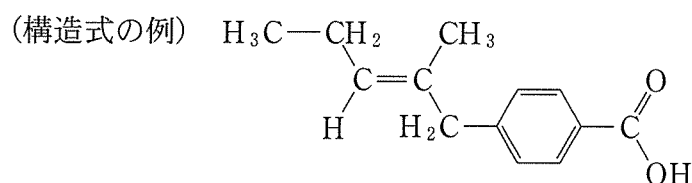


# 化 学

## 第1問

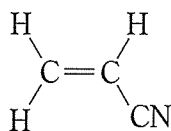
次の文章を読み、問ア～キに答えよ。必要があれば以下の値を用いよ。構造式は例にならって示せ。

元 素	H	C	N	O
原子量	1.0	12.0	14.0	16.0



有機化合物AとBは、炭素、水素、酸素からなる同じ分子式で表され、ともに分子量86.0の炭素-炭素二重結合を一つもつエステルである。また、AおよびBには、ホルミル基(アルデヒド基：-CHO)が含まれていない。43.0 mgのAを完全に燃焼させ、生じた物質を a の入ったU字管と b の入ったU字管へ順に通したところ、それぞれ27.0 mgの水と88.0 mgの二酸化炭素が吸収されていることがわかった。Bを加水分解して得られた生成物の一つは、三つの炭素原子をもつカルボン酸であった。

次に、アクリロニトリルとAを物質量の比2：1で混合したのち付加重合すると、完全に反応が進行し、高分子化合物Cが得られた。Cの平均分子量は $9.60 \times 10^4$ であった。



アクリロニトリル

一方、Bの付加重合により得られた高分子化合物の一部を架橋し、エステル結合を加水分解したものは、水を吸収・保持する性質を示した。

①

〔問〕

- ア  ,  に当てはまる最も適切な化合物名をそれぞれ記せ。
- イ Aの分子式を答えよ。答えに至る過程も記せ。
- ウ Bの構造式を示せ。
- エ 化合物DはAおよびBと同じ分子式で表され、カルボキシ基をもつ。化合物Dの構造式として考えられるものをすべて示せ。
- オ Aを加水分解すると化合物EとFを生じ、そのうち不安定なFはすみやかにGへ変化した。化合物E, F, Gの構造式を示せ。
- カ 高分子化合物Cの一分子あたりに平均して含まれる窒素原子の数を有効数字2桁で答えよ。答えに至る過程も記せ。
- キ 下線部①について、吸収した水を保持する理由を簡潔に説明せよ。

## 第2問

次の I, II の各問に答えよ。

I 次の文章を読み、問ア～オに答えよ。

廃棄されたスマートフォンや液晶テレビなどの機器から、金属を回収し再資源化する技術の開発が進められている。その一つとして、廃棄された機器を酸で処理して沈殿操作を行うことで、金属を分離・回収する方法がある。

$\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Li}^+$  を含む金属イオンの混合水溶液から、それぞれのイオンを分離するため、以下の実験 1 から 4 を連続して行った。この溶液に最初から含まれている陰イオンの影響は考えなくてよい。

実験 1 : この溶液に希塩酸を加えたところ、白色の沈殿を生じたため、ろ過を行い沈殿とろ液 (a) に分離した。このろ紙上の沈殿に熱湯を十分に注いだところ、沈殿の一部が溶解した。その溶解液にクロム酸カリウムを加えたところ、黄色の沈殿を生じた。

実験 2 : ろ液 (a) に  $\text{H}_2\text{S}$  を通じる操作を行ったところ、 $\text{CuS}$  の黒色の沈殿を生じた。これをろ過して得られたろ液に対して 操作 a , 操作 b , 操作 c を連続して行ったところ、操作 c によって二種類の金属水酸化物の沈殿を生じたため、ろ過を行い沈殿とろ液 (b) に分離した。

