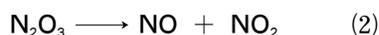


試験問題(記述式) — 理 科(化学)

(注意) 解答はすべて別紙解答用紙の定められた欄に書くこと。

1 文章を読み、各問に答えよ。計算問題の答は有効数字2桁で記し、問1～問3は計算過程も示せ。気体はすべて理想気体として扱えるものとし、その比熱は温度によらず一定とする。気体定数 $8.31 \text{ kJ}/(\text{mol}\cdot\text{K}) = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 。原子量 $\text{H} = 1.0$, $\text{N} = 14.0$, $\text{O} = 16.0$

〔I〕 五酸化二窒素 N_2O_5 の気体状態での分解に対して、以下の多段階の反応機構が提案されている。



式(1)から(3)を足し合わせると、 $2\text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ がえられる。式(1)の反応は他の反応に比べて非常に遅いので、全体の分解反応の反応速度式は $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$ で表される。

下表は容積一定の密閉容器に閉じ込めた N_2O_5 の 37°C における分圧の時間経過を示したものである。

時間 (s)	分圧 (Pa)
0	112.3
1,000	94.5
2,000	79.5
3,000	66.9

問1 表の1,000～2,000 sの区間における平均反応速度と平均濃度を用いて、反応速度定数 k を求めよ。

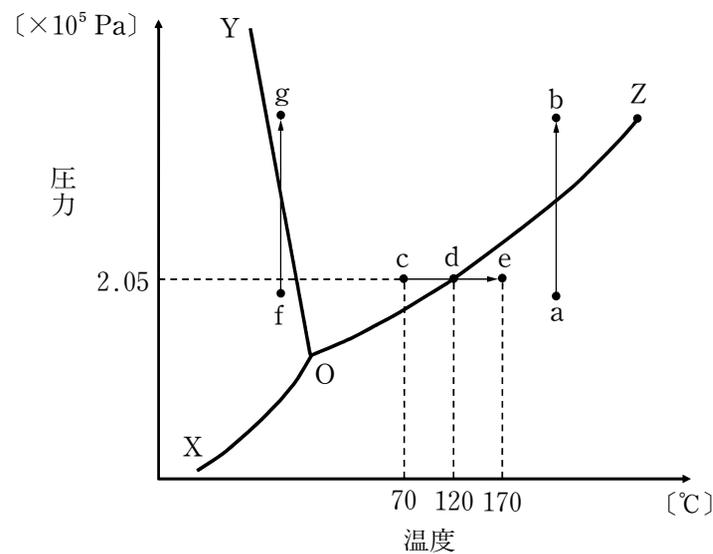
問2 N_2O_5 分圧が 62.0 Pa のときの酸素分子 O_2 の生成速度を求めよ。

問3 $\text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ 反応の反応熱を計算せよ。ただし、 N_2 と O_2 の結合エネルギーはそれぞれ 942 kJ/mol , 494 kJ/mol であり、二酸化窒素 NO_2 (気) 1 mol を原子 N (気) 1 mol と原子 O (気) 2 mol に分解するのに必要なエネルギーは 932 kJ/mol とする。また、 N_2O_5 の生成熱は -11 kJ/mol とする。

