

[注意]

原子量は、**H** = 1.00, **C** = 12.0, **Cu** = 63.5, **O** = 16.0 とし、アボガドロ定数は 6.02×10^{23} /mol, 気体定数は 8.30×10^3 Pa·L/(K·mol), ファラデー定数は 9.65×10^4 C/mol とする。

[I] 次の文を読み、問い(1)～(6)の答えを解答用紙(一)の[I]の該当する欄に記入せよ。

周期表で(あ)族から(い)族の元素は遷移元素とよばれ、日常生活で重要なものが多い。遷移元素の最外殻電子の数は(う)または(え)個であり、同一の遷移元素でも複数の酸化数を示すことが多い。

銅**Cu**は第(お)周期の遷移元素である。銅鉱石(主に黄銅鉱**CuFeS₂**)を還元すると粗銅が得られる。得られた粗銅板を陽極に、薄い純銅板を陰極として、電解液に硫酸銅(Ⅱ)の硫酸酸性水溶液を用いて電解精錬を行うと、純粋な銅が得られる。銅の単体は、赤色光沢のある金属で、電気や熱の伝導性が大きく、導線や電気材料として広く用いられている。

銅は電池の電極としても使われてきた。たとえば、1800年頃にイタリアのボルタによって発明されたボルタ電池では、銅は正極として用いられ、銅正極と亜鉛負極の間に硫酸水溶液を浸した布を挟み、これを何層も積み重ねた構造であった。また、1836年にイギリスのダニエルは、電極として銅と亜鉛を、電解液として硫酸銅(Ⅱ)水溶液と硫酸亜鉛水溶液を用い、両者が混じらないように素焼き板などの隔膜で仕切った電池(ダニエル電池)を発明した。ダニエル電池は、以下のように表される。



ダニエル電池は、当時発展しつつあった電信用の電源として広く使われ、歴史的に重要な役割を果たしたが、1868年にフランスのルクランシェにより安価で取り扱いが容易なマンガン乾電池が発明され、実用的な電池としての使命を終えた。

- (1) 文中の空欄(あ)～(お)に最も適する数値を答えよ。
- (2) 次の(ア)～(エ)の遷移元素に関する記述のうち、正しいものには「○」を、誤っているものには「×」を記入せよ。
- (ア) 遷移元素の単体はすべて金属である。
- (イ) 典型元素の金属の単体と比べて、遷移元素の単体は密度が大きいが、融点が低いものが多い。
- (ウ) 遷移元素は典型元素と異なり、同族元素だけでなく同一周期の隣り合う元素とも性質がよく似ているものが多い。
- (エ) 銅、銀、金は希硫酸には溶けないが、硝酸には溶ける。
- (3) 次の(ア)～(ウ)の反応を、イオン反応式または電子 e^- を含むイオン反応式で示せ。
- (ア) 銅の電解精錬において陽極で起こる反応
- (イ) 銅(II)イオンを含む水溶液に少量の水酸化ナトリウム水溶液を加えたときに起こる反応
- (ウ) 水酸化銅(II)の沈殿を含む水溶液に、過剰のアンモニア水を加えたときに起こる反応
- (4) 電池の起電力は、一般に正極、負極に用いる金属のイオン化傾向の差が大きいくほど高くなる。この事実をもとに、次の(ア)～(ウ)の構成の電池を起電力の高い順に並べよ。ただし、電解液中の塩の濃度はいずれも等しいものとする。
- (ア) (－) $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \text{ aq} \mid \text{CuSO}_4 \text{ aq} \mid \text{Cu}$ (+)
- (イ) (－) $\text{Ni} \mid \text{NiSO}_4 \text{ aq} \mid \text{CuSO}_4 \text{ aq} \mid \text{Cu}$ (+)
- (ウ) (－) $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \text{ aq} \mid \text{AgNO}_3 \text{ aq} \mid \text{Ag}$ (+)

