

出題のねらい

一般(後期)の化学は、化学基礎・化学全般からの出題です。いずれの問題も基本的な内容を理解しているかを問うています。物質の性質や製法の基礎知識が身についているか、また、量的関係より、濃度やpHを求めることができるかを確認するのがねらいです。

- 【1】** 気体反応における量的関係と平衡に関する、設問文の空所補充式を含んだ基本的な問題です。反応物および生成物の濃度変化のグラフから化学反応式を書き、平衡定数を表す式を示せるようにしましょう。また、触媒を加えたときに、変化するものとならないものの区別ができるようにしましょう。
- 【2】** 塩化ナトリウム水溶液の電気分解に関する、設問文の空所補充式を含んだ問題です。まずは、電気分解の反応の基礎知識を確認し、陽イオン交換膜を用いたときのイオンの移動についておさえておきましょう。また、電極での反応のイオン反応より、水酸化物イオン濃度や水素イオン濃度を算出し、pHを求めることができるようにしましょう。
- 【3】** 硫黄とその化合物をテーマとした、設問文の空所補充式を含んだ基本的な問題です。硫黄の同素体や化合物の性質および製法を確認しましょう。また、濃度の変換や溶液の希釈に関する計算もできるようにしましょう。
- 【4】** 芳香族化合物の分離に関する問題です。まず、芳香族化合物がもつ置換基の性質をおさえましょう。さらに、分離の系統図から各段階でどのような操作が行われたかを考えられるようにしましょう。
- 【5】** セルロースに関する、設問文の空所補充式を含んだ問題です。まず、セルロースの示性式・構造式を確認しましょう。また、セルロースの加水分解生成物であるセロビオースの性質や異性体もおさえておきましょう。さらに、アセチル化における量的関係も考えられるようにしましょう。

【1】

【解答】 (30点)

- | | |
|---------------------------------|--------|
| (1) 1:1 | (4点) |
| (2) $A+B \rightleftharpoons 2C$ | (4点) |
| (3) $\frac{[C]^2}{[A][B]}$ | (5点) |
| (4) エ ③ オ ⑤ | (4点×2) |
| (5) 8.0 | (5点) |
| (6) ⑥ | (4点) |

【解説】

化学平衡

- (1) グラフより、反応開始時から10分までに、Aは1.0mol/L減少し、Bも1.0mol/L減少している。容積一定であるから、AとBは物質質量比1:1で反応することがわかる。
- (2) Cは反応開始時から10分までに2.0mol/L増加しているので、反応したAとBおよび生成したCの物質質量の比は1:1:2。よって、平衡状態の化学反応式は \rightleftharpoons を用いて次のように表される。

$$A+B \rightleftharpoons 2C$$
- (3) この反応が、 $T[^\circ\text{C}]$ で平衡状態にあるときの平衡定数 K は、 $K = \frac{[C]^2}{[A][B]}$ で表される。
- (4) エ 可逆反応が平衡状態にあるとき、濃度、圧力、温度などの条件を変化させると、変化の影響を和らげる方向へ平衡が移動する。これをルシャトリエの原理または平衡移動の原理という。
 オ この反応の正反応は発熱反応であるので、温度を上げると、その影響を和らげる吸熱の方向に平衡が移動し、反応物の濃度が大きくなり、生成物の濃度が小さくなる。よって、平衡定数 K は小さくなる。
- (5) $T[^\circ\text{C}]$ での平衡定数 K は、

$$K = \frac{[C]^2}{[A][B]} = \frac{4.0^2}{2.0 \times 1.0} = 8.0$$
- (6) 触媒を用いると活性化状態のエネルギーが小さくなるため、正反応、逆反応ともに活性化エネルギーが小さくなり、反応速度も大きくなる。しかし、反応物のもつエネルギーの総和と生成物のもつエネルギーの総和は変化しないので反応熱は変化しない。また、触媒を加えても平衡は移動しないので、平衡定数は変化しない。

一般入試 / 化学(後期)

[2]

【解答】 (31点)

