

出題のねらい

一般(中期)の化学は、化学基礎・化学全般からの出題です。物質の性質や製法、反応の仕組みや反応速度の基礎知識が身についているか、実験で観察された事象がどのような変化によるものかを理解しているか、グラフを読み取ることができるかが問われています。実在気体について文章で説明する問題も出題されました。

【1】 ヨウ化水素の生成反応における活性化エネルギー・

反応速度・平衡・量的関係に関する、設問文の空所補充式を含んだ基本的な問題です。反応の進行度とエネルギーのグラフから反応熱を読み取り、温度を変化させたときに反応速度や平衡がどのように変化するかを考え、生成量のグラフを選べるようにしましょう。また、平衡定数が与えられたときの平衡時の各物質の量を計算できるようにしておきましょう。

【2】 理想気体の状態方程式および理想気体と実在気体の

違いに関する、設問文の空所補充式を含んだ基本的な問題です。低圧において、実在気体が理想気体に近いふるまいをする理由を説明できるようにしておきましょう。また、水上置換法で捕集した気体のモル質量を求める方法を確認しておきましょう。

【3】 カルシウムとその化合物に関する、設問文の空所補

充式を含んだ基本的な問題です。カルシウムとその化合物の反応を化学反応式で表せるようにし、反応量を計算できるようにしておきましょう。また、カルシウムとバリウムの性質の違いも確認しましょう。

【4】 窒素を含む芳香族化合物に関する、設問文の空所補

充式を含んだ基本的な問題です。ニトロベンゼン・アニリン・アゾ基をもつ化合物の反応経路を確認し、実験で観察された事象がどのような反応によるものか説明できるようにしておきましょう。

【5】 糖類に関する、設問文の空所補充式を含んだ問題

です。まずは、糖類の構造や酵素を確認しましょう。また、熱量の単位換算をすばやくできるようにして、グルコースの酸化反応の熱化学方程式から、必要なエネルギーを得るために使われたグルコースの量を計算できるようにしましょう。

【1】

【解答】 (30点)

(1) ア ③ イ ⑥	(3点×2)
(2) X $c-b$ Y $\frac{1}{2}(b-a)$	(4点×2)
(3) ④	(5点)
(4) ④	(5点)
(5) $8.0 \times 10^{-3} \text{mol}$	(6点)

【解説】

反応速度と化学平衡

(1) 反応が起こるためには、反応物の粒子がある一定以上のエネルギーをもって衝突し、さらに衝突した粒子がエネルギーの高い不安定な状態(活性化状態)を経由しなければならない。このとき必要なエネルギーを活性化エネルギーという。

$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ の正反応は、 H_2 と I_2 が原子に解離してから起こるのではなく、別の経路を通じて進行している。1mol の H_2 と 1mol の I_2 が反応して 2mol の HI が生成するときの活性化エネルギーは 174kJ で、1mol の H_2 の解離エネルギーと 1mol の I_2 の解離エネルギーの和である 581kJ より小さい。

(2) 図より、 $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ の正反応の活性化エネルギーは、 $c-b$ 、また、1mol の HI が生成するときの反応熱は、 $\frac{1}{2}(b-a)$ と読み取ることができる。

(3) 図より正反応は発熱反応とわかる。温度を上げると反応速度が大きくなり、早く平衡状態に達するが、ルシャトリエの原理より HI の生成量は小さくなる。

(4) 正反応 $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ の反応速度は、 $[\text{H}_2]$ と $[\text{I}_2]$ の積に比例することがわかっており、反応速度 v は、反応速度定数 k を用いて、 $v = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$ と表される。全圧を 3 倍にすると、 $[\text{H}_2]$ と $[\text{I}_2]$ は、それぞれが 3 倍になる。温度一定であれば、反応速度定数 k は一定であるので、反応速度は、 $3 \times 3 = 9$ 倍となる。

(5) 反応開始時の H_2 と I_2 の物質量は、

$$\text{I}_2 : \frac{1.27}{254} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{H}_2 : \frac{112}{22400} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

平衡状態で、 $2x$ [mol] の HI が生成したとすると、平衡状態での H_2 と I_2 および HI の物質量は、

$$\text{I}_2 : (5.0 \times 10^{-3} - x) \text{ mol}$$

$$\text{H}_2 : (5.0 \times 10^{-3} - x) \text{ mol}$$

$$\text{HI} : 2x \text{ [mol]}$$

であるので、

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{\left(\frac{2x}{1.00}\right)^2}{\left(\frac{5.0 \times 10^{-3} - x}{1.00}\right)^2} = 64$$

