

化 学

必要であれば、原子量、およびファラデー定数  $F$  として次の値を使え。

H : 1.00, C : 12.0, N : 14.0, O : 16.0, Na : 23.0, S : 32.0, Br : 80.0, Pb : 207

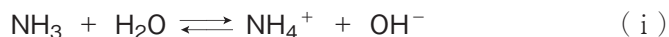
$F = 9.6 \times 10^4 \text{ C/mol}$

I

(配点 50)

次の〔1〕および〔2〕の文を読み、(1)～(6)の問いに答えよ。数値での解答は、有効数字2桁で示せ。

〔1〕アンモニアは水溶液中で完全には電離せず、式(i)に示す平衡が成立している。また、平衡定数  $K$  は式(ii)のように表される。



$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]} \quad (\text{ii})$$

この電離平衡において、水の濃度  $[\text{H}_2\text{O}]$  は他の物質の濃度よりも十分大きく一定とみなすと、式(i)のアンモニアの電離平衡における電離定数  $K_b$  は、式(iii)のように表される。

$$K_b = K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad (\text{iii})$$

(1) 式(i)に示すアンモニアの電離平衡が成立しているとき、次の物質を加えると、平衡はどのように移動するか。解答群1から選び、番号を記せ。

- 1) アンモニアを加える。
- 2) 水酸化ナトリウムを加える。

解答群1

- ① 左に移動    ② 右に移動    ③ 移動しない

(2) アンモニア水の濃度を  $c$  [mol/L]、電離度を  $\alpha$  とし、次の問いに答えよ。ただし、弱塩基の電離度  $\alpha$  は1よりかなり小さく、 $1 - \alpha$  の値は1と近似できるものとせよ。

- 3)  $\alpha$  を、 $K_b$  および  $c$  を含む文字式で表せ。
- 4) 水酸化物イオンの濃度  $[\text{OH}^-]$  を、 $c$  および  $K_b$  を含む文字式で表せ。

- (3) 1.50 mol/L のアンモニア水の pH を 12, 密度を  $0.98 \text{ g/cm}^3$  とし, 次の問いに答えよ。
- 5) 水酸化物イオンの濃度  $[\text{OH}^-]$  を求めよ。ただし, 水のイオン積は  $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$  とする。
- 6) アンモニアの電離度を求めよ。
- 7) アンモニア水の質量パーセント濃度は何%か。

[2] アンモニアなどの気体を直接中和滴定し, 定量することは難しい。そこで, アンモニアを過剰の酸に反応させ, 残った未反応の酸を滴定すると, 間接的にアンモニアの量が決定できる。このような方法を逆滴定という。いま, コニカルビーカーに入れた  $0.10 \text{ mol/L}$  の硫酸  $20 \text{ mL}$  に, アンモニアガスを吸収させ完全に反応させた後, 少量のメチルオレンジを加えた。このコニカルビーカーに, ビュレットに入れた  $0.10 \text{ mol/L}$  の水酸化ナトリウム水溶液を滴下していったところ,  $12 \text{ mL}$  滴下したところで過不足なく中和した。

- (4) 硫酸とアンモニアの中和反応を化学反応式で記せ。
- (5) コニカルビーカーに加えた水酸化ナトリウムの物質量は何 mol か。
- (6) 吸収させたアンモニアの物質量は何 mol か。

II (配点 50)

次の文を読み、(1)～(7)の問いに答えよ。数値での解答は、有効数字2桁で示せ。

鉛蓄電池は、負極に鉛 Pb、正極に酸化鉛(IV) PbO<sub>2</sub>、および電解液に希硫酸を用いた電池であり、起電力は **A** である。鉛蓄電池を放電させると、負極では **B** 反応、正極では **C** 反応が起こり、いずれの電極においても、<sub>i)</sub> 硫酸鉛(II)が生じる。放電を続けると、硫酸が消費されて希硫酸の密度が減少し、両電極が硫酸鉛(II)で覆われていくため、電圧が徐々に低下する。このとき、別の電源の負極と正極を、それぞれ鉛蓄電池の負極と正極に接続し、放電の場合と逆向きに電流を流すと、放電の場合と逆向きの反応が起こり、両電極と電解液は元の状態に戻る。このような操作を充電という。鉛蓄電池のように充電できる電池を **D** という。

