

## 化 学 (全2の1)

全問をとおして必要があれば、次の原子量を用いよ。H = 1.0, C = 12, O = 16, Ca = 40

- 1 過酸化水素水を 294 K で静置してもほとんど変化がみられないが、この溶液に塩化鉄(III)水溶液を加えるとガスが激しく発生し分解する。そこで 1.0 mol/L の過酸化水素水 20 mL に少量の塩化鉄(III)水溶液を加えて 294 K に保ちながら、その分解により発生するガスを水上置換で捕集し、体積を 30 秒ごとに測定した。その結果、下表のような結果が得られた。以下の設問に答えよ。ただし、気体定数は  $R = 8.3 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ 、294 K における大気圧は  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、水蒸気圧は  $2.49 \times 10^3 \text{ Pa}$  とし、反応前後で過酸化水素水の体積は変化しないものとする。なお気体は理想気体として扱い、数値を問う設問に関しては、特に指定がない限り有効数字 2 桁で解答せよ。

時間(秒(s))	0	30	60	90	120
捕集量(mL)	0	37	63	84	X

- (1) 下線部の化学反応式を示せ。
- (2) 反応開始 30 秒後において、分解された過酸化水素の物質量はいくらか。
- (3) 反応開始から 30 秒の間に過酸化水素が分解する平均の反応速度  $\bar{v}$  はいくらか。
- (4) 反応開始から 30 秒の間に過酸化水素が分解する反応の速度定数  $k$  を計算せよ。ただし、反応速度  $v$  は過酸化水素の濃度に比例するものとし、計算には反応開始から 30 秒後までの過酸化水素の平均濃度と平均分解速度  $\bar{v}$  ((3)の値)を用いよ。
- (5) 反応開始 90 秒から 120 秒の間に過酸化水素が分解する反応の速度定数  $k'$  を求めたところ、(4)で求めた値と同じであった。120 秒後のガスの捕集量 X は何 mL か。整数で示せ。
- (6) この化学反応は、温度が 10 K 上昇するごとに反応速度が 2 倍になることがわかっている。このように、温度を上げると反応速度が飛躍的に大きくなる理由について簡潔に説明せよ。
- (7) 過酸化水素水に肝臓片を加えると、塩化鉄(III)水溶液を加えた時と同様に、ガスが激しく発生し分解する。しかしこの反応では、反応速度が最大になるときの温度が存在し、この温度以上になると反応速度は著しく低下する。波線部の理由を簡潔に述べよ。

- 2 鉄は我々の生活に密接に関与していることに加え、生体内でも重要な役割を担っている元素である。単体は、高炉で鉄鉱石(赤鉄鉱や磁鉄鉱など)を還元することで得られるが、単体の鉄は腐食しやすいため、トタンなどのめっきにみられるような表面保護加工が施され用いられる場合も多い。単体の鉄は塩酸に溶け、ここに塩素を吹き込むと鉄のイオンは酸化されて黄褐色の(ア)水溶液が得られる。ここに(イ)水溶液を加えると濃青色沈殿を生じ、(ウ)水溶液を加えると溶液は血赤色となる。いま、沸騰水に(ア)の水溶液を滴下して得られた赤褐色の溶液をセロハンの袋に入れ、純水中に一定時間浸し透析を行った。その後セロハンから赤褐色の溶液を取り出し、少量の電解質溶液を加えると赤褐色の沈殿が生じた。以下の設問に答えよ。

- (1) 波線部の赤鉄鉱の主成分の組成式と、この化合物中の鉄の酸化数を答えよ。また、この化合物が一酸化炭素によって完全に還元される反応の化学反応式を書け。
- (2) 文中の(ア)~(ウ)に当てはまる適切な化学式を書け。

## 化 学 (全2の2)

- (3) 下線部(i)について、トタンの表面に傷がついても内部の鉄が腐食しにくい理由を簡潔に答えよ。
- (4) 下線部(ii)の透析を行った後の水に、モル濃度の等しい以下の(ア)~(カ)の各塩の水溶液を一定量加えた場合、最も沈殿を生じやすいと考えられるものを記号で答えよ。また、生じた沈殿の化学式を答えよ。
- (ア)  $ZnCl_2$       (イ)  $Ba(OH)_2$       (ウ)  $Na_2CO_3$       (エ)  $AgNO_3$       (オ)  $K_2CrO_4$       (カ)  $Na[Al(OH)_4]$
- (5) 下線部(iii)について、モル濃度が等しい以下の(ア)~(カ)の各塩の水溶液を一定量加えた際に、最も多くの沈殿を生成するものを記号で答えるとともに、選択肢中からその塩を選択した理由を簡潔に述べよ。
- (ア)  $NaCl$       (イ)  $AlCl_3$       (ウ)  $Na_3PO_4$       (エ)  $K_2SO_4$       (オ)  $CaCl_2$       (カ)  $KNO_3$

3 (a) 化合物 A は(ア)の分子式を持つ有機化合物であり、カルシウムカーバイド(炭化カルシウム)の小粒を穴をあけたアルミニウム箱で包み、水中に沈めることで生成することができる。化合物 A は(イ)を持っているため、水素、ハロゲン、水などさまざまな物質と容易に付加反応を起こすことが知られており、多くの化学薬品の共通原料として利用されている。化合物 A を白金またはニッケル触媒の存在下で等しい物質量の水素と反応させると、化合物 B が得られる。また、化合物 A に酢酸を付加させると化合物 C が得られ、さらに化合物 C を付加重合させると、接着剤の原料である化合物 D が得られる。化合物 D を水酸化ナトリウム水溶液で処理し、加水分解すると親水性の化合物 E を得ることができる。この化合物 E を酸性条件下でホルムアルデヒドと反応させることで生じる化合物 F は日本初の合成繊維として外科用縫糸などに広く利用されている。化合物 A を加熱した石英管などに通すと付加重合反応によって化合物 G が生成するが、チーグラー・ナツタ触媒の存在下で反応させると化合物 H が生じる。この化合物 H は本来導電性を持たないといわれていたが、導電性を持つ化合物 H を発見した日本人の(ウ)は 2000 年にノーベル化学賞を受賞した。以下の設問に答えよ。ただし、物質はすべて標準状態であるとし、数値を問う設問に関しては有効数字 2 桁で答えよ。

- (1) 文中の(ア)~(ウ)に当てはまる適切な分子式、語句または人名を記せ。
- (2) 下線部(a)について
- ①この反応の化学反応式を答えよ。
- ②純度 72% のカルシウムカーバイド 20 g を用いて反応を行なったとき、何 L の化合物 A を生じるか。なお、発生した気体は全て化合物 A とする。
- (3) 下線部(b)について、化合物 A の反応は付加反応が主であるが、反応条件によっては置換反応が起こることもある。化合物 A とアンモニア性硝酸銀水溶液を反応させたとき、生成する置換体の構造式を例にならって答えよ。
- (4) 100 g の化合物 D を完全に加水分解すると、化合物 E は理論上何 g 得られるか。
- (5) 下線部(c)の反応のことを何と呼ぶか。
- (6) 化合物 E について、化合物 A に水を付加した後、重合反応を行なうことでも化合物 E が得られると予測されるが、実際にはこの方法では化合物 E は得られない。この理由を具体的な化合物名に言及しながら 50 字程度で説明せよ。
- (7) 化合物 C の構造式を例にならって答えよ。また、化合物 F と G の名称を答えよ。

構造式の例  $CH_2(OH)-CO-CHCl-CH=CH_2$