

化 学 401 その1

(注意) 第1問から第4問の解答にあたっては、以下の注意事項に従うこと。

1. 数値は特に指示のない限り有効数字3桁で表すこと。
2. 有機化合物の構造式は図1に示す例にならって表すこと。
3. 原子量は次の値を用いること。H: 1.00, C: 12.0, N: 14.0, O: 16.0, S: 32.0, Cl: 35.5

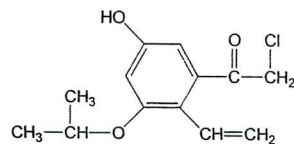


図1 構造式の例

第1問 次の文章を読み、下の問い(問1～6)に答えよ。

窒素 N は原子番号 7 の元素であり、その単体は、常温においては二原子分子の N_2 である。人類は、窒素化合物を㉔肥料や火薬などに利用してきたが、 N_2 は化学的に安定であるため、空気中の N_2 を直接利用することは困難であった。20 世紀の初め、ハーバーとボッシュは、窒素 N_2 と水素 H_2 からアンモニア NH_3 を合成する方法を開発し、その工業化に成功した。アンモニアは刺激臭のある無色の気体であり、㉕水に溶けやすく、その水溶液は弱い塩基性を示す。合成されたアンモニアは㉖硫酸アンモニウム、尿素、硝酸など、さまざまな化合物に変化させたのち、工業原料や肥料などとして用いられる。

窒素の酸化物にはさまざまなものが知られている。たとえば一酸化二窒素 N_2O は笑気ガスともよばれ、ア作用などの薬理作用を有する。 N_2O は、 CO_2 などとともに、イ効果ガスとして大気の上昇にも関与している。一酸化窒素 NO や二酸化窒素 NO_2 は、物質が燃焼する際に、燃料中の窒素原子の酸化や、高温・高圧下における空気中の N_2 と O_2 との反応により生成する。これらは、大気中での反応を通して、光化学スモッグやウ雨の発生にも関与している。

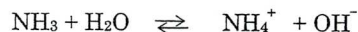
問1 問題文中のア，イ，ウ にあてはまる適切な語句をそれぞれ答えよ。

問1	ア	麻酔	イ	温室	ウ	酸性
----	---	----	---	----	---	----

問2 下線部(a)について、窒素 N とともに肥料の三要素とよばれている元素のうち、草木灰中に多く含まれ、植物体中のタンパク質合成や浸透圧の調節などに関与している元素の元素記号を書け。

問2	K
----	---

問3 下線部(b)について、水中では次の式に示す電離平衡が成り立っている。



この式において、ブレンステッドとローリーの定義による酸としてはたらいっているものはどれか。2つ答えよ。

問3	H_2O	NH_4^+
----	--------	----------

(その2に続く)

小計	点
----	---

化 学 401 その2

(その1より続く)

問4 下線部(b)に関連して、0.1 mol/L のアンモニア水の pH を小数点以下 1 桁目まで求めよ。解答に至るみちすじも示せ。ここで、このアンモニア水の電離平衡において、1) 水中の NH_4^+ と OH^- の濃度は等しい、2) アンモニアの電離度は非常に小さく、電離していないアンモニアの濃度は 0.1 mol/L に等しい、と近似できるものとする。また、アンモニアの電離定数 $K_b = 1.7 \times 10^{-5}$ mol/L、水のイオン積 $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ (mol/L)²、 $\sqrt{1.7} = 1.3$ 、 $\log 1.3 = 0.11$ 、 $\log 1.7 = 0.23$ とする。空気中からの CO_2 の混入は考慮しなくてよい。

問4	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ の電離平衡において、電離度を α、$[\text{NH}_3] = C$ mol/L とすると、 $K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{C\alpha \times C\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \approx C\alpha^2$ $K_b = C\alpha^2 \text{ より } \alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C}} \quad \therefore [\text{OH}^-] = C\alpha = \sqrt{CK_b} = \sqrt{0.1 \times 1.7 \times 10^{-5}}$ $\therefore [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.7 \times 10^{-3}} = \frac{10^{-11}}{1.7} \text{ (mol/L)}$ $\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log \frac{10^{-11}}{1.7} = 11 + \frac{1}{2} \log 1.7 = 11.11$ 答 pH = 11.1
----	--

問5 アンモニアの濃度が 1.0×10^{-10} mol/L の場合には、この水溶液の pH は次の a~c のうち、どれに近いと考えられるか。その理由も簡潔に述べよ。空気中からの CO_2 の混入は考慮しなくてよい。

a. 10 b. 7 c. 4

問5	選択記号 b	理由 上式に従えば $[\text{OH}^-] = \sqrt{1.0 \times 10^{-10} \times 1.7 \times 10^{-5}} = \sqrt{1.7} \times 10^{-8}$ (mol/L) より $[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{\sqrt{1.7} \times 10^{-8}} = \frac{10^{-6}}{\sqrt{1.7}}$ (mol/L) となり pH は酸性になる。 しかし、実際は塩基をいくら希釈しても、pH が酸性になることはなく、限りなく pH は 7 に近づく。
----	-----------	---