よって, $x = 4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 。これより, 生成した HI の物質量は,
 $2 \times 4.0 \times 10^{-3} = 8.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$

[2]

【解答】 (31点)

(1) ア 反比例	イ 比例	
ウ ボイル・シャルル	エ 理想気体	
オ 実在気体		(4点×5)
(2) (低圧では), 気体の体積に比べ分子自身の体積が小さいから。		(6点)
(3) ④		(5点)

【解説】

気体

(1) 一定量の気体の体積は, 圧力に反比例し, 絶対温度に比例する。これは, ボイル・シャルルの法則と呼ばれる。ボイル・シャルルの法則 $\frac{PV}{T} = k$ (k は比例定数)を,

標準状態の気体 1 mol で考えると,

$P = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$, $V = 22.4 \text{ L}$, $T = 273 \text{ K}$ より, 比例定数 k は, $k = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K})$ と求められる。この値は気体定数と呼ばれ, R で表され, n [mol]の気体については, $PV = nRT$ と表すことができる。これを気体の状態方程式という。

実際に存在している気体は実在気体と呼ばれ, 冷却や加圧により液体になる。また, 標準状態において実在気体 1 mol の体積は厳密には 22.4 L にならない。これに対して, 気体の状態方程式に厳密に従うとした気体を理想気体という。

(2) 実在気体には, 分子自身の体積があるが, 低圧になるほど, 気体が占める体積に及ぼす分子自身の体積の影響が小さくなる。また, 実在気体には分子間力が存在するが, 低圧になるほど分子間の距離が大きくなるため, 分子間力の影響が小さくなる。よって, 実在気体は, 圧力が小さいほど理想気体に近いふるまいをする。

(3) 気体を水上置換法で捕集しているため, メスシリンダー内の気体中には, 気体 A と水蒸気が含まれている。メスシリンダー内の気体の全圧は大気圧 P_1 [Pa] に等しいが, これは, 気体 A の分圧と水蒸気圧 P_2 [Pa] の和になる。よって, メスシリンダー内の, 気体 A の分圧は, $(P_1 - P_2)$ [Pa] となる。

気体の状態方程式 $PV = nRT$ を, 気体の質量 w [g] とモル質量 M [g/mol] を用いて表すと, $PV = \frac{w}{M} RT$ となり, これより, 気体 A のモル質量を求めると,

$$M = \frac{wR(t+273)}{(P_1 - P_2)v \times 10^{-3}} = \frac{1000wR(t+273)}{v(P_1 - P_2)}$$

となる。

[3]

【解答】 (31点)

(1) ア 4	イ 2	(完答 3点)
(2) ストロンチウム		(4点)
(3) ⑤		(4点)
(4) ③		(4点)
(5) (a) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$		
(b) $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$		(5点×2)
(6) 0.010g		(6点)

【解説】

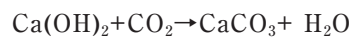
2族元素

(1) (2) カルシウムは周期表の第4周期, 2族の金属元素である。2族元素のうち, カルシウム, ストロンチウム, バリウム, ラジウムは, 炎色反応を示す, 硫酸塩は水に溶けにくいなど, 性質がよく似ている。

(3) 硫酸バリウム BaSO_4 は, 胃酸で分解されにくいので, レントゲンの造影剤に用いられる。

(4) 大理石や石灰石の主成分は炭酸カルシウム CaCO_3 である。

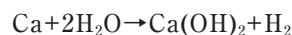
(5) (a) 石灰水 (水酸化カルシウムの飽和水溶液) に二酸化炭素を吹き込むと, 炭酸カルシウム CaCO_3 の白い沈殿が生じる。



(b) さらに二酸化炭素を吹き込むと, 炭酸カルシウム CaCO_3 は炭酸水素カルシウム $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ となって溶解する。



(6) 単体のカルシウムは, 銀白色の軟らかい金属結晶である。カルシウムを水に入れると水素が発生する。



0.20g のカルシウムの物質量は, $\frac{0.20}{40} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$,

90g の水の物質量は, $\frac{90}{18} = 5.0 \text{ mol}$ であるので, カルシウムはすべて反応する。反応式よりカルシウムと水素の物質量の比は 1:1 であるので, 水素のモル質量が

2.0 g/mol より, 発生した水素の質量は,

$$5.0 \times 10^{-3} \times 2.0 = 0.010 \text{ g}$$

【4】

【解答】(29点)