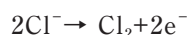
(1) ア	イオン化傾向	イ	陰	
ウ	還元	エ	水素	(4点×4)
(2)	(a)	45mL		(5点)
	(b)	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$		(5点)
	(c)	⑦		(5点)

【解説】

電気分解

(1) イオン化傾向の小さな銅(II)イオンや銀イオンを含む水溶液の電気分解を行うと、陰極では、銅(II)イオンや銀イオンが電子を受け取る還元反応が起こり、銅や銀の単体が析出する。一方、カリウムイオンやカルシウムイオンのようなイオン化傾向の大きなイオンのみを含む水溶液の電気分解では、陰極で水素が発生する。

(2) (a) 陽イオン交換膜を用いた塩化ナトリウム水溶液の電気分解では、A槽の陽極では塩化物イオンが電子を放出して単体になる。



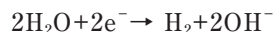
流れた電子 e^- の物質量は、

$$\frac{0.10 \times (64 \times 60 + 20)}{96500} = 4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

発生した塩素 Cl_2 の標準状態での体積は、

$$4.0 \times 10^{-3} \times \frac{1}{2} \times 22.4 \times 10^3 = 44.8 \text{ mL}$$

(b) B槽の陰極では、



の反応により、水素が発生する。

(c) 電気分解開始時のB槽の電解液は塩化ナトリウム水溶液で、中性である。また、B槽の陰極で生じた OH^- は、陽イオン交換膜を通過できないのでB槽に留まる。その物質量は、イオン反応式の係数より、流れた電子 e^- の物質量と同じ $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ である。これより、B槽中の $[\text{OH}^-]$ は、

$$[\text{OH}^-] = \frac{4.0 \times 10^{-3}}{0.200} = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+] = -\log_{10} \frac{1.0 \times 10^{-14}}{2.0 \times 10^{-2}}$$

$$= 14.0 - (-0.30 + 2.0) = 12.3$$

[3]

【解答】 (31点)

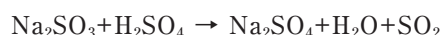
(1) ア	③	イ	⑥	ウ	⑦	(3点×3)
(2)	④					(4点)
(3)	⑤					(4点)
(4)	⑤					(4点)
(5)	(a)	18mol/L				
	(b)	50mL				(5点×2)

【解説】

無機物質(硫黄とその化合物)

(1) 硫黄には、斜方硫黄、単斜硫黄、ゴム状硫黄の同素体があり、室温では、このうち斜方硫黄が最も安定である。斜方硫黄の分子は、8個の硫黄原子が環状に結合した構造をとっている。

(2) 硫黄を空气中で燃焼させると、二酸化硫黄(化合物A)ができる。二酸化硫黄は、常温・常圧では無色・刺激臭の気体で、漂白作用をもち、水に溶けやすく、その水溶液は酸性を示す。二酸化硫黄は、亜硫酸ナトリウムに希硫酸を加えると発生する。



なお、腐卵臭の気体は硫化水素 H_2S である。

(3) 二酸化硫黄(化合物A)を、酸化バナジウム(V)を触媒にして酸化させると、三酸化硫黄 SO_3 (化合物B)が生じる。

(4) 濃硫酸には吸湿性があり、気体の乾燥剤として用いることができるが、アンモニアなどの塩基性物質や硫化水素などの還元剤は、硫酸と反応するため使用できない。

(5) (a) 密度 1.8 g/cm^3 、質量パーセント濃度98%の濃硫酸1.0L中の H_2SO_4 の物質量は、 H_2SO_4 のモル質量が98g/molより、

$$\frac{1.8 \times 1000 \times 0.98}{98} = 18 \text{ mol}$$

よって、濃硫酸のモル濃度は、18mol/L。

(b) 1.0mol/Lの硫酸200mLと6.0mol/Lの硫酸を混合して、2.0mol/Lの硫酸にするときに必要な6.0mol/Lの硫酸の体積を x [mL]とすると、

$$1.0 \times \frac{200}{1000} + 6.0 \times \frac{x}{1000} = 2.0 \times \frac{200+x}{1000}$$

$$x = 50 \text{ mL}$$

【4】

【解答】(29点)

