

化 学 (その 1)

必要ならば、ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$, $H = 1.00$, $C = 12.0$, $N = 14.0$, $O = 16.0$ の原子量を用いよ。気体は、実在気体とことわりがない限り、理想気体として扱うものとし、1 molあたりの気体の体積は、0 °C, $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ で 22.4 L とする。

第1問 次の文章を読んで、以下の問い合わせ(問1～3)に答えよ。

イオン交換膜には、陽イオンだけを通す陽イオン交換膜と、陰イオンだけを通す陰イオン交換膜とがある。電気分解の際にこれらのイオン交換膜を用いると、種々の化合物の工業的製造が可能になる。例えば、陽極に炭素、陰極に鉄の電極を用いて、塩化ナトリウム水溶液を電気分解すると、陽極では反応(ア)が起こる。陰極では反応(イ)が起こり、陰極付近の(ウ)イオンの濃度が大きくなる。この水溶液を濃縮すると、(エ)が得られるが、このままではこれに塩化ナトリウムが混じってしまう。そこで、陰極と陽極の間に(オ)イオン交換膜を入れて電解槽を2室に分けて、陰極側には水のみを、陽極側には塩化ナトリウム水溶液を入れて電気分解すると、陰極側から純度の高い(エ)が得られる。また、陽極と陰極の電気分解で発生した気体を反応させ、これを水に吸収させて(カ)を製造する。

問1 文章中の(ア), (イ)に適切なイオン反応式を、(ウ)～(カ)に適切な語句または物質名を入れよ。

問2 塩化ナトリウム水溶液の電気分解において、陰極で金属ナトリウムが析出しないのはなぜか。20字以内で答えよ。

問3 図1のように陽イオン交換膜と陰イオン交換膜で電解槽を同じ大きさのI～IIIの3室に区切り、各室に 0.200 mol/L 塩化ナトリウム水溶液を 2.00 L ずつ入れ、 $9.65 \times 10^3 \text{ C}$ の電気量を流して電気分解した。以下の1)～3)に答えよ。

- 1) このとき陰極で発生する気体の体積は標準状態で何Lか。有効数字3桁で答えよ。ただし、発生した気体は溶液には溶けないものとする。
- 2) 電気分解の前後でII室の溶液の体積は変わらないものとすると、電気分解終了後のII室のナトリウムイオン濃度[mol/L]はいくらか。有効数字3桁で答えよ。
- 3) 図1の2枚のイオン交換膜の位置を互いに入れ替えると、電気分解終了後の各室のナトリウムイオン濃度[mol/L]の大小関係はどのようになるか。各室のナトリウムイオン濃度[mol/L]をそれぞれ[I], [II], [III]で表し、解答例のように等号あるいは不等号を用いて答えよ。

解答例: [I] > [II] = [III]

化 学 (その 2)

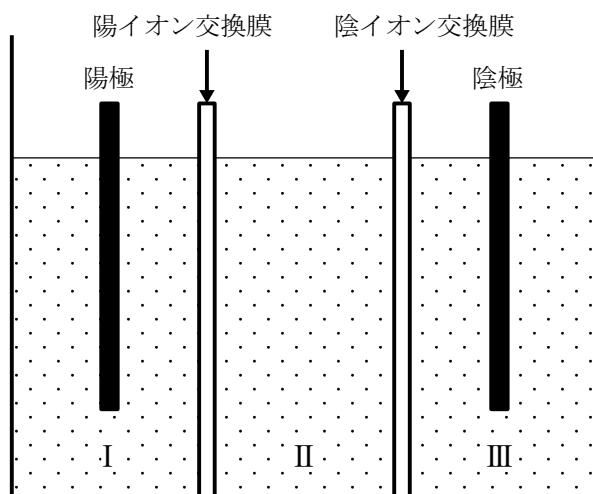


図 1

化 学 (その 3)

