

化 学

【注意】化学 問題 I～IVに解答するに当たって、必要があれば次の値を用いよ。

原子量：H=1.0, C=12, O=16

気体定数： $R = 8.3 \times 10^3$ [L·Pa/(K·mol)]

常用対数： $\log_{10}2 = 0.30$, $\log_{10}3 = 0.48$, $\log_{10}7 = 0.85$

化学 問題 I

次の文章を読み、問1～問7に答えよ。

〔図〕に示すように、ピストンで容積を変えることができ、バルブで外から気体、液体を注入できる密閉された容器（実験装置）を用いて、内部でエタノールを燃焼させる実験を行った。実験は、1 atm (1 気圧, 1.01×10^5 Pa), 25°Cで行われ、容器内部もエタノールを燃焼したときを除いては、ピストンを移動させることで1 atmとし、温度も25°Cに保った。1 atm, 25°Cでの気体1 molの体積は25 Lとする。

酸素を100 L入れた容器にエタノールを少量ずつ入れ、密閉した状態で燃焼させ、全部で46 gのエタノールを完全に燃焼させた。この操作により酸素は(①) L消費され、水と二酸化炭素CO₂が生成した。生成した水の質量は(②) gであり、生成したCO₂は1 atm, 25°Cで(③) Lの体積を占める。

その後、バルブより水を注入して容器内の水の量を62.5 Lとした。生成したCO₂が水に溶解し、平衡に達するのに十分な時間放置した。CO₂の水への溶解量をV [L] とすると、水に溶解していないCO₂の分圧は(④) atmと表すことができる。このときCO₂が溶解することで水の体積は変化せず、酸素は水に溶解しないものとする。また、水蒸気圧は無視できるものとする。

一定温度で、一定量の液体に溶ける気体の物質量は、液体に接している気体の圧力（混合気体の場合は分圧）に比例する。これを(⑤)の法則という。今、この法則はCO₂についても成り立つものとし、1 atm, 25°Cにおいて、CO₂は1 Lの水に0.80 L溶解するとする。この値を用いて計算すると、Vは(④) Lとなる。

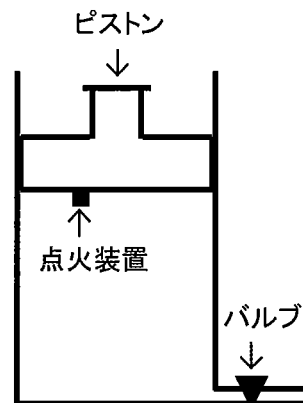
気体のCO₂が水に溶解し、さらに水と反応すると弱酸である〔あ〕が生成する。この反応が平衡に達したときの溶液中のCO₂濃度を[CO₂] [mol/L]とし、溶液中の〔あ〕濃度を[X] [mol/L]とする。このとき、平衡定数Kを $K = \frac{[X]}{[CO_2]}$ と

定義すると、 $K = 2.5 \times 10^{-3}$ となる。

溶液中の〔あ〕の一部は電離し、水素イオンH⁺と〔い〕になる。この反応が平衡に達したときの溶液中の〔い〕濃度を[Y] [mol/L]、水素イオン濃度を[H⁺] [mol/L]とする。このとき、溶液中の〔あ〕濃度は[X]であるので、電離定数K₁は $K_1 = \frac{[Y][H^+]}{[X]}$ と表され、 $K_1 = 2.0 \times 10^{-4}$ [mol/L]である。

さらに、溶液中の〔い〕の一部は電離し、水素イオンH⁺と〔う〕になる。この反応が平衡に達したときの溶液中の〔う〕濃度を[Z] [mol/L]とする。このとき、溶液中の〔い〕濃度は[Y]であるので、電離定数K₂は $K_2 = \frac{[Z][H^+]}{[Y]}$

と表され、 $K_2 = 5.0 \times 10^{-11}$ [mol/L]である。ただし、K₂はK₁に比べて非常に小さいため、中性および酸性条件では、〔う〕の生成量は無視できる。[CO₂]はK, K₁, [Y], [H⁺]を用いて、[CO₂] = (⑥)と表すことができる。この溶液中では[H⁺] = [Y]とみなすことができ、[H⁺]はK, K₁, [CO₂]を用いて、[H⁺] = (⑦)と表すことができる。さらに、[X], [Y]は[CO₂]に比べると非常に小さく無視することができる。したがって、(④)の値を用いて実験終了時のこの溶液のpHを計算すると、(⑧)となる。



