

一般入試 前期・高得点重視型(B日程)

化学

必要であれば、原子量として次の値を使え。

H : 1.0, C : 12, O : 16, Na : 23, S : 32, I : 127

I (配点 50)

〔1〕と〔2〕の文章を読み、(1)～(8)の問いに答えよ。水素、ヨウ素およびヨウ化水素は常に気体で存在し、気体はすべて理想気体としてふるまうものとする。数値での解答は、**有効数字2桁**で示せ。

〔1〕 水素 H_2 とヨウ素 I_2 からヨウ化水素 HI が生成する反応は可逆反応であり、式 (a) のように表せる。



H_2 , I_2 , HI の濃度を $[\text{H}_2]$, $[\text{I}_2]$, $[\text{HI}]$, 正反応と逆反応の反応速度を v_1 , v_2 , 正反応と逆反応の反応速度定数を k_1 , k_2 とすると、反応速度式は式 (b) および式 (c) のように表せる。平衡状態で v_1 と v_2 は等しく、見かけ上は反応が停止しているように見える。

$$v_1 = k_1[\text{H}_2][\text{I}_2] \quad (\text{b})$$

$$v_2 = k_2[\text{HI}]^2 \quad (\text{c})$$

化学平衡は、濃度、圧力、温度などを変化させると、その影響をやわらげる向きに移動し、新しい平衡状態になる。これを **ア** の原理という。

- (1) **ア** にあてはまる適切な語句を記せ。
- (2) H_2 , I_2 , HI が平衡状態にあるとき、この平衡を正反応の向きに移動させたい。そのために有効な操作を**解答群1**から選び、番号で記せ。

解答群1

- ① 容器内の温度と容積を一定に保ちながら、 I_2 を加える。
- ② 容器内の温度と容積を一定に保ちながら、触媒を加える。
- ③ 容器内の温度を一定に保ちながら、混合気体を圧縮して圧力を上げる。
- ④ 容器内の温度と容積を一定に保ちながら、アルゴンを加える。

- (3) 温度 T における平衡定数 K を, $[H_2]$, $[I_2]$, および $[HI]$ を用いて表せ。
- (4) K を k_1 および k_2 を用いて表せ。
- (5) 容積一定の密閉容器に, H_2 を 1.0 mol と I_2 を 1.0 mol 入れて加熱し, 温度を T_1 に保つたところ, HI が 1.0 mol 生成して反応が平衡状態に達した。このときの平衡定数を K_1 とする。
- 1) K_1 を求めよ。
 - 2) 容器を空にした後, 同じ容器に H_2 3.0 mol と I_2 1.0 mol を入れて, 反応が平衡に達するまで温度を T_1 に保った。平衡状態での HI の物質は何 mol か。
 - 3) 別の容積 5.0 L の密閉容器に HI を入れて温度を T_1 に保つと, H_2 が 0.50 g 生成して平衡状態になった。はじめに入れた HI の物質は何 mol か。

[2] 図 1 は, H_2 と I_2 から HI が生じる反応について, 触媒がある場合とない場合のエネルギー変化を表している。

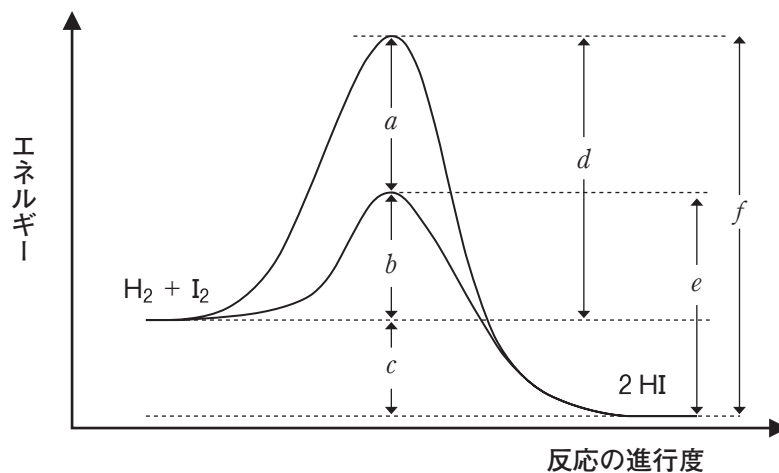


図 1

- (6) この反応は発熱反応と吸熱反応のどちらか。
- (7) 触媒がない場合の活性化エネルギーは, 図中の $a \sim f$ のどれに相当するか。
- (8) 触媒がある場合の反応エンタルピーは, 図中の $a \sim f$ のどれに相当するか。