第2問 次の文章を読んで、以下の問い合わせ(問1～5)に答えよ。

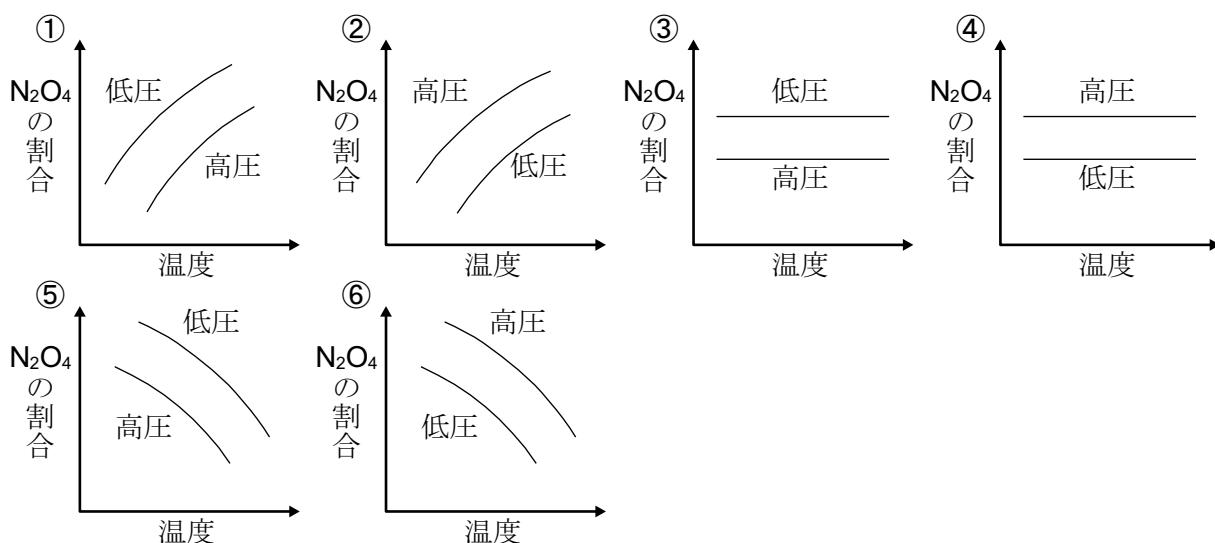
一酸化窒素は(ア)の気体で、実験室では₍₁₎銅に硝酸を反応させると得られる。一酸化窒素は空气中ですみやかに酸化され、(イ)の気体である二酸化窒素になる。二酸化窒素は、実験室では₍₂₎銅に硝酸を反応させて直接得ることもできる。常温では、二酸化窒素の一部が(ウ)の気体の四酸化二窒素となり、平衡状態になっている。この反応は可逆反応で、二酸化窒素から四酸化二窒素が生成する反応は、発熱反応である。

問1 下線部(1)と下線部(2)の反応は、いずれか一方は濃硝酸を、他方は希硝酸を用いるところが異なる。下線部(1)と下線部(2)の反応のうち、濃硝酸を用いる方の反応を化学反応式で書け。また、そのとき発生する気体の適切な捕集法を答えよ。

問2 (ア)～(ウ)にあてはまる色を、①、②、③、・・・から選び、番号で答えよ。

	ア	イ	ウ
①	無色	無色	無色
②	無色	無色	赤褐色
③	無色	赤褐色	無色
④	無色	赤褐色	赤褐色
⑤	赤褐色	無色	無色
⑥	赤褐色	無色	赤褐色
⑦	赤褐色	赤褐色	無色
⑧	赤褐色	赤褐色	赤褐色

問3 二酸化窒素から四酸化二窒素が生成する反応が平衡状態にあるとき、温度・圧力と四酸化二窒素の割合との関係を示したグラフを、①、②、③、・・・から選び、番号で答えよ。



化 学 (その 4)

問4 体積が自由に変えられる密閉容器に二酸化窒素をとり、一定体積・一定温度で保つと、二酸化窒素の一部が四酸化二窒素となり平衡状態に達した。その後、同じ温度に保ったまま次の条件で容器にアルゴンを加えたとき、四酸化二窒素の物質量はアルゴンを加える前の平衡状態のときと比べてどうなるかを、①, ②, ③, …から選び、番号で答えよ。

条件1 容器内の全圧を平衡状態に達したときと同じ全圧に保つ。

条件2 容器内の体積を平衡状態に達したときと同じ体積に保つ。

	条件1	条件2
①	減少する	減少する
②	減少する	変わらない
③	減少する	増加する
④	変わらない	減少する
⑤	変わらない	変わらない
⑥	変わらない	増加する
⑦	増加する	減少する
⑧	増加する	変わらない
⑨	増加する	増加する

問5 体積が一定の密閉容器に二酸化窒素をとり、一定温度で保つと、二酸化窒素の40%が反応して四酸化二窒素となり、平衡状態に達した。このときの容器内の圧力は $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ であった。この温度における圧平衡定数 K_p を、有効数字2桁で単位をつけて答えよ。ただし、単位がないときには「単位なし」と記せ。