〔図〕 実験装置

問1. (①)～(④)に入る数値を整数で答えよ。

問2. 〔あ〕～〔う〕に入る化学式を記せ。

問3. (④)に入る式をVを用いて表せ。

問4. (⑤)に入る語句を記せ。

問5. (⑥)に入る式をK, K₁, [Y], [H⁺]を用いて表せ。

問6. (⑦)に入る式をK, K₁, [CO₂]を用いて表せ。

問7. (⑧)に入る数値を有効数字2桁で答えよ。

化 学

化学 問題 II

次の文章を読み、問1～問7に答えよ。

原子番号53のヨウ素Iは第(①)周期、(②)族に属する元素であり、(②)族の元素は〔あ〕と呼ばれる。第2周期から第(①)周期までの〔あ〕の水素化合物はすべて常温・常圧で〔い〕色、〔う〕臭の気体である。これらの〔あ〕化水素は〔あ〕の原子と水素原子とが〔え〕結合で結ばれ、分子をつくっている。また、一般に〔あ〕化水素の沸点は分子量が大きいのほど高いが、分子量が最も小さなフッ化水素HFの沸点は、これらの〔あ〕化水素のうちで分子量が最も大きなヨウ化水素HIの沸点よりも高い。これはHF分子どうしが〔お〕結合をつくるためである。また、HIは水によく溶け、その水溶液は(㉔)を示す。しかしながら、HFはHIと同じように水によく溶けるが、その水溶液は(㉕)を示す。

HIは常温では比較的安定であるが、高温になると分解反応が起こり、水素分子 H_2 と気体のヨウ素分子 I_2 が生じる。この反応は可逆反応であり、生成した H_2 と I_2 からHIを生じる逆反応が起こる。HI、 H_2 、 I_2 の結合エネルギーはそれぞれ299 kJ/mol、436 kJ/mol、153 kJ/molである。したがって、2 molのHIからそれぞれ1 molの H_2 と I_2 を生じる反応の熱化学方程式は、次の式(1)で表される。



式(1)の(㉓)の符号から、この分解反応は〔か〕反応であることがわかる。この反応を進行させるためには、2 molのHI分子を2 molのH原子と2 molのI原子に解離させるために必要なエネルギー(㉔) kJを加える必要はなく、183 kJを加えることで反応が起こることがわかっている。このエネルギーを〔き〕エネルギーといい、反応物の分子どうしが衝突してできる〔き〕状態を経由して反応が進行していることを示している。正反応の〔き〕エネルギーが183 kJであること、および正反応が〔か〕反応であることから、逆反応の〔き〕エネルギーは(㉕) kJであることがわかる。

この反応の正反応の反応速度 v_1 は、反応が進むにつれ、しだいに小さくなるとともに、逆反応の反応速度 v_2 は大きくなる。正反応の速度定数を k_1 、逆反応の速度定数を k_2 とし、容器内のHI、 H_2 、 I_2 のモル濃度をそれぞれ、 $[HI]$ 、 $[H_2]$ 、 $[I_2]$ とすると、反応速度 v_1 、 v_2 は次の式(2)、式(3)で表される。

$$v_1 = [\quad \quad \quad] \cdots (2)$$

$$v_2 = [\quad \quad \quad] \cdots (3)$$

また、この反応の正反応として観測される見かけ上の反応速度 v は次の式(4)で表される。

$$v = [\quad \quad \quad] \cdots (4)$$

ある時間が経過すると、 v は0になり、見かけ上反応は停止した状態になる。このような状態を平衡状態という。

平衡状態にあるとき反応は停止しているように見えるが、分子レベルでは反応は常に起こっている。このことを調べるために次の(i)～(iv)の操作を行った。

- (i) 常温で密閉容器内にHIを封入した。容器を加熱し、HIの分解反応が起こる高温状態にし、平衡状態に至るまで温度を一定に保った。
- (ii) 容器を高温状態から急速に室温まで冷却した後、さらに液体窒素で冷却し、 H_2 以外の気体を凝縮・凝固、昇華させた。このとき冷却速度が速かったため、容器内の物質の組成は高温状態における平衡状態のときから変化しなかった。
- (iii) 容器内の H_2 を排気し、代わりに同じ物質量の重水素 D_2 (2H をDと表記する)を容器に入れた。冷却する前の高温状態に加熱し、(i)と同様に容器を高温状態に保った。
- (iv) 容器を高温状態から急速に室温まで冷却した。このとき、(ii)と同様に容器内の物質の組成は高温状態における平衡状態のときから変化しなかった。(a)容器内の気体の成分は、水素分子としては D_2 以外に H_2 とHDが生じていた。また(b)ヨウ化水素分子としてはHIの他にDIが生じていた。