II

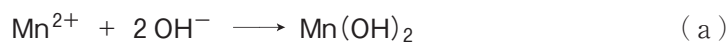
(配点 50)

次の文章を読み、(1)～(5)の問いに答えよ。数値での解答は有効数字2桁で示せ。

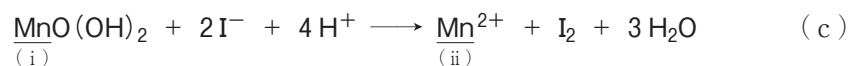
河川水などに含まれる酸素(溶存酸素)の濃度は、水質汚濁状況を表す重要な指標の一つである。溶存酸素濃度は、試料水(測定対象の水)1.0Lあたりに酸素が何mg溶けているかで表される。汚れた河川は溶存酸素濃度が低く、2～3mg/L以下の濃度では魚類は生息できないとされている。

以下の操作1～3により、ある試料水の溶存酸素濃度を測定した。なお、記載されている反応以外の反応は無視せよ。

操作1 密閉できる容器に試料水100mLおよび硫酸マンガン(II)水溶液を加えた。続いて、ヨウ化カリウムと水酸化ナトリウムの混合水溶液を加えると、すぐに Mn(OH)_2 の白色沈殿が生じた。その後十分に混ぜ合わせると、 Mn(OH)_2 は全ての溶存酸素と反応して MnO(OH)_2 の褐色沈殿になった。これら2つの反応は、式(a)および式(b)で表される。



操作2 操作1のあと、容器に希硫酸を加えて液性を酸性にした。その後、溶液を十分に混ぜ合わせると、 MnO(OH)_2 はヨウ化カリウムと反応し、沈殿はすべて溶解した。このとき起こった反応は式(c)で表される。



操作3 操作2で生成したヨウ素の量を測定するため、アを指示薬として加え、 $2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ のチオ硫酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)水溶液で滴定した。4.0mL滴下したところで、ヨウ素とチオ硫酸イオンが過不足なく反応し、溶液の色は青紫色から無色に変化した。このとき起こった反応は式(d)で表される。



- (1) 下線 (i) ~ (iv) の原子の酸化数を記せ。
- (2) 式 (c) において、還元剤としてはたらいっている分子またはイオンはどれか。化学式で記せ。
- (3) にあてはまる指示薬として適切なものを、**解答群 1** から選び、番号で記せ。

解答群 1

- | | |
|--------------|----------|
| ① フェノールフタレイン | ② デンプン |
| ③ メチルオレンジ | ④ ニンヒドリン |

- (4) 式 (a) ~ (d) をまとめると、式 (e) が得られる。1) ~ 5) の問いに答えよ。ただし、試料水以外の溶存酸素および操作途中での酸素の出入りはすべて無視せよ。



- 1) にあてはまる係数を**整数**で記せ。
- 2) $2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ のチオ硫酸ナトリウム水溶液を 100 mL 調製するときに必要なチオ硫酸ナトリウム五水和物 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) の質量は何 g か。
- 3) 滴定により消費された $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の物質質量は何 mol か。
- 4) 試料水 100 mL 中の溶存酸素は何 mol か。
- 5) 試料水の溶存酸素濃度は何 mg/L か。
- (5) 20℃において酸素の圧力が $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ のとき、水 1.0 L に対する酸素の溶解度は $1.4 \times 10^{-3} \text{ mol}$ である。20℃、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ の空気中において、水 1.0 L に溶解できる酸素の質量は何 mg か。なお、空気中の酸素の体積百分率は 20% とする。

Ⅲ (配点 50)

芳香族化合物は、私たちの身の回りにおいて広く利用されている。例えば、pH 指示薬として用いられる i) メチルオレンジ や染料として用いられる オレンジ II は、アゾ基をもつ芳香族化合物である。また、ii) アセトアミノフェン や アセチルサリチル酸 は解熱鎮痛剤として、iii) サリチル酸メチル は鎮痛消炎剤として利用されている。(1) ~ (3) の問いに答えよ。

(1) 図 1 のように、下線部 i) の化合物は *p*-アミノスルホン酸ナトリウムを原料として、ジアゾ化およびジアゾカップリングにより合成できる。

1) 化合物 A の化学式 および 2) メチルオレンジの構造式をそれぞれ記せ。なお、スルホ基はナトリウム塩となっているものとし、 $-\text{SO}_3\text{Na}$ の形で記せ。