- (5) 実験室でダニエル電池をつくる際に、誤って硫酸銅(Ⅱ)水溶液の代わりに硝酸銀水溶液を用いてしまった。この電池を放電させる前に観察したところ、銅板上で変化が見られた。銅板上で起こった反応をイオン反応式で示せ。
- (6) ダニエル電池の正極に用いられる銅は、面心立方格子からなる結晶構造をもつ。次の(i)～(iv)の問いに答えよ。必要な場合は、 $\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$ として計算せよ。
- (i) 単位格子あたりに含まれる銅原子の個数を答えよ。
 - (ii) 銅の原子半径を $1.28 \times 10^{-8} \text{ cm}$ としたとき、面心立方格子の一辺の長さ (cm) を有効数字3桁で求めよ。
 - (iii) 銅の密度 (g/cm^3) を有効数字2桁で求めよ。
 - (iv) ダニエル電池を作り、 0.500 A の電流で1.00時間放電させた。放電後に銅電極の質量は何g増加したか。有効数字2桁で答えよ。

(50点)

〔Ⅱ〕 次の文を読み、問い(1)～(7)の答えを解答用紙(一)の〔Ⅱ〕の該当する欄に記入せよ。

二酸化炭素は、常温常圧で無色、無臭の気体である。気体の二酸化炭素を常圧で冷却すると、液体を経ずに直接固体となる。固体が直接気体になることも気体が直接固体になることも(あ)という。固体の二酸化炭素はドライアイスとよばれる。ドライアイスは、気体になるときに熱を(い)する。

二酸化炭素は、水に少し溶け、溶液は弱酸性を示す。二酸化炭素の分圧が等しい場合で比較すると、温度が高い方が二酸化炭素の水への溶解度は小さい。ルシャトリエの原理に基づいて考えると、これは、二酸化炭素が水に溶解するときの溶解熱の符号が(う)であることを示している。このように、ルシャトリエの原理は、化学反応だけではなく、溶解平衡にも適用できる。また、気液平衡や固液平衡などの物質の三態の変化にも適用できる。

実験室では、二酸化炭素は炭酸カルシウムに塩酸を加えて発生させる。工業的には、(ア)炭酸カルシウムを熱分解してつくられる。二酸化炭素は、炭酸ナトリウムの工業的製造過程でも重要な物質である。(イ)塩化ナトリウムの飽和水溶液にアンモニアを十分に溶かし、二酸化炭素を通じると沈殿が生じる。
(ウ)この沈殿を熱分解すると炭酸ナトリウムが生じる。このような炭酸ナトリウムの製造法は(え)法とよばれている。炭酸ナトリウムはガラスの製造などに用いられる。

炭素や一酸化炭素が完全燃焼すると二酸化炭素が生じる。炭素(黒鉛)の燃焼熱は 394 kJ/mol 、一酸化炭素の燃焼熱は 283 kJ/mol である。アルカンなどの炭化水素が完全燃焼する場合は、二酸化炭素のほかに水が生じる。1 mol のメタンが完全燃焼して、すべて気体の生成物が生じる時、反応熱は 802 kJ である。

(1) 空欄(あ)～(え)に最も適する語句を記せ。

(2) 温度を 0°C に保って圧力を変化させる場合を考える。

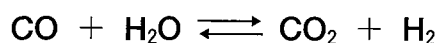
二酸化炭素は、常圧で気体だが、圧力を上げるとまず液体になり、さらに圧力を上げると固体になる。この状態から圧力を下げると、固体→液体→気体と変化する。水は、非常に低い圧力で気体だが、圧力を上げるとまず固体になり、さらに圧力を上げ常圧を超えると液体になる。この状態から圧力を下げると、液体→固体→気体と変化する。

ルシャトリエの原理に基づいて、このような三態の変化から説明できるのは次の(a)～(d)のうちいずれか。二酸化炭素と水それぞれについて、該当するものをすべて選び、記号で答えよ。同じ記号を何度選んでもよい。