化 学 (その 5)

第3問 以下の問い合わせ(問1～3)にもっとも適するものを、①, ②, ③, …から選び、番号で答えよ。

問1 原子に関するa～eの記述のうち正しいのはどれか。

- a CaよりBrの方が陽子の数が多い。
- b BよりBeの方が価電子の数が多い。
- c KよりMgの方が原子半径が大きい。
- d OよりSiの方が電気陰性度が大きい。
- e ArよりNeの方が第一イオン化エネルギーが大きい。

- | | | | | |
|---------|---------|---------|---------|---------|
| ① a | ② b | ③ c | ④ d | ⑤ e |
| ⑥ aとb | ⑦ aとc | ⑧ aとd | ⑨ aとe | ⑩ bとc |
| ⑪ bとd | ⑫ bとe | ⑬ cとd | ⑭ cとe | ⑮ dとe |
| ⑯ aとbとc | ⑰ aとbとd | ⑱ aとbとe | ⑲ aとcとd | ⑳ aとcとe |
| ㉑ aとdとe | ㉒ bとcとd | ㉓ bとcとe | ㉔ bとdとe | ㉕ cとdとe |

問2 ある物質Aを100gの水にxg溶解させた。この水溶液の密度がd g/cm³であったとき、この水溶液のモル濃度[mol/L]をあらわす式はどれか。ただし、物質Aの分子量をMとする。

- | | | | | |
|---------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------|
| ① $\frac{10Mx}{d}$ | ② $\frac{10dx}{M}$ | ③ $\frac{10x}{dM}$ | ④ $\frac{10d}{Mx}$ | ⑤ $\frac{10}{dMx}$ |
| ⑥ $\frac{1000dMx}{100+x}$ | ⑦ $\frac{1000Mx}{(100+x)d}$ | ⑧ $\frac{1000dx}{(100+x)M}$ | ⑨ $\frac{1000x}{(100+x)dM}$ | |
| ⑩ $\frac{100+x}{1000dMx}$ | ⑪ $\frac{(100+x)d}{1000Mx}$ | ⑫ $\frac{(100+x)M}{1000dx}$ | ⑬ $\frac{(100+x)dM}{1000x}$ | |

問3 O=Oの結合エネルギーQ [kJ/mol]を求めたい。C(黒鉛)とO₂(気)からCO(気)が生成するとき生成熱が110 kJ/mol、CO(気)をC(気)とO(気)に完全に分解させるのに必要なエネルギーが1071 kJ/mol、C(黒鉛)の昇華熱が715 kJ/molであるとき、Qの値はいくらか。

- | | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ① 123 | ② 178 | ③ 246 | ④ 356 | ⑤ 492 | ⑥ 534 |
| ⑦ 712 | ⑧ 738 | ⑨ 984 | | | |

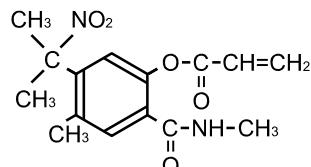
化 学 (その 6)

第4問 次の文章を読んで、以下の問い合わせ(問1～4)に答えよ。

$C_{27}H_{18}O_7N_2$ の分子式をもつ有機化合物Aがある。化合物Aを完全に加水分解して、遊離させると、酸性化合物BおよびCと塩基性化合物Dが物質量の比1:2:1で生成した。化合物Bは炭素9個よりなる化合物であり、化合物Cは異性体をもたない化合物であった。

化合物Bは1,3,5-トリメチルベンゼンを過マンガン酸カリウムで酸化することでも得られた。また、化合物Cに臭素水を十分量加えると白色沈殿として化合物Eが速やかに生じた。

中性化合物Fを酸Xに溶解し、酸Yを加え反応させると化合物Gが生じた。この反応では、3種類の異性体が生成する可能性が考えられるが、化合物Fの置換基が大きいため、他の2種類より置換基間の空間的距離が大きい化合物Gが優先的にできる。化合物Gに酸Zを反応させると、加水分解され、化合物Dの塩が酢酸と共に生成した。