以上のことから、平衡状態においても、分子レベルでは反応が常に起こっていることがわかる。

問1. (①)～(⑤)に入る適当な数を整数で記せ。

問2. 〔あ〕～〔き〕に入る適当な語句を記せ。

問3. (㉔)および(㉕)に入る適当なものを次の(ア)～(オ)から選び、記号で記せ。

(ア) 強酸性 (イ) 弱酸性 (ウ) 中性 (エ) 弱塩基性 (オ) 強塩基性

問4. v_1 、 v_2 、 v をそれぞれ k_1 、 k_2 、 $[HI]$ 、 $[H_2]$ 、 $[I_2]$ を用いて表せ。

問5. 下線部(a)の H_2 が生じたと考えられるすべての反応を化学反応式で表せ。

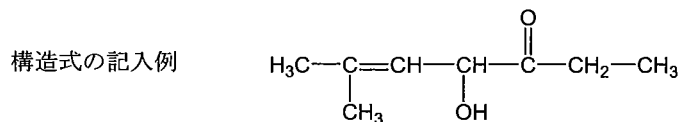
問6. 下線部(a)のHDが生じたと考えられるすべての反応を化学反応式で表せ。

問7. 下線部(b)のDIが生じたと考えられるすべての反応を化学反応式で表せ。

化 学

化学 問題 III

次の〔1〕～〔8〕の文章を読み、問1～問8に答えよ。構造式は例にならって記せ。



- 〔1〕化合物A～Cは、炭素原子、水素原子、酸素原子からなり、同じ分子式をもち、分子量は200以下である。
- 〔2〕28.2 mgの化合物Aを酸化銅(Ⅱ)とともに乾燥酸素によって完全燃焼させ、発生した気体を塩化カルシウム管、次にソーダ石灰管に通したところ、塩化カルシウム管の質量は21.6 mg増加し、ソーダ石灰管の質量は59.4 mg増加した。
- 〔3〕化合物A～Cを水酸化ナトリウム水溶液中で完全に加水分解した後中和したところ、1分子の化合物Aからは化合物Dが1分子と化合物Eが2分子、1分子の化合物Bからは化合物Dが1分子と化合物Fが2分子、1分子の化合物Cからは化合物Dと化合物Gと化合物Hがそれぞれ1分子得られた。
- 〔4〕化合物Dは、分子内に同じ官能基を2個もっていた。また、炭酸水素ナトリウム水溶液に化合物Dを加えると、二酸化炭素が発生した。
- 〔5〕化合物Eと化合物Fは互いに構造異性体で、化合物Eはヨードホルム反応を示さなかったが、化合物Fはヨードホルム反応を示した。
- 〔6〕化合物Fを硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液で酸化すると化合物Iが得られた。化合物Iは、酢酸カルシウムを空気を断った状態で強熱して熱分解することによっても得られる。
- 〔7〕化合物Gは、リン酸を触媒としてエチレンに水を付加させてつくることができる。
- 〔8〕化合物Hには同じ官能基をもった構造異性体が化合物Hを含めて4個存在し、化合物Hはそれらの中で沸点が最も低かった。

問1. 化合物Aの分子式を記せ。

問2. 化合物Dの分子内にある2個の同じ官能基の1個を、アミノ基に置き換えて得られる化合物の名称を記せ。

問3. 化合物Iの名称を記せ。

問4. 〔6〕の下線部の操作を何と呼ぶか。その名称を記せ。

問5. 〔8〕の4つの構造異性体の中で、不斉炭素原子をもつものの構造式を記せ。ただし、複数ある場合はすべての構造式を記し、該当するものがない場合には「なし」と記せ。なお、不斉炭素原子には*を付すこと。