実験 3 : ろ液 (b) に  $\text{H}_2\text{S}$  を再度通じたところ、 $\text{ZnS}$  の白色の沈殿を生じたため、ろ過を行い沈殿とろ液 (c) に分離した。

実験 4 : ろ液 (c) に希硫酸を加えたところ、白色の沈殿を生じた。最終的に溶液に残った金属イオンは一種類のみであった。

[問]

ア 実験1における波線部のろ紙上に残った沈殿は、試薬、熱、電気を使うことなく、ある方法によって金属単体へと還元できる。その金属元素の硝酸塩を試験管内で水に溶かしてアンモニア水を加えたところ褐色の沈殿を生じたが、さらに加えると沈殿が消失した。ここに、ある脂肪酸を加え加熱したところ、試験管の内面に金属が析出した。

(1) 下線部①の方法を答えよ。

(2) 下線部②に関して、この反応で金属を析出させることができる脂肪酸のうち、最小の分子量をもつ物質を答えよ。

イ 実験2において、Tさんは誤って **操作 a** ~ **操作 c** の代わりに、以下の操作を連続して行ってしまった。

**操作 x** 炭酸ナトリウム水溶液を十分に加える。

**操作 y** 煮沸する。

**操作 z** 希硫酸を十分に加える。

**操作 z** の後で最終的に得られた沈殿に含まれる金属元素が、**操作 x** と **操作 z** において起こす反応の反応式をそれぞれ示せ。

ウ 実験2における、本来の操作方法である **操作 a** , **操作 b** , **操作 c** をそれぞれ答えよ。

エ 実験4で得られた上澄み液を、白金線に付けてバーナー炎中に入れたところ、炎色反応を示した。その炎色と、それを示した元素を答えよ。

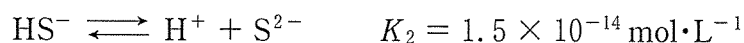
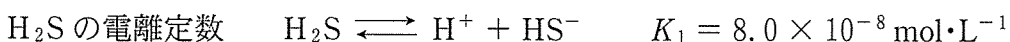
オ 一般に、 $\text{Cu}^{2+}$  と  $\text{Zn}^{2+}$  が溶けた溶液の水素イオン濃度  $[\text{H}^+]$  を調整し、 $\text{H}_2\text{S}$  を通じると  $\text{CuS}$  のみを沈殿させることができる。以下に示す実験条件および値を用いて、このときの  $[\text{H}^+]$  の下限を有効数字2桁で答えよ。また、答えに至る過程も記せ。ただし  $[\text{H}_2\text{S}]$  は常に一定とする。

$$[\text{H}_2\text{S}] = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad [\text{Cu}^{2+}] = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{CuS の溶解度積} \quad K_{\text{sp}}(\text{CuS}) = 6.5 \times 10^{-30} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

$$\text{ZnS の溶解度積} \quad K_{\text{sp}}(\text{ZnS}) = 3.0 \times 10^{-18} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$



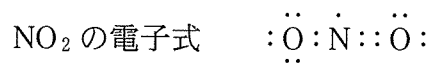
II 次の文章を読み、問カ～コに答えよ。

大気の約 8 割を占める窒素は自然界で雷，火山の噴火や森林火災で酸化され，NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>などの窒素酸化物を生成する。NO<sub>2</sub>は大気中の水分と反応し③て硝酸を生成し，酸性雨の要因となる。硝酸は強い酸化作用を示し，水素よりイオン化傾向の小さな銀や銅などの金属を溶かす。このとき，一般的に希硝酸を用いると NO が，濃硝酸を用いると NO<sub>2</sub>が発生するとされるが，実際には NO と NO<sub>2</sub>がともに発生し，その割合は硝酸の濃度に依存する。

硝酸は，過去には硝酸ナトリウムや硝酸カリウムに濃硫酸を加えて蒸留すること⑥で製造された。現在では，窒素から作ったアンモニアを酸化して NO を発生させ，これをさらに酸化した NO<sub>2</sub>を水と反応させるオストワルト法により製造される。NO<sub>2</sub>が発生する過程では，一部のNO<sub>2</sub>同士が反応してN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を生じる。⑦