問6 下線部(c)に関連して、0.1 mol/L のアンモニア水 500 mL を 0.1 mol/L の希硫酸で過不足なく中和し、硫酸アンモニウムを生成させるためには、0.1 mol/L の希硫酸は何 mL 必要か。

問6	250 mL
----	--------

小 計	点
-----	---

化 学 401 その3

第2問 次の文章を読み、下の問い（問1～6）に答えよ。

A 水と一酸化炭素から水素と二酸化炭素を生成する反応は、水素製造、一酸化炭素除去、水素と一酸化炭素の比の調整などのため利用される工業的に重要な反応である。触媒があるときは、触媒がないときと比較すると活性化状態のエネルギーが ア ために反応は速く進む。このとき反応熱の大きさは イ。容積を自由にええられる密閉容器内に、はじめに水と一酸化炭素だけがそれぞれ x mol 存在したとすると、この反応が化学平衡状態になっているときの水素の存在量は 700 K では $0.75x$ mol となる。また 500 K での平衡定数は 130 であった。いずれの場合も水、一酸化炭素、水素、二酸化炭素はすべて気体とする。

問1 ア、イ にあてはまる語句の正しい組み合わせを次の a～f から選択せよ。

- | | |
|---|---|
| a. ア : 高くなる, イ : 大きくなる。 | b. ア : 高くなる, イ : 小さくなる。 |
| c. ア : 高くなる, イ : 変わらない。 | d. ア : 低くなる, イ : 大きくなる。 |
| e. ア : 低くなる, イ : 小さくなる。 | f. ア : 低くなる, イ : 変わらない。 |

問1	f
----	---

問2 700 K での平衡定数を有効数字2桁で求めよ。

問2	9.0
----	-----

問3 水と一酸化炭素から水素と二酸化炭素を生成する反応の種類、および温度を一定に保ったまま平衡混合物の体積を2倍にしたときの組成の変化について、正しい組み合わせを次の a～f から選択し、その理由を記せ。

- 発熱反応。新しい平衡状態の一酸化炭素に対する水素の物質質量比は大きくなる。
- 発熱反応。新しい平衡状態の一酸化炭素に対する水素の物質質量比は小さくなる。
- 発熱反応。一酸化炭素に対する水素の物質質量比は変化しない。
- 吸熱反応。新しい平衡状態の一酸化炭素に対する水素の物質質量比は大きくなる。
- 吸熱反応。新しい平衡状態の一酸化炭素に対する水素の物質質量比は小さくなる。
- 吸熱反応。一酸化炭素に対する水素の物質質量比は変化しない。

問3	選択 記号	理由
	C	温度が低くなると平衡定数が大きくなるので、この反応は発熱反応。また、この反応の前後で左右の分子数の変化はないので、体積を2倍にして、平衡混合物の濃度を1/2にしても各成分の濃度は変化しない。

B 黒鉛 C、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素、水素、水およびメタンが関連する 298 K での熱化学方程式は以下の通りである。

- (1) $C(\text{固}) + 1/2 O_2(\text{気}) = CO(\text{気}) + 111 \text{ kJ}$, (2) $C(\text{固}) + O_2(\text{気}) = CO_2(\text{気}) + 394 \text{ kJ}$
 (3) $H_2(\text{気}) + 1/2 O_2(\text{気}) = H_2O(\text{液}) + 286 \text{ kJ}$, (4) $C(\text{固}) + 2 H_2(\text{気}) = CH_4(\text{気}) + 75 \text{ kJ}$

問4 メタンと酸素から二酸化炭素と水が生成する反応の熱化学方程式を記せ。

問4	$CH_4(\text{気}) + 2O_2(\text{気}) = CO_2(\text{気}) + 2H_2O(\text{液}) + 891 \text{ kJ}$
----	---

問5 一酸化炭素 56.0 g の燃焼熱を求めよ。

問5	566	kJ
----	-----	----

問6 メタンと水分子の共有電子対と非共有電子対の数をそれぞれ記せ。

問6	メタン	共有電子対:	4 組,	非共有電子対:	0 組
	水	共有電子対:	2 組,	非共有電子対:	2 組

小 計	点
-----	---

化 学 401 その4

第3問 次の文章を読み、下の問い（問1～5）に答えよ。

$C_4H_{10}O$ からなる化合物A～Eに関し、次のような実験をおこなった。

【実験1】化合物A, B, C, Dはナトリウムと反応し気体を発生した。Eはナトリウムと反応しなかった。

【実験2】沸点はAが最も高く、続いてB, C, D, Eの順であった。

【実験3】エタノールに濃硫酸を加え130～140℃で加熱するとEが得られた。

【実験4】Dに濃硫酸を加え熱すると化合物Fを生じ、Fは臭素を加えると反応して臭素の赤褐色が脱色した。

問1 化合物A～Eに対応する構造式を書け。

	A	B	C	D	E
問1	$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{CH_2}}$	$CH_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{CH}}-CH_2-OH$	$CH_3-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{CH}}-CH_2-CH_3$	$CH_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{OH}}{\underset{ }{C}}}-CH_3$	$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$