(1) 操作1 ⑤	操作2 ①	操作3 ②	(4点×3)
(2) Aの塩 ③	Bの塩 ⑤	Cの塩 ①	(4点×3)
(3) ②			(5点)

【解説】

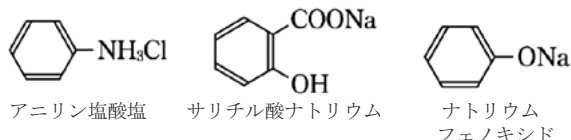
芳香族化合物の分離

(1)・(2) フェノール, アニリン, ニトロベンゼン, サリチル酸を溶解させたエーテル溶液から各物質を分離する操作は次のとおりである。

操作1 塩酸を加えて塩基性物質のアニリンを塩であるアニリン塩酸塩(Aの塩)とし, 水層Ⅰに移動させて分離する。その後, 強塩基の水酸化ナトリウム水溶液を加えて弱塩基のアニリン(A)を遊離させる。

操作2 フェノール, ニトロベンゼン, サリチル酸を含むエーテル溶液に, 炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると, 炭酸より強い酸のカルボン酸であるサリチル酸が, 塩であるサリチル酸ナトリウム(Bの塩)になり, 水層Ⅱに移動する。

操作3 フェノール, ニトロベンゼンを含むエーテル溶液に, 水酸化ナトリウム水溶液を加えると, 酸性物質であるフェノールが塩であるナトリウムフェノキシド(Cの塩)となり, 水層Ⅲに移動する。



(3) アセチルサリチル酸は, $-\text{OCOCH}_3$ と $-\text{COOH}$ をもつ。同様の操作で分離すると, サリチル酸と同様に, 水層Ⅱに分離される。

【5】

【解答】(29点)

(1) ア ②	イ ⑤	ウ ⑧	(4点×3)
(2) ②			(4点)
(3) (a) セロビオース			
	(b) ③		(4点×2)
(4) 41g			(5点)

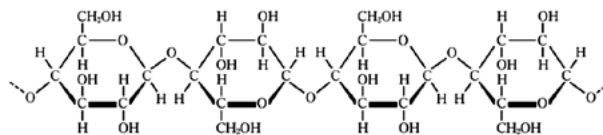
【解説】

セルロース

(1) セルロースは, 多数のβ-グルコースが脱水縮合した構造をもつ高分子化合物で, 分子全体では直線的な形状をしており, 水素結合によって分子が平行に並び, 繊維を形成している。

セルロースの基本骨格は変えず, セルロース中のヒドロキシ基を化学的に処理した繊維は半合成繊維に分類される。

(2) セルロースは, 次のようにβ-グルコースが次々と脱水縮合した構造をもつ。



(3) セルロースを酵素セルラーゼで加水分解すると2個のβ-グルコースが脱水縮合した構造をもつセロビオース $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ が得られる。ラクトースやスクロースもセロビオースと同じ二糖類で, 分子式は $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ である。セロビオースとラクトースは還元性があるが, スクロースには還元性はない。なお, 水あめの主成分は, 2個のα-グルコースが脱水縮合した構造をもつマルトースである。

(4) セルロースのグルコース単位には3個のヒドロキシ基がある。セルロースのすべてのヒドロキシ基を無水酢酸でアセチル化して, トリアセチルセルロース $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OCOCH}_3)_3]_n$ にした後, 穏やかな加水分解を行うと, ジアセチルセルロース $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})(\text{OCOCH}_3)_2]_n$ が得られる。これを溶媒に溶かし, 細孔から押し出し, 溶媒を蒸発させて繊維とする。

セルロース $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_n$ (分子量 $162n$) がジアセチルセルロース $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})(\text{OCOCH}_3)_2]_n$ (分子量 $246n$) に変化するので, 27gのセルロースから得られるジアセチルセルロースは,

$$\frac{27}{162n} \times 246n = 41 \text{ g}$$