構造式の例

問1 酸X、Y、Zには塩酸、濃硫酸、濃硝酸のどれかがあてはまる。酸Zは3つのうちのどれに該当するか。

問2 化合物CからEおよび化合物FからGの反応で炭素骨格の不飽和度は変化しない。これに関連して以下の文章中の(ア)、(イ)にあてはまる語句を答えよ。

各化合物はC=Cの結合をもつが、(ア)が安定な構造であるため、付加反応ではなく、(イ)反応が優先的に起こる。

問3 加水分解で得られた化合物B、C、Dについて、a、bに該当する化合物をすべて答えよ。

- a 塩酸酸性にするとよく溶けるもの
- b 炭酸水素ナトリウムと反応して二酸化炭素を生じるもの

問4 化合物B～Gの構造を構造式の例にならって答えよ。

化 学 (その 7)

第5問 次の文章を読んで、以下の問い合わせ(問1～4)に答えよ。

α -アミノ酸は $R-CH(NH_2)-COOH$ で表され、側鎖 R の構造によってアミノ酸の種類が決まる。下記に 7 つの α -アミノ酸とその分子量を示す。

- | | |
|-----------------|-----------------|
| ① グリシン.....75 | ⑤ リシン.....146 |
| ② アラニン.....89 | ⑥ グルタミン酸....147 |
| ③ セリン105 | ⑦ チロシン181 |
| ④ システイン.....121 | |

上記の α -アミノ酸のいくつかから構成されるペプチド X を用いて、以下の実験を行った。

実験 1 ペプチド X に、ある酵素を加えると、カルボキシ基側のペプチド結合が加水分解され、1 個のアミノ酸(アミノ酸 A)とペプチド Y が生じた。

実験 2 ペプチド X に水酸化ナトリウム水溶液を加えて塩基性にした後、少量の硫酸銅(II)水溶液を加えると赤紫色に呈色したが、ペプチド Y はこの操作によって呈色が起らなかった。

実験 3 ペプチド X に濃硝酸を加えて加熱すると黄色になり、次いでアンモニア水を加えると橙黄色になったが、ペプチド Y はこの操作によって呈色しなかった。

実験 4 ペプチド Y を水酸化ナトリウム水溶液と加熱した後、酢酸鉛(II)水溶液を加えると硫化鉛(II)の黒色沈殿を生じた。

実験 5 ペプチド X を臭素酸ナトリウムで酸化させたところ、化合物 Z が生成した。

実験 6 ペプチド X のすべてのペプチド結合を加水分解した後、生成したアミノ酸の等電点を測定すると、等電点 9.7 のアミノ酸(アミノ酸 B)が含まれていた。

問 1 実験 2 と実験 3 の反応名を記せ。

問 2 ペプチド X を構成するアミノ酸をすべて選び、①, ②, ③, … の番号で答えよ。

問 3 化合物 Z の分子量はいくらか。

問 4 アミノ酸 B の側鎖の構造を第 4 問の構造式の例にならって書け。

化 学 (その 8)

第6問 次の文章を読んで、以下の問い合わせ(問1, 2)に答えよ。

合成繊維は石油から得られる単純な分子を原料にして合成したものである。例えば、ナイロン66は、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の混合物を加熱すると、(ア)重合が起こり合成される。ナイロン6は、 ε -カプロラクタムに少量の水を加えて加熱すると、(イ)重合が起こり合成される。ポリエチレンテレフタラートはテレフタル酸とエチレングリコールを(ア)重合させることで合成される。アクリル繊維は、アクリロニトリルを(ウ)重合させて得られるポリアクリロニトリルを主成分とする合成繊維である。

ビニロンは桜田一郎が発明した日本初の合成繊維で、次の工程で作られる。酢酸ビニルを(ウ)重合させてポリ酢酸ビニルとし、これを水酸化ナトリウム水溶液中で(エ)して $-\text{CH}_2-\text{CH(OH)}-\text{CH}_2-$ の繰り返し単位からなるポリビニルアルコールを得る。このポリビニルアルコールの水溶液(コロイド溶液)を細孔から硫酸ナトリウム飽和水溶液に押し出すと、塩析が起こり繊維状になる。⁽¹⁾これを水に不溶とするため、ホルムアルデヒド水溶液を用いて(オ)化するとビニロンが得られる。

問1 (ア)から(オ)にあてはまる適切な語句を記せ。

問2 下線部(1)の反応において、ポリビニルアルコール 22.0 g を、ホルムアルデヒド水溶液を用いて(オ)化したところ、ポリビニルアルコールのヒドロキシ基の 40.0 % が(オ)化したビニロンが得られた。得られたビニロンの質量は何 g か。有効数字3桁で答えよ。