

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 = 1.0, Li = 6.9, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0, Na = 23.0, S = 32.1, K = 39.1, Co = 58.9

$\sqrt{2} = 1.4$, $\sqrt{3} = 1.7$, $\sqrt{5} = 2.2$, $\sqrt{7} = 2.6$, $\sqrt{11} = 3.3$, $\sqrt{13} = 3.6$, $\sqrt{17} = 4.1$, $\sqrt{19} = 4.4$

アボガドロ定数: 6.0×10^{23} /mol, ファラデー定数: 9.6×10^4 C/mol, 気体定数: 8.3×10^3 Pa·L/(K·mol)

1. 次の文章を読み、 には化学式、 には適切な語句、 には有効数字 3 桁の数値、 には有効数字 2 桁の数値を入れなさい。 には選択肢の中から適切な語句を選んで記号 a ~ d で答えなさい。なお、必要であれば、表に示す 25℃, 1.013×10^5 Pa における生成熱を用いなさい。また、25℃, 1.013×10^5 Pa における水 H₂O (液) の蒸発熱は 44.0 kJ/mol である。

(1) 窒素原子は 5 個の価電子をもち、アンモニア NH₃ を形成する際、3 個の価電子は水素原子との結合に用いられ、残り 2 個は非共有電子対となる。NH₃ の非共有電子対は様々な原子、分子、イオンと相互作用する。例えば、金属イオン Ag⁺, Cu²⁺, Fe²⁺, Zn²⁺ の硝酸塩をそれぞれ含む 4 種の水溶液に過剰量の NH₃ 水を加えると、1 種の金属イオンのみ を生成して沈殿する。それ以外の金属イオンは、非共有電子対をもつ NH₃ が 結合して錯イオンを形成する。一方、NH₃ の沸点がメタン CH₄ の沸点よりも のは、NH₃ の極性が大きく、分子間に 結合が生じるためである。

(2) 工業的な NH₃ 合成の原料である水素 H₂ は、金属触媒存在下、主に天然ガスと水蒸気を用いて製造される。天然ガスの主成分である CH₄ (気) を H₂O (気) と反応させると、H₂ (気) と一酸化炭素 CO (気) が生成する。この反応の熱化学方程式は、

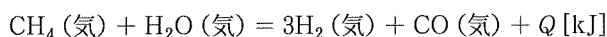
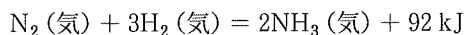


表 生成熱 [kJ/mol]

CO (気)	110.5
CO ₂ (気)	393.5
CH ₄ (気)	74.9
H ₂ O (液)	285.8

と表される。25℃, 1.013×10^5 Pa における反応熱 Q は kJ である。さらに、発生した CO (気) が H₂O (気) と反応することで、H₂ (気) と二酸化炭素 CO₂ (気) の混合気体が得られる。この反応の 25℃, 1.013×10^5 Pa における H₂ (気) 1.00 mol あたりの反応熱は kJ である。また、混合気体中の CO₂ は、炭酸カリウム K₂CO₃ 水溶液に通し、 に変換することで除去できる。

(3) 気体の N₂ と H₂ から NH₃ が生成する反応は可逆反応であり、その熱化学方程式は下記のように表される。



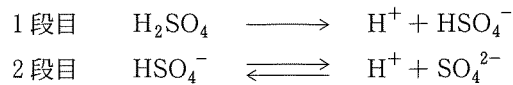
この反応の平衡は、 になるほど右向きに移動する。ここで、体積が 0.22 L の密閉容器に、1.0 mol の N₂ と 3.0 mol の H₂ を封入した。温度を 540 K に保ったところ、1.8 mol の NH₃ が得られた。このときの容器内の圧力は Pa で、平衡定数は (mol/L)⁻² である。また、容器内の温度を 800 K に変えて圧平衡定数を求めたところ、 3.5×10^{-14} Pa⁻² であった。このときの平衡定数は (mol/L)⁻² である。