問6. 化合物A, B, C, D, G, H, Iの中で、ヨードホルム反応を示すものはどれか。すべて選び、記号で答えよ。ただし、該当するものがない場合には「なし」と記せ。

問7. 化合物A～Cの構造式を記せ。

問8. 〔3〕において、56.4 gの化合物Cから18.9 gの化合物Hが得られた。このときの収率は何%か。整数で答えよ。ただし、収率とは、反応式から計算した生成物の質量に対する、実験で得られた生成物の質量の割合をいう。

化 学

化学 問題 IV

【1】次の問1～問5には、それぞれ高分子化合物に関する3つの文①・②・③がある。各問の3つの文について、誤りを含まないものを「○」、誤りを含むものを「×」としたとき、「○」「×」の正しい組み合わせは下の表のうちどれか。A～Hの記号で記せ。

	A	B	C	D	E	F	G	H
①	○	○	○	×	○	×	×	×
②	○	○	×	○	×	○	×	×
③	○	×	○	○	×	×	○	×

問1.

- ① タンパク質はアミノ酸が縮合重合した高分子化合物であるので、ニンヒドリン反応は見られない。
- ② タンパク質水溶液に、水酸化ナトリウム水溶液と少量の硫酸銅(II)水溶液を加えると、黒色の沈殿を生じる。
- ③ ペプチド結合の>N-H基と他のペプチド結合の>C=O基との間の水素結合により、タンパク質の二次構造は安定に保たれている。

問2.

- ① セルロースは酵素セルラーゼにより二糖が生じ、その二糖はインベルターゼにより単糖に分解される。
- ② セルロースに希酸を加えて長時間熱すると、加水分解されて単糖のグルコースが生成する。
- ③ アミロース、アミロペクチン、グリコーゲンのうち、枝分かれ構造が最も多いものはアミロペクチンである。

問3.

- ① 環状のアミド結合をもつε-カプロラクタムは、開環重合により高分子となり、ナイロン66が得られる。
- ② 炭素繊維は、アクリル繊維を不活性ガス中で高温にして炭化させてできる、強く軽い繊維である。
- ③ 多孔質で硬いシリカゲルと、弾性がありやわらかいシリコーン樹脂は、共にケイ素と酸素が結合した骨格を持つ。

問4.

- ① フェノール樹脂は、フェノールとホルムアルデヒドとが、付加反応と縮合反応を繰り返すことで作られる熱硬化性樹脂である。
- ② *p*-ジビニルベンゼンによって架橋された立体網目構造のポリスチレン樹脂に、強い酸性を示すスルホ基を導入した合成樹脂は、陽イオン交換樹脂となる。
- ③ ポリメタクリル酸メチル(アクリル樹脂)は、透明度が高く強度も強いことから、大型水槽などに使用される。

問5.

- ① フッ素樹脂(テフロン)は、付加重合によって作られ、耐熱性・耐薬品性・電気絶縁性に優れている。
- ② ポリ乳酸やポリグリコール酸は、分子中に-COONa基があり、きわめて高い吸水性能をもつ。
- ③ 生ゴムに加硫すると、ポリイソプレン分子が架橋されて、弾性の高いゴムができる。さらに架橋を多くすると、硬質のゴムになる。

【2】ポリスチレンは、スチレンモノマー(単量体)が鎖状に付加重合した高分子化合物であり、熱可塑性樹脂として広く使われている。ポリスチレンに関して、次の問6～問9に答えよ。解答の有効数字は2桁とする。

問6. ポリスチレンの単量体であるスチレンの構造式を記せ。

問7. 平均分子量が 7.8×10^4 であるポリスチレンの平均重合度はいくつか。

問8. 問7のポリスチレン 3.9 g をトルエンに溶解して 500 mL のポリスチレン溶液にした。ファントホッフの法則が成り立つとして、このポリスチレン溶液の浸透圧は 27°C で何 Pa か。

問9. 発泡ポリスチレン(発泡スチロール)は、ポリスチレンを発泡させたもので、断熱材や梱包材として広く使われている。発泡ポリスチレンは体積あたり 97.8% が空気であり、残りはすべて問7に示すポリスチレン分子とした場合、1辺が 1.0 m の立方体に成型した発泡ポリスチレン中に含まれるポリスチレンの物質量は何 mol か。ポリスチレンの密度は 1.05 g/cm^3 とする。