問4 N_2O_5 の分解反応に関して記述内容が最も適当なのはどれか。記号で解答欄に記せ。

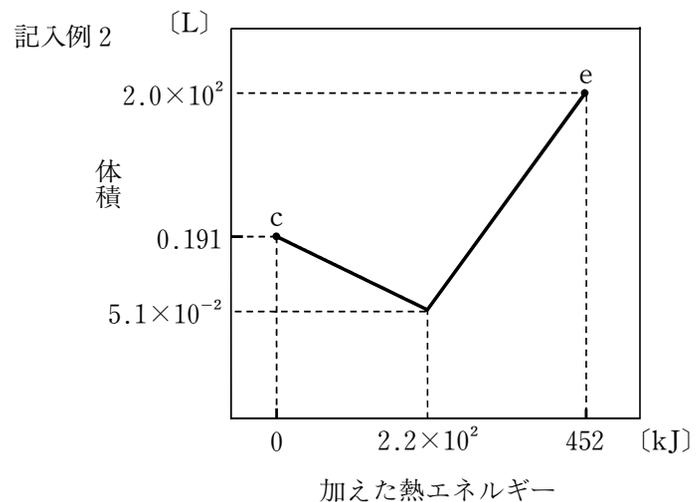
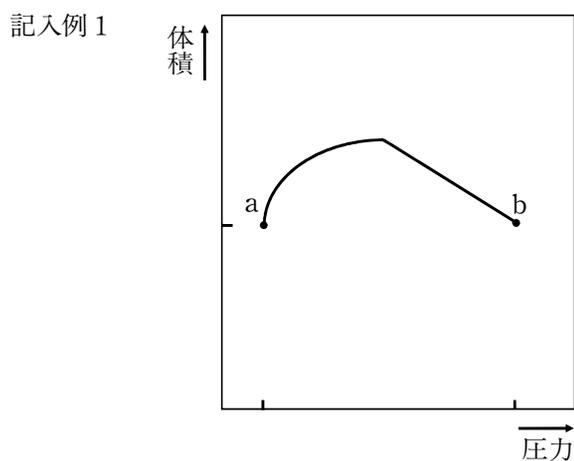
- (ア) 反応温度を上げると、活性化エネルギーが低下し、反応速度定数は大きくなる。
- (イ) 式(2)の反応の活性化エネルギーは式(1)の反応の活性化エネルギーより大きい。
- (ウ) 時間 0 s における N_2O_5 分圧を増加させても、反応速度定数の値は変化しない。
- (エ) 時間の経過とともに分圧の低下が緩やかになるのは、活性化エネルギーが変化するからである。
- (オ) NO_2 から N_2O_4 が生成する反応は発熱反応なので、反応終了後に温度を上げると、 N_2O_4 が増加する。

〔II〕 図は水の状態図を模式的に示したものであり、いろいろな温度、圧力において水 H_2O がどのような状態にあるかを示している。OX は昇華圧曲線、OY は融解曲線、OZ は蒸気圧曲線という。



問5 容積を変えることのできる密閉容器を H_2O で満たし、点 a で表される状態から点 b まで温度を一定に保ったまま圧力をゆっくりと上げた。このときの圧力と体積の関係を表すグラフの概形を、記入例 1 にならって解答用紙に記入せよ。

問6 容積を変えて圧力を一定に保つことのできる密閉容器を 180 g の H_2O で満たし、点 c で表される状態 (70°C , $2.05 \times 10^5 \text{ Pa}$) においた。このときの H_2O の体積は 0.191 L であった。この状態から、圧力を一定に保ったまま、OZ 曲線上の点 d (120°C , $2.05 \times 10^5 \text{ Pa}$) を経て、点 e (170°C , $2.05 \times 10^5 \text{ Pa}$) まで温度を上昇させた。この状態変化に 452 kJ の熱エネルギーを必要とした。点 c から点 e までの状態変化について、加えた熱エネルギーと体積の関係を表すグラフの概形を、記入例 2 にならって解答用紙に記入せよ。また、状態を示す数値も記入例 2 にならって記入せよ。ただし、液体の H_2O の密度と比熱は一定とし、比熱の値は $4.2 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$ とする。また、 $2.05 \times 10^5 \text{ Pa}$ における蒸発熱を 39.6 kJ/mol とする。



問7 点 f で表される状態から点 g で表される状態に、温度を一定に保ったまま圧力を変化させて OY 曲線を横切るとき、体積はどうなるか。ルシャトリエの原理によって説明せよ。

2 以下の問題で必要があれば、相対質量として次の値を用いよ。相対質量： $^1\text{H} = 1.0$, $^{12}\text{C} = 12.0$

〔I〕 次の文章を読み、各問に答えよ。

ハロゲンの単体はいずれも (ア) 結合からなる二原子分子で、有色・有毒の物質である。実験室で塩素を作るには①酸化マンガン(IV)に濃塩酸を加えて加熱する方法や、②高度さらし粉 ($\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) に塩酸を加えて塩素を発生させる方法がある。工業的には (イ) 水溶液の電気分解でつくられる。