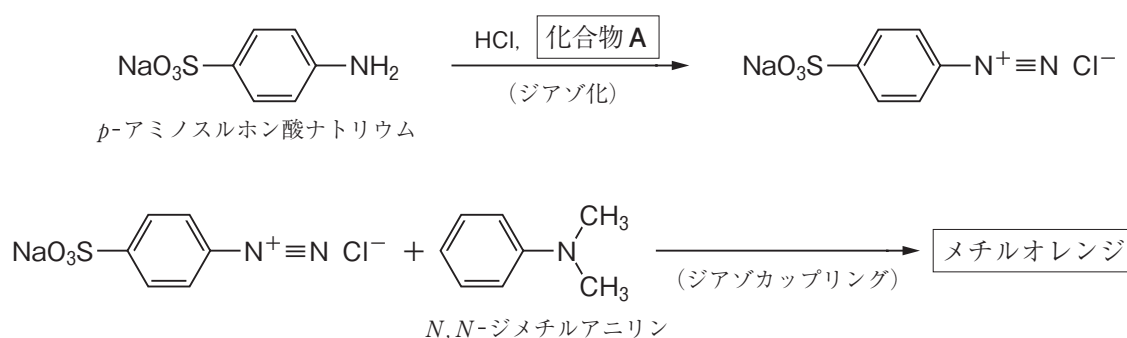


図 1

(2) 下線部 ii) の化合物は図 2 のように合成される。まず、*p*-ニトロフェノールをスズと濃塩酸で反応させて化合物 B とした後、アンモニア水で処理して化合物 C を合成する。C に化合物 D を作用させると、アセトアミノフェンと化合物 E が生成する。なお、D は E の分子間脱水縮合によって得られる化合物である。

3) 化合物 C の構造式 および 4) 化合物 D の名称を記せ。

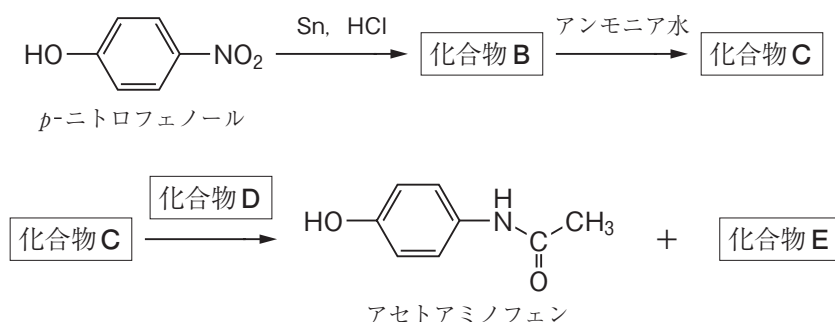


図 2

(3) 下線部iii)の化合物は、サリチル酸をエステル化してつくられる。サリチル酸はフェノールからつくられ、フェノールはベンゼンから合成される。図3はフェノールの合成経路、図4はサリチル酸メチルの合成経路である。5)～10)の問いに答えよ。

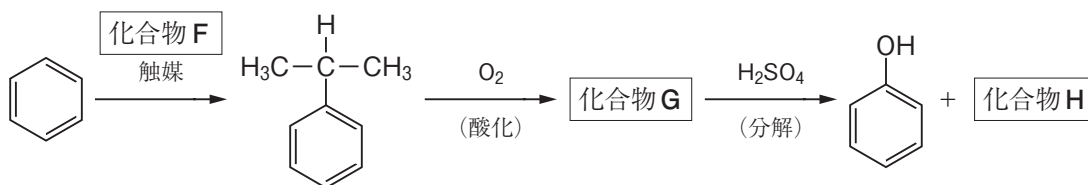


図 3

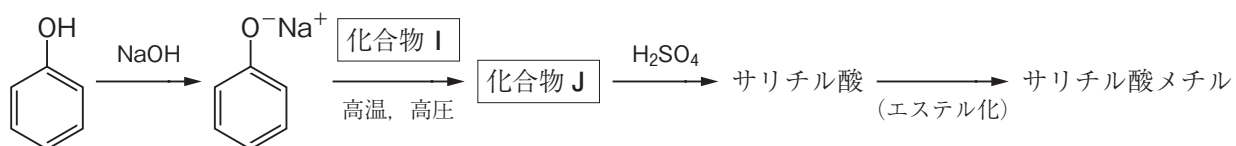


図 4

- 5) 化合物 F は不飽和結合をもつ炭化水素である。化合物 F の構造式を記せ。
- 6) 化合物 G の名称を記せ。
- 7) 化合物 H は酢酸カルシウムの乾留でも得られる。化合物 H の名称を記せ。
- 8) 化合物 I は常温・常圧で気体である。化合物 I の名称を記せ。
- 9) 化合物 J の構造式を記せ。
- 10) サリチル酸 6.9 g を完全にエステル化させると、サリチル酸メチルは理論上何 g 得られるか。解答は有効数字 2 桁で記せ。