問2 化合物Fと塩化水素との反応は、主生成物として化合物G（沸点 51℃）、副生成物として化合物H（沸点 69℃）を与えた。FからGとHをそれぞれ与える下記の反応経路に適切な構造式を書け。また、Gを主生成物として与える理由を述べよ。

問 2	反応 経路	F $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{CH}_2$ $\xrightarrow{\text{HCl}}$ G $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{C}}}}-\text{CH}_3$ H $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2\text{Cl}$ 陽イオン中間体 $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}^+}}-\text{CH}_3$ $\longrightarrow$ 陽イオン中間体 $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2^+$ $\longrightarrow$
	理由	メチル基ができるだけ多く結合した陽イオン中間体の方が、エネルギー的に安定なので、Gが主生成物になる。

問3 化合物A～Eについて、ヨードホルム反応を示す化合物のヨードホルム反応式を書け。

問3	反応式	$C_4H_9OH + 4I_2 + 6NaOH \rightarrow CHI_3 + C_2H_5COONa + 5NaI + 5H_2O$
----	-----	--

問4 化合物A～Eについて、不斉炭素原子を持つ化合物はどれか記号を答えよ。該当するものが複数ある場合はすべて答えよ。

問4	B
----	---

問5 化合物Eに含まれる化学的性質を特徴づける官能基は何か答えよ。

問5	エーテル基
----	-------

小 計	点
-----	---

化 学 4 0 1 その5

第4問 次の文章を読み、下の問い（問1～6）に答えよ。

カルシウムはヒトの体を構成する主要元素のひとつであり、その化合物は^(a)骨や歯の主成分を構成するとともに、カルシウムイオンとしてさまざまな生理現象に重要な役割を果たしている。また、私たちの生活においてもカルシウムの化合物は身近なところに利用されている。

カルシウムは典型金属元素で、2族元素のひとつである。2族元素は価電子を ア 個持つので、ア 価の イ イオンになりやすい。2族元素のうちカルシウムを含む4元素は特に、ウ 金属とよばれる。これらの元素はリチウムやナトリウムなどの エ 金属の元素とともに オ 反応を示し、この現象は夏の夜空を彩る花火に応用されている。酸化カルシウムは カ ともよばれる白色の固体である。水と反応すると発熱し キ になるため、発熱剤や乾燥剤として用いられている。この キ は ク ともよばれ、しっくいなどの建築材料や^(b)酸性土壌の改良剤として用いられている。また、キ の飽和水溶液は石灰水ともよばれ、^(c)ケ を吹き込むと白色沈殿を生じる。この白色の化合物は、石灰石や大理石、卵や貝殻の主成分でもある。石灰岩地帯では、ケ を含む雨水によってこの化合物が溶ける。つまり、鍾乳洞や鍾乳石・石筍は、^(d)主成分であるこの化合物が長年にわたり溶解や析出を繰り返した結果生じたものである。この化合物はセメントやガラスの原料、さらに歯磨き粉やチョークにも使われている。また、コ カルシウム二水和物はセッコウとして建築材料や塑像、医療用ギプスなどに用いられる。

問1 問題文中の ア ～ コ にあてはまる適切な語句または数字をそれぞれ答えよ。

問1	ア	2	イ	陽	ウ	アルカリ土類	エ	アルカリ	オ	炎色
	カ	生石灰	キ	水酸化カルシウム	ク	消石灰	ケ	二酸化炭素	コ	硫酸

問2 下線部(a)の成分で、カルシウムイオンと塩を形成し、ヒドロキシアパタイトとなる15族の元素を、元素記号で書け。

問2	P
----	---

問3 ウ 金属に属する元素の化合物で、胃などのエックス線検査の造影剤として使われているものは何か。化学式で書け。

問3	Ba
----	----

問4 下線部(b)の用途に使える理由は何か。

問4	土壌中の酸性生成成分を中和できるから。
----	---------------------

問5 下線部(c)の現象を化学反応式で示せ。

問5	化学反応式	$\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
----	-------	--

問6 下線部(d)の現象を可逆反応の式で表せ。

問6	反応式	$\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Ca(HCO}_3)_2$
----	-----	--

小 計	点
-----	---