- (a) 液体から固体に変化するときに密度が小さくなる。
- (b) 液体から固体に変化するときに密度が大きくなる。
- (c) 液体から固体に変化するときに熱が発生する。
- (d) 液体から固体に変化するときに熱が吸収される。

(3) 本文中の下線部(ア)～(ウ)の反応の化学反応式を記せ。

- (4) 高温の密閉容器中で、次の反応が平衡状態に達している、反応式に現れる化合物はすべて気体であるとする。



温度を一定に保ったまま容器の体積を素早く半分にしたとき、次の(i)～(iii)の反応速度はどのように変化するか。図1の(a)～(h)の中から反応速度の変化の概略図として最も適当なものを選び、記号で答えよ。同じ記号を何度選んでもよい。なお、図1の中のAは、体積を変化させた時刻を表している。

- (i) 正反応の反応速度
 (ii) 逆反応の反応速度
 (iii) 右向きの見かけの反応速度

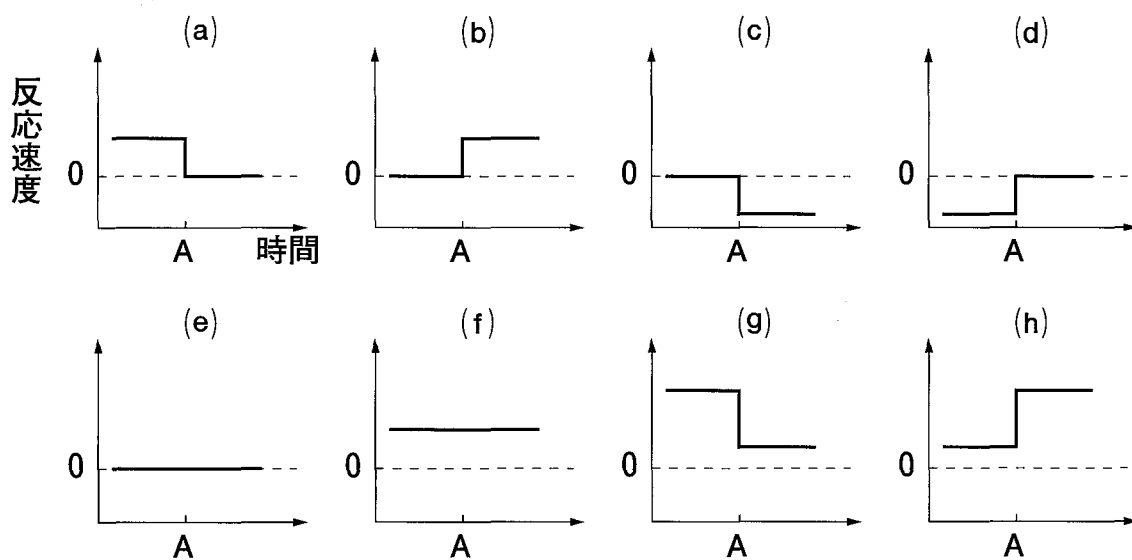


図1 反応速度の変化

- (5) 二酸化炭素および一酸化炭素の生成熱を表す熱化学方程式を記せ。ただし、生成熱は本文中に示した燃焼熱の値を用いて整数値で求めよ。

- (6) 次の (i) および (ii) の結合の結合エネルギーを整数値で求めよ。
必要ならば、本文中に示した燃焼熱と反応熱、および表 1 に示した結合エネルギーの値を用いよ。
- (i) 二酸化炭素の C と O の結合
(ii) 一酸化炭素の C と O の結合