[問]

- カ 下線部③に示す窒素酸化物のように，窒素は多数の酸化状態をとることができる。窒素が最大の酸化数をとる窒素化合物と，最小の酸化数をとる窒素化合物の化学式を，それぞれの窒素の酸化数とともに一つずつ答えよ。
- キ 下線部④の化学反応式を示せ。
- ク 下線部⑤の NO と NO<sub>2</sub> の割合が硝酸濃度に依存する理由を，NO と NO<sub>2</sub> が硝酸水溶液と反応することを踏まえて簡潔に説明せよ。
- ケ 下線部⑥の化学反応式を示せ。またこのとき，濃硫酸の代わりに濃塩酸を使わない理由を簡潔に説明せよ。
- コ 下線部⑦の N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を生じる反応は，吸熱反応と発熱反応のいずれであるかを答えよ。またその理由を，以下の NO<sub>2</sub> の電子式に着目して簡潔に説明せよ。



第3問

次のⅠ，Ⅱの各問に答えよ。必要があれば以下の値を用いよ。

元 素	H	C	N	O	S	Fe	Pt	Pb
原子量	1.0	12.0	14.0	16.0	32.1	55.8	195	207

気体定数  $R = 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

ファラデー定数  $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Ⅰ 次の文章を読み，問ア～ウに答えよ。

図3—1のように，鉛と酸化鉛(Ⅳ)を電極に用い，電解液として希硫酸を用いた鉛蓄電池と，白金を電極として用いた電解槽を接続できるようにした。鉛蓄電池を十分に充電した後，以下の操作1を行った。

操作1：スイッチを接続し，水酸化ナトリウム水溶液を電気分解したところ，電解槽の両極で気体が発生した。電解槽の白金電極Bで発生した気体を，水上置換法を用いて捕集した。

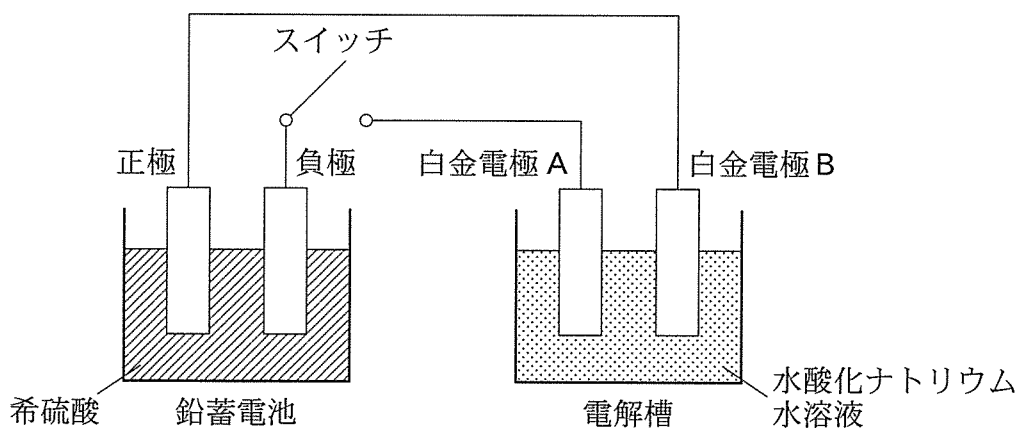


図3—1 鉛蓄電池と電解槽の模式図

(問)