- | | |
|------------------------|--------|
| (1) ア ③ イ ④ | (4点×2) |
| (2) $x=3$ $y=14$ $z=3$ | (完答4点) |
| (3) ニトロベンゼン | (5点) |
| (4) ⑥ | (4点) |
| (5) ⑤ | (4点) |
| (6) ③ | (4点) |

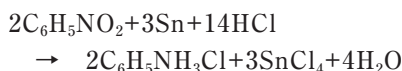
【解説】

アニリンの合成と性質

- (1) ニトロベンゼンにスズと濃塩酸を加え加熱するとアニリン塩酸塩が生じる。アニリン塩酸塩は水に溶けやすい物質であるので、ニトロベンゼンがすべて使われると油滴が消える。アニリン塩酸塩の水溶液に強塩基の水酸化ナトリウム水溶液を加えると、水に溶けにくいアニリンが遊離して乳濁液になる。

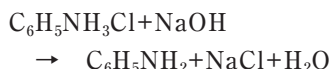
アニリンにさらし粉水溶液を加えると、アニリンが酸化されて赤紫色を呈色する。

- (2) (3) ニトロベンゼンにスズと濃塩酸を加え加熱するとアニリン塩酸塩が生じる。この反応は、次のとおりである。



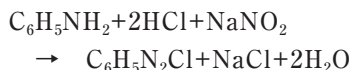
このとき、ニトロベンゼンは酸化剤、スズは還元剤としてはたらく。

- (4) アニリン塩酸塩と水酸化ナトリウムの反応は次のとおりであり、強塩基の水酸化ナトリウムによって弱塩基のアニリンが遊離する。

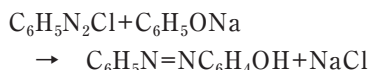


- (5) アニリンはさらし粉水溶液で赤紫色に呈色する。

- (6) アニリンから塩化ベンゼンジアゾニウムが生成する反応は次のとおりである。



また、塩化ベンゼンジアゾニウムとナトリウムフェノキシドを反応させると、*p*-フェニルアゾフェノールが生成する。



【5】

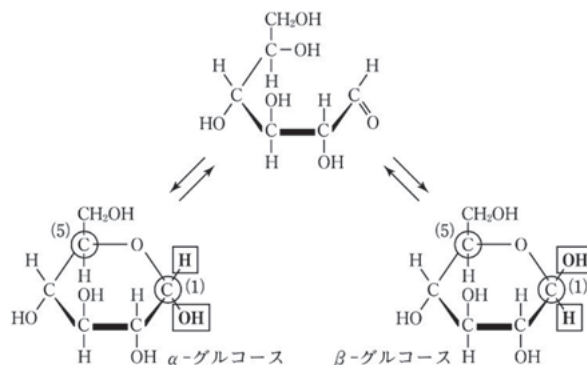
【解答】(29点)

- | | |
|-------------------------|--------|
| (1) ア フルクトース イ セルロース | (4点×4) |
| ウ デンプン エ グリコーゲン | |
| (2) ③ | (4点) |
| (3) インベルターゼ、または、スクラーゼ | (4点) |
| (4) ④ | (5点) |

【解説】

糖

- (1) 二糖であるスクロースは、加水分解されるとグルコースとフルクトースになる。多糖に分類されるセルロースは植物の細胞壁の主成分であり、デンプンは植物のエネルギーの貯蔵物質である。また、動物ではグリコーゲンが肝臓や筋肉中に貯蔵され、必要に応じて加水分解されグルコースとなる。
- (2) グルコースは、水溶液中では α -グルコース、 β -グルコース、および鎖状構造の3種類の構造の混合物になり、平衡を保っている。5位のCに結合する $-\text{CH}_2\text{OH}$ と1位のCに結合する $-\text{OH}$ が環に対して反対側にある構造のものを α -グルコース、同じ側にある構造のものを β -グルコースという。



- (3) 酵素が作用する物質は、酵素それぞれにより決まっている。スクロースを分解する酵素はスクラーゼ(インベルターゼ)である。

- (4) 熱化学方程式より、1 mol のグルコースが酸化されると 2800 kJ の熱が発生する。よって、2000 kcal のエネルギーを得るために必要なグルコースの質量は、グルコースのモル質量 180g/mol より、

$$\frac{4.2 \times 2000 \times 10^3}{2800 \times 10^3} \times 180 = 540 \text{ g}$$