《 の選択肢 a : 高温高圧 b : 高温低圧 c : 低温高圧 d : 低温低圧 》

2. 次の文章を読み、(ア) (イ) には分子式、(ウ) (エ) (キ) には適切な語句、(オ) (カ) (ケ) (コ) (サ) には有効数字 2 桁の数値、(ク) には整数をそれぞれ入れなさい。

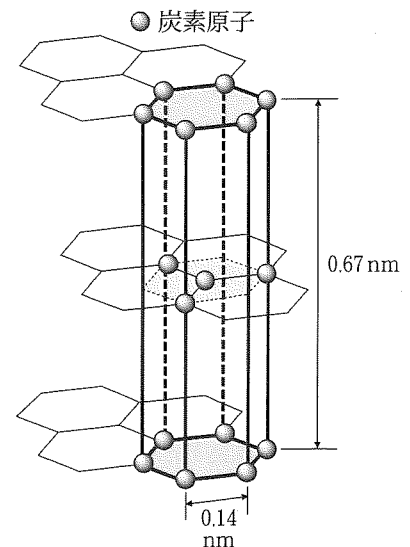
(1) 硫黄にはいくつかの同素体が存在する。常温で安定に存在する斜方硫黄は環状分子であり、その分子式は (ア) である。硫黄を燃焼し、さらに酸化バナジウムを触媒として空气中で酸化すると (イ) が得られる。(イ) を濃硫酸に吸収させて (ウ) とし、これを希硫酸と混合して濃硫酸にする。このような硫酸の工業的製法を (エ) という。

ある濃度範囲の硫酸では、 H_2SO_4 は、水素イオン H^+ 、硫酸水素イオン HSO_4^- 、硫酸イオン SO_4^{2-} になっており、以下のように電離している。以下の式の 1 段目の電離は完全に進むが、2 段目の電離は必ずしも完全には進まない。

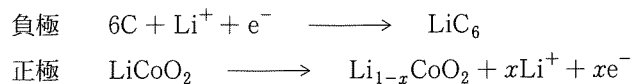


上記電離式の 2 段目の電離定数が $K = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ であるとき、 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ の硫酸において、1 段目の電離で生じた HSO_4^- のうち、 H^+ と SO_4^{2-} に電離する HSO_4^- の物質量の割合は (オ)、 H^+ の濃度は (カ) mol/L と求められる。

(2) 黒鉛は右図に示すように 6 つの炭素原子を頂点とする正六角形を基本単位とする平面構造が層状に積み重なった結晶構造をもつ。基本単位となる正六角形的位置は 1 層おきにちょうど上にくる。この平面構造どうしは (キ) 力で結びついているため、層に沿ってはがれやすい。右図の太線で示す正六角柱中には (ク) 個の炭素原子が含まれており、密度は (ケ) g/cm^3 となる。

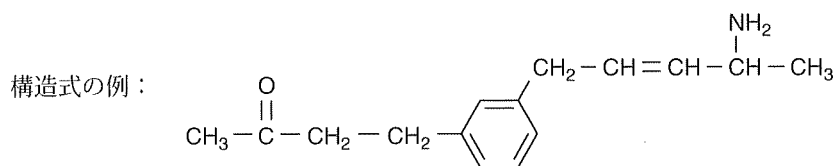


黒鉛はリチウムイオン電池の負極に用いられている。負極の黒鉛では層間に炭素原子 6 個あたりリチウムが 1 個まで出入りできる。また、正極のコバルト酸リチウム LiCoO_2 も層状構造になっており、リチウムが出入りできる。充電すると LiCoO_2 から一部のリチウムがとれて $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ($0 < x \leq 0.50$) となる。電解液にはリチウム塩を溶解させた有機溶媒を用いる。充電時のイオン反応式は次のとおりであり、放電時は逆反応となる。