表 1 結合エネルギー

結合	C—H	O=O	O—H
化合物	CH ₄	O ₂	H ₂ O
結合エネルギー (kJ/mol)	411	494	459

- (7) 密閉容器に水のみが入っている。ここに二酸化炭素を 0.335 mol 注入し 60℃ に保ったところ、圧力 1.86×10^5 Pa で平衡に達し、液体部分の体積は 5.00 L、気体部分の体積は 3.33 L になった。また、水蒸気の方圧は 2.00×10^4 Pa であった。水に溶けた二酸化炭素の物質量は、水 1.00 L あたり何 mol か、有効数字 3 桁で答えよ。なお、気体は理想気体であり、二酸化炭素が溶けても水の体積は変化しないとする。

(50点)

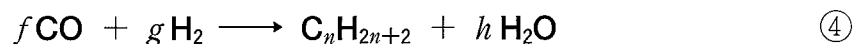
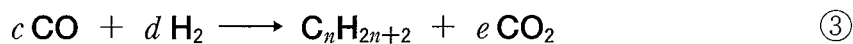
〔Ⅲ〕 次の文を読み、問い(1)～(6)の答えを解答用紙(二)の〔Ⅲ〕の該当する欄に記入せよ。

有機化学工業は現在、主に石油を原料としている。原油を分留して得られるナフサを原料として、エチレン(エテン)やプロピレン(プロペン)、ベンゼンや*p*-キシレンなどをつくり、それらから、各種の化学物質が合成される。たとえば、エチレンに水が付加することで(ア)となり、(ア)を酸化すると、まず(イ)となり、さらに(ウ)となる。(ア)と(ウ)の縮合反応からは(エ)が、2分子の(ア)の縮合反応からは(オ)がつくられる。プロピレンとベンゼンからクメンをつくり、酸化したのち硫酸で分解すると(カ)とアセトンをつくることができる。しかしながら、石油が限りある資源であることから、石油の代替資源探索が進められている。

石炭や天然ガスなどからつくられる合成ガスは、一酸化炭素と水素などの混合物である。合成ガスはメタノール(式①)やエチレングリコール(式②)をつくる反応に用いられている。



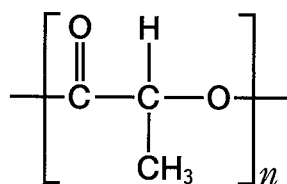
また、コバルトや鉄などの触媒を使って、合成ガスから炭化水素をつくる技術も開発されている(式③、式④)。



バイオマスは再生可能な資源として注目されており、バイオマスをエネルギー源や化学工業原料として利用する技術が開発されている。発酵法により、糖類からエタノールや乳酸を製造できる。乳酸が脱水縮合重合したポリ乳酸は生分解性を持つことから、ポリエチレンなどの石油からつくるプラスチックの代替品としての利用が期待されている。

- (1) プロピレンは付加重合により高分子化合物になる。また、*p*-キシレンは酸化したのちエチレングリコールと縮合重合することで高分子化合物となる。それぞれの高分子化合物の構造式を例にならって示せ。
- (2) 空欄(ア)～(カ)に最も適する化合物名を示せ。
- (3) 次の(あ)～(う)の化合物の組み合わせのうち、それぞれ沸点の高い方を選べ。また、その理由を的確に表わす語句を選択肢から選べ。ただし、選択肢は一度しか使えない。
- (あ) メタン, ブタン
 (い) アセトン, ブタン
 (う) 1-プロパノール, ブタン
- 理由の選択肢: 極性, 水素結合, 分子量
- (4) 文中の式②～④の中の *a*～*h* に数値もしくは文字式を入れて化学反応式を完成させよ。
- (5) 文中の下線部について、グルコース ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) のアルコール発酵の化学反応式を示せ。
- (6) セルロース ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_{*n*} が完全にグルコースに分解され、さらに乳酸発酵でグルコース 1 分子から乳酸が 2 分子できるとする。できた乳酸がすべてポリ乳酸になると、10.0 kg のセルロースからポリ乳酸が何 kg 生成するか。有効数字 2 桁で求めよ。

ポリ乳酸の構造式 (構造式の例)



(50点)