単体の臭素は③希硫酸中、臭化カリウムを酸化マンガン(IV)で酸化すると得られる。また、臭化カリウム水溶液に塩素水を加えると単体の臭素が遊離する。

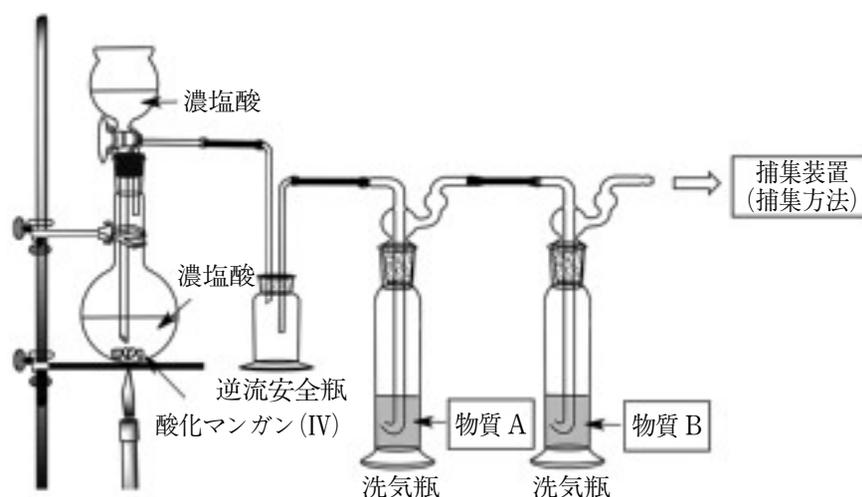
問1 (ア) に語句を、(イ) には化学式をそれぞれ記せ。

問2 下線部①～③の反応式を記せ。

問3

(1) 下線部①の反応により乾燥した純粋な塩素を得るため、下図のような装置を用いた。洗気瓶に入っている物質 A と物質 B は何か。名称で答えよ。また、それらを用いる理由をそれぞれ答えよ。

(2) 生成した塩素の捕集方法を記せ。



問4 天然に存在するハロゲン元素には同位体が存在し、塩素には ^{35}Cl (相対質量 35.0) と ^{37}Cl (相対質量 37.0) の同位体が約 3 : 1 で、また臭素には ^{79}Br (相対質量 79.0) と ^{81}Br (相対質量 81.0) の同位体が約 1 : 1 で存在する。そのため、ハロゲン置換された炭化水素には、相対質量の異なる分子が同位体の存在比を反映して複数存在する。例えば、水素原子と炭素原子が ^1H と ^{12}C のみとするならば、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ には相対質量 78.0 と相対質量 80.0 の分子が約 3 : 1 で存在することになる。

$\text{CH}_2\text{ClCHBr}_2$ にも相対質量が異なる分子が数種類存在する。これらの分子それぞれの相対質量とその存在比を、解答欄の表記例にならって整数で記せ。ただし、水素原子と炭素原子は ^1H と ^{12}C のみとする。

〔Ⅱ〕 次の文章を読み、各問に答えよ。

炭素とケイ素は周期表の14族に属する非金属元素である。これらの原子は〔ア〕個の価電子をもち、一般に共有結合の化合物を作る。ケイ素の酸化物〔イ〕は自然界では、おもに石英として存在し、石英の透明な大きな結晶を〔ウ〕、風化などによって細くなった砂状のものを〔エ〕という。〔イ〕を水酸化ナトリウムと混合して融解すると〔オ〕となり、さらに〔オ〕に水を加えて加熱すると、水ガラスと呼ばれる無色透明の粘性の大きな液体が得られる。水ガラスの水溶液に希塩酸を加えると、〔カ〕と呼ばれる白色ゲル状沈殿が生成する。さらに、〔カ〕を加熱して脱水するとシリカゲルになる。①シリカゲルは乾燥剤や吸着剤として利用される。

一方、炭素の酸化物である二酸化炭素は水に少し溶けて炭酸水となる。二酸化炭素を②石灰水に通じると白色沈殿を生じるが、③二酸化炭素を過剰に通じると沈殿は溶解し、再び透明な液体となる。

問5 〔ア〕～〔カ〕に当てはまる語句を記せ。ただし、〔イ〕と〔オ〕は化学式で答えよ。

問6 下線部①の用途が可能である理由を50字程度で記せ。

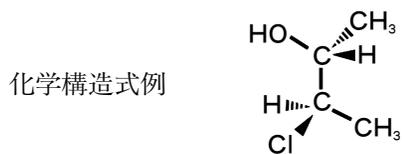
問7 下線部②と③の化学反応式をそれぞれ記せ。

3

〔I〕 次の(1)~(5)の記述を読み、各問に答えよ。

- (1) グルコースは分子式 $C_6H_{12}O_6$ の単糖類であり、発酵によりエタノールや⑦乳酸を生成する。
- (2) グルコースは①無水酢酸と反応する。
- (3) グルコースは、水溶液中では3種類の②異性体 A, B, Cが平衡状態で存在している。
- (4) グルコース水溶液が還元性を示すのは、異性体 A が存在するためである。
- (5) 二糖類である③スクロースは、④異性体 B と β -フルクトースが脱水縮合した構造をもつ。