負極である炭素の充電反応では炭素 1.0 g あたり (コ) Ah の電気量を貯めることができる。このリチウムイオン電池について、負極は黒鉛のみ、正極は LiCoO_2 のみの状態から充電を行なった。この電池に 2.0 Ah の電気量を貯めることで、 LiCoO_2 から $\text{Li}_{0.50}\text{CoO}_2$ までリチウムがとれたとする。このとき、黒鉛と LiCoO_2 の質量は合計で (サ) g 必要である。ただし、充電時のイオン反応式以外の反応は起こらないとする。また、Ah は電気量を表す単位であり、 $1 \text{ Ah} = 3.6 \times 10^3 \text{ C}$ である。

3. 次の文章を読み、(ア) (ケ) (サ) (ス) (セ) には構造式、(イ) (カ) には有効数字3桁の数値、(ウ) (キ) (ク) には分子式、(エ) (コ) (シ) には化合物名、(オ) 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) 植物や動物に含まれている油脂は、グリセリンと高級脂肪酸のエステルである。グリセリンの構造式は (ア) である。動物由来の油脂 A は、炭素数が 18 の 3 種の脂肪酸から構成され、それらの脂肪酸の不飽和度はすべて異なる。1.00 mol の油脂 A にニッケルを触媒として水素を付加すると、4.00 mol の水素分子が消費され、飽和脂肪酸のみからなる油脂 B が生成した。また、1.00 g の油脂 A を完全にけん化するのに必要な水酸化ナトリウムの質量は (イ) mg であった。油脂 A のけん化により得られた脂肪酸塩に塩酸を加えることにより 3 種の脂肪酸が得られた。3 種の脂肪酸のうち、最も融点が低い脂肪酸の分子式は (ウ) である。
- (2) 合成繊維であるナイロン66は、二価カルボン酸の (エ) と二価アミンのヘキサメチレンジアミンとの (オ) 反応により得られる (オ) 重合体である。1 分子のナイロン66に 225 個のアミド結合が含まれるとすると、その分子量は (カ) である。
- (3) 炭素、水素、酸素、窒素のみから構成されている化合物 C、D は、分子量 177 で互いに構造異性体であり、いずれも二置換のベンゼン環をもつ。化合物 C はアミド結合をもつが、化合物 D はアミド結合をもたない。
- (i) 化合物 C はオルト位に置換基をもつ二置換芳香族化合物であり、2 つのカルボニル基 (>C=O) がベンゼン環の炭素に直接結合している。化合物 C 88.5 mg を完全燃焼させたところ、二酸化炭素 220 mg と水 49.5 mg が生成した。したがって、化合物 C の分子式は (キ) である。化合物 C にヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて温めると、特異臭をもつ黄色結晶である化合物 E が生じた。また、化合物 C を塩酸で加水分解すると、カルボキシ基を 1 つもつ芳香族化合物 F が得られた。化合物 F のカルボキシ基とカルボニル基を還元することで、分子量 152 で 2 つのヒドロキシ基をもつ芳香族化合物 G が生成した。次に、1 mol の化合物 G と 1 mol の化合物 H を、酸触媒を用いて反応させたところ、七員環構造をもつ芳香族化合物 I と水が 1 mol ずつ得られた。なお、化合物 H は触媒を用いてアセチレンに水を付加することにより得られる。したがって、化合物 E の分子式は (ク)、化合物 C の構造式は (ケ)、化合物 H の化合物名は (コ)、化合物 I の構造式は (サ) である。
- (ii) 化合物 D はパラ位に置換基をもつ二置換芳香族化合物である。化合物 D をさらし粉水溶液に加えると、呈色した。また、化合物 D 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 J と化合物 K が得られた。化合物 J を塩酸に溶かし、冷却しながら亜硝酸ナトリウム水溶液とナトリウムフェノキシド水溶液を加えてジアゾカップリングを行うと、アゾ染料として用いられる芳香族化合物 L が得られた。カルボキシ基をもつ化合物 K は、分子量が 86.0 で、炭素原子間に不飽和結合をもつが、シストランス異性体は存在しない。また、化合物 K をメタノールによりエステル化した化合物 M から得られるアクリル樹脂は、有機ガラスともよばれる。したがって、化合物 K の化合物名は (シ)、化合物 L の構造式は (ス)、化合物 D の構造式は (セ) である。