- (1) **A** ～ **D** に当てはまる最も適切な語句を**解答群1**から選び、番号を記せ。

**解答群1**

- |      |      |        |           |           |
|------|------|--------|-----------|-----------|
| ① 付加 | ② 酸化 | ③ 一次電池 | ④ 約 1.5 V | ⑤ 約 2.0 V |
| ⑥ 還元 | ⑦ 置換 | ⑧ 二次電池 | ⑨ 燃料電池    | ⑩ 約 3.0 V |

- (2) 鉛蓄電池を放電させるときに負極で起こる反応を、e<sup>-</sup>を含むイオン反応式で記せ。  
(3) 鉛蓄電池を放電させるときに正極で起こる反応を、e<sup>-</sup>を含むイオン反応式で記せ。  
(4) 下線部 i) の化合物は何色か。**解答群2**から選び、番号を記せ。

**解答群2**

- |      |      |      |      |      |
|------|------|------|------|------|
| ① 黒色 | ② 白色 | ③ 赤色 | ④ 青色 | ⑤ 黄色 |
|------|------|------|------|------|

- (5) 鉛蓄電池を 3.0 A の定電流で 26 分 40 秒放電させた。  
1) 回路を流れた電子は何 mol か。  
2) 負極の質量は、何 g 増加したか。  
3) 正極の質量は、何 g 増加したか。  
(6) 鉛蓄電池を**充電するとき**に、両電極で起こる反応を1つにまとめて、化学反応式で記せ。  
(7) 鉛蓄電池のように、充電することで再び利用できる電池を**解答群3**から選び、番号を記せ。

**解答群3**

- |               |         |             |
|---------------|---------|-------------|
| ① アルカリマンガン乾電池 | ② 酸化銀電池 | ③ リチウムイオン電池 |
|---------------|---------|-------------|

Ⅲ (配点 50)

次の〔1〕および〔2〕の文を読み(1)～(9)の問いに答えよ。

〔1〕環状構造をもつ飽和炭化水素をシクロアルカンといい、炭素数を  $n$  とするとシクロアルカンの分子式は、一般式  $\boxed{\text{a}}$  ( $n \geq 3$ ) で表される。i) シクロペンタンやシクロヘキサンは化学的に安定であり、ii) その性質はアルカンによく似ている。一方、iii) シクロプロパンやシクロブタンは不安定で反応性に富み、環を開く反応が起こりやすい。環状構造の中に二重結合を1個もつ不飽和炭化水素をシクロアルケンといい、iv) 鎖状のアルケンと同様に付加反応を起こしやすい。

- (1)  $\boxed{\text{a}}$  にあてはまる一般式を記せ。
- (2) 下線部 i) の化合物を構造式で記せ。
- (3) 下線部 ii) において、アルカンの性質として正しいものを**解答群 1** から1つ選び、番号を記せ。

**解答群 1**

- ① 常温で酸や塩基と反応する。
- ② 硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液と反応して赤紫色が消える。
- ③ 液体のアルカンの密度は、1.0 g/mL よりも大きい。
- ④ 塩素と混合して光をあてると置換反応が起こる。
- ⑤ 炭素数が増えるにつれて、沸点は高くなり融点は低くなる。

- (4) 炭素数4のシクロアルカンの構造異性体をすべて記せ。
- (5) 下線部 iii) において、シクロプロパンと臭素との反応で得られる化合物を構造式で記せ。
- (6) 下線部 iv) において、シクロヘキセンと臭素が反応すると、二重結合に臭素が付加した生成物が生じる。シクロヘキセン 41.0 mg が完全に臭素と反応すると、得られる生成物は何 mg か。**有効数字 3 桁**で記せ。

〔2〕 炭素，水素，酸素のみからなり，分子量が100以下である有機化合物 **A** 14.8 mg を完全燃焼させると，二酸化炭素 35.2 mg と水 18.0 mg が生じた。

(7) 化合物 **A** の組成式を示せ。

(8) **A** を硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液を用いて酸化すると，ケトン **B** が生成した。

1) 化合物 **A** および 2) 化合物 **B** の名称を記せ。

(9) **A** の異性体のうち，金属ナトリウムと反応しないものを構造式ですべて記せ。