- ア 鉛蓄電池の放電時に、正極および負極で起こる変化を、それぞれ電子  $e^-$  を用いたイオン反応式で示せ。
- イ 図 3—2 は、操作 1 を行ったときの、鉛蓄電池における放電時間に対する物質の重量変化を示している。電解液の重量が (6) のように変化したとき、鉛蓄電池の正極および負極の重量変化を示す直線として最も適当なものを、図 3—2 の (1)～(6) のうちから、それぞれ一つずつ選べ。ただし、同じものを選んでもよい。
- ウ 操作 1 において、1000 秒間電気分解した。このとき、(i) 白金電極 B で発生した気体は何か。(ii) その物質は何 mol か。またこのとき、(iii) 27 °C、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  で水上置換法を用いて捕集した気体の体積は何 L か。それぞれ、有効数字 2 桁で答えよ。答えに至る過程も記せ。ただし、水の飽和蒸気圧は 27 °C で  $4.3 \times 10^3 \text{ Pa}$  とする。また、発生した気体は水に溶けず、理想気体として扱えるものとする。

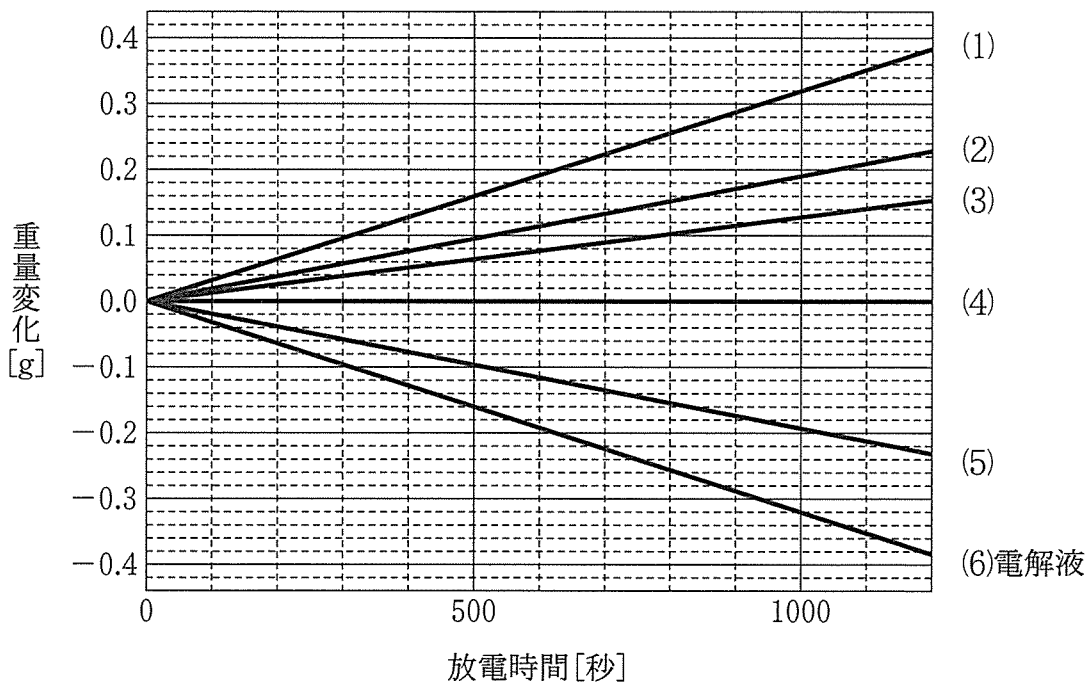
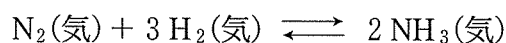


図 3—2 放電時間に対する物質の重量変化

II 次の文章を読み、問工～キに答えよ。

$N_2$  と  $H_2$  の混合気体を密閉容器に入れて高温にすると、次の化学反応が可逆的に起こり、やがて平衡状態に達する。



この可逆反応の正反応は、発熱反応であることが知られている。この可逆反応が平衡状態にあるとき、反応温度を  したり、圧力を  すると、ルシャトリエの原理から考えると、 $NH_3$  の生成率が増加する。工業的には、 $NH_3$  は、四酸化三鉄が主成分の触媒を用いて生産される。