問1 下線部⑦の乳酸には互いに鏡像異性体である2種類の異性体が存在する。この2種類の異性体の化学構造式を互いに鏡像の関係にあることがわかるように記せ。なお、化学構造式はくさび形表示を用いた次の例にならって答えよ。ただし、図中の実線で表わされた結合は紙面と同平面、実線のくさび形(太い線)で表された結合は紙面の手前、破線のくさび形で表された結合は紙面の向こう(裏)側にあることを示す。

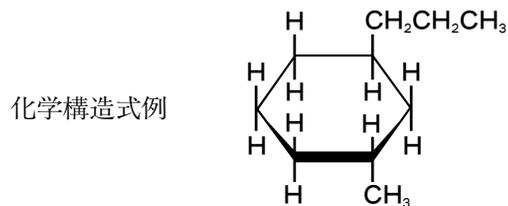


問2 下線部①の化学反応において、グルコース 1 mol に対して反応する無水酢酸は約何 mol か整数で記せ。

問3 下線部④の化学反応において、反応前後で変化した官能基の化学構造を次の例にならって記せ。

記入例 $-CH_3$, $-SO_2OCH_3$

問4 下線部②の異性体 A, B, C の化学構造式を立体構造がわかるように次の例にならってそれぞれ記せ。



問5 下線部③のスクロース水溶液は還元性を示さない。その理由を記せ。

問6 下線部③のスクロースは酵素の作用により分解し、グルコースとフルクトースの等量混合物を与える。この酵素の名称は何か、また、得られる等量混合物のことを何というか、それぞれ記せ。

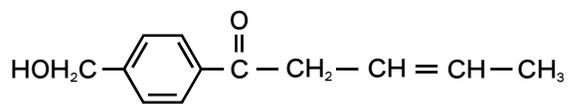
問7 下線部④の脱水縮合により形成される結合の総称を記せ。

〔II〕 炭化水素化合物 A, B, C に関する次の(1)~(7)の記述を読み, 各問に答えよ。

必要があれば, 原子量として, H = 1.0, C = 12.0, O = 16.0 を用いること。

化学構造式および化学反応式は次の例にならって答えよ。ただし, 立体異性体は考慮しなくてよい。

化学構造式例



化学反応式例



- (1) 化合物 A, B, C は互いに構造異性体の関係にある。
- (2) 化合物 A は, 高温高压下ニッケルを触媒として, ベンゼンが水素と完全に反応することにより得られる。
- (3) 化合物 B を低温にてオゾンと反応させた後, 亜鉛を作用させると, ともにカルボニル化合物の化合物 F と化合物 G が生成した。なお, この反応は次式のように進行するものとする。ただし, R¹~R⁴ はアルキル基または水素とする。



- (4) 化合物 C を(3)と同様に反応させたところ, 同じくカルボニル化合物の化合物 F と化合物 H が生成した。
- (5) 化合物 G は還元性を示さなかったが, 化合物 F と化合物 H は還元性を示した。
- (6) 化合物 F, 化合物 G 及び化合物 H は, いずれも枝分かれ (分枝) 構造をもたない。
- (7) 72 mg の化合物 H を完全燃焼させると, 176 mg の二酸化炭素と 72 mg の水が生成した。

問 8 化合物 A の分子式と化合物名を記せ。

問 9 (2)の下線部の反応と関連して, ベンゼンの反応性について記述した次の文章を読み, 空欄 (ア) と (イ) にあてはまる適語を記せ。

ベンゼンは, 非常に安定な環構造をもつため, 水素との反応により化合物 A を生じるような (ア) 反応よりも, 塩素と鉄粉を作用させてクロロベンゼンを生じるような (イ) 反応を起こしやすい。

問10 化合物 B および化合物 C の化学構造式を記せ。

問11 化合物 H の完全燃焼の化学反応式を記せ。

