10^{-4}	1.2×10^{-6}
3	5.0×10^{-5}	1.0×10^{-4}	2.0×10^{-7}

3. 次の文章を読み、(ア)(ス)には有効数字3桁の数値、(イ)(セ)には分子式、(ウ)(コ)(シ)には化合物名、(エ)(オ)(カ)(ケ)(サ)には構造式、(キ)(ク)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。



- (1) 炭素、水素、酸素、窒素だけから構成されている化合物 A, B, C は、分子量 137 で互いに構造異性体である。いずれの化合物も二置換のベンゼン環をもっている。

(ア) mg の化合物 A を完全燃焼させたところ、二酸化炭素 88.0 mg と水 18.0 mg が生成した。よって、化合物 A の分子式は (イ) である。化合物 A, B はともに、ベンゼン環にある置換基にアミド結合を含み、もう一方の置換基をオルト位にもつ。化合物 A を水酸化ナトリウム水溶液で加水分解して中和すると、芳香族化合物 D が生成した。化合物 B を同様の条件で加水分解して中和すると、芳香族化合物 E が生成した。また、化合物 E を塩酸と反応させると、塩が生じた。化合物 D の化合物名は (ウ) であり、化合物 B の構造式は (エ) である。

化合物 C にスズと塩酸を加えて加熱し、水酸化ナトリウム水溶液で中和すると、2つの置換基が互いにパラ位にある分子量 107 の芳香族化合物 F が得られた。また、化合物 C に触媒として鉄粉を加えて臭素と共に加熱すると、ベンゼン環に3つの置換基をもつ化合物 G が生成した。化合物 C の構造式は (オ)、化合物 G の構造式は (カ) である。

- (2) 分子間にはたらく引力である分子間力には、(キ) 力や (ク) 結合があり、有機化合物の沸点や融点に大きく影響する。直鎖状のアルカンでは、分子量が大きいほど、(キ) 力が強くなるため沸点が高くなる。アルコールでは、ヒドロキシ基部分での (ク) 結合により分子間に強い引力がはたらくため、同程度の分子量をもつアルカンに比べて沸点が高くなる。ブタノールでは、4つの構造異性体のうち、(キ) 力が最も弱く、分子間で (ク) 結合が形成されにくい異性体 H の沸点が最も低い。異性体 H の構造式は (ケ) である。

化合物 I および化合物 J は、分子式 $C_4H_4O_4$ で互いに幾何異性体であり、2つのカルボキシ基をもつ。融点を測定したところ、化合物 I は 300°C 、化合物 J は 133°C であった。化合物 I の融点の方が高いのは、化合物 J では分子間に加えて分子内でも (ク) 結合を形成するのに対し、化合物 I では分子間でのみ (ク) 結合を形成するためである。したがって、化合物 I の化合物名は (コ) である。化合物 I と化合物 J をそれぞれ加熱すると、一方からのみ環状の化合物 K が得られた。化合物 K にニッケルを触媒として水素を付加したのち、アニリンを作用させると、分子量 193 の化合物 L が生成した。化合物 L の構造式は (サ) である。

- (3) 油脂は、脂肪酸と (シ) のエステルである。一種類の不飽和脂肪酸のみから構成される 1.00 mol の油脂 M に、ニッケルを触媒として 3.00 mol の水素を付加すると、飽和脂肪酸のみから構成される油脂 N が生成した。また、1.00 g の油脂 M を完全にけん化するには、0.150 g の水酸化ナトリウムが必要であった。油脂 N の分子量は (ス) であり、分子式は (セ) である。