① 気体の反応では、反応の進行に伴う濃度変化を測定するよりも圧力変化を測定するほうが容易なので、濃度の代わりに分圧をもとに反応の進行を考えることが多い。 $N_2$ 、 $H_2$ 、 $NH_3$  のそれぞれの分圧を  $P_A$ 、 $P_B$ 、 $P_C$  とし、これらを用いて  $Q$  を以下の式で定義する。

$$Q = \frac{(P_C)^2}{(P_A) \cdot (P_B)^3}$$

各気体の分圧は反応の進行とともに変化するので、 $Q$  もそれに応じて変化し、平衡状態に達するとある一定値になる。このときの  $Q$  の値を圧平衡定数 ( $K_P$ ) という。

平衡状態にある  $N_2$ 、 $H_2$ 、 $NH_3$  の混合気体に、圧力を加えたり、反応物や生成物を加えたりした直後の  $Q$  の値を  $K_P$  と比較することにより、反応がどちらに進むかを知ることができる。

$NH_3$  の生成反応について次の実験を行った。以下では、すべての気体は理想気体として扱えるものとする。

実験 1：容積一定の容器 I に、3.0 mol の  $N_2$  と 6.0 mol の  $H_2$  を入れ、温度  $T_1$  で反応させた。平衡に達したとき、 $H_2$  の分圧は反応開始前における  $H_2$  の分圧の 0.9 倍であった。

実験 2：容積が可変な容器 II に  $N_2$  と  $H_2$  を入れ、全圧  $P$  を一定に保ち、温度  $T_2$  で反応させた。平衡に達したとき、 $N_2$ 、 $H_2$ 、 $NH_3$  の物質量は、それぞれ、4.0、2.0、1.0 mol であった。



〔問〕

エ  ,  に入る語句として適切なものを以下から選び、記号で答えよ。

(a-1) 高く (a-2) 低く

(b-1) 高く (b-2) 低く

オ 下線部①に関して、図3-3の曲線(1)は、触媒を用いない場合のNH<sub>3</sub>の生成率の時間変化を示している。触媒を用いた場合のNH<sub>3</sub>の生成率の時間変化を示す曲線を(1)~(4)のうちから選べ。ただし、触媒の有無以外の反応条件は同じとする。

カ 実験1の平衡状態において、生成したNH<sub>3</sub>の物質量は何molか。有効数字2桁で答えよ。

キ 実験2の平衡状態に、全圧および温度を一定に保ちながら混合気体にN<sub>2</sub>を3.0mol加えた。加えた直後の $Q$ を $Q_1$ とし、 $Q_1$ と $K_P$ を、それぞれ全圧 $P$ を用いて表せ。さらに、正反応と逆反応のいずれの方向に平衡が移動するかを、 $Q_1$ と $K_P$ を用いて説明せよ。

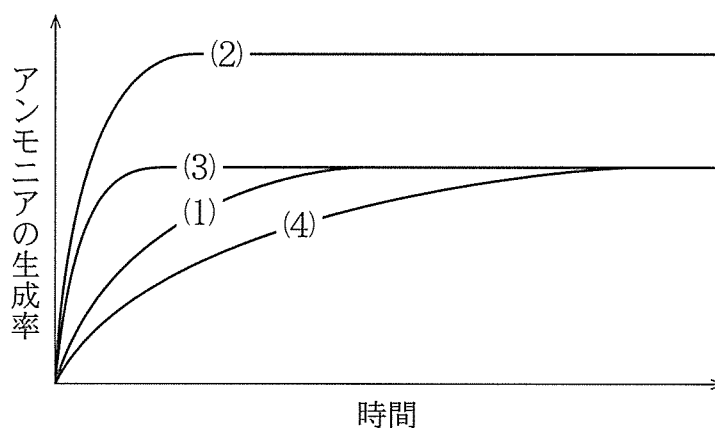


図3-3 アンモニア(NH<sub>3</sub>)の生成率の時間変化