

平成 30 年度 次世代の科学技術を担う人材育成事業



# 高校生科学技術コンテスト ファーストステージ

## 化学

### 注意事項

- 1 試験開始の合図があるまで、この問題冊子の中を見てはいけません。
- 2 試験中に問題冊子の印刷不鮮明、ページの落丁・乱丁及び解答用紙の汚れなどに気付いた場合は、挙手をして監督者に知らせなさい。ただし、問題内容にかかわる質問は、受け付けません。
- 3 解答用紙には、解答欄以外に次の記入欄があるので、監督者の指示に従って正しく記入しなさい。
  - (1) 受験番号欄…受験票に記入されている受験番号を記入しなさい。
  - (2) 氏名欄…氏名を楷書で記入しなさい。
  - (3) 所属校名欄…受験票に記入されている所属校名を記入しなさい。
- 4 問題冊子の余白等は適宜利用してよいが、どのページも切り離してはいけません。

受験番号	
氏名	
所属校名	

## 第1問

あとの問い(問1~5)に答えよ。必要ならば、次の値を用いよ。

原子量 : H=1.0, O=16, S=32, Cl=35.5, Ba=137

問1 次の表は原子番号1~18までの元素の周期表である。下の(1)~(3)に答えよ。

族 \ 周期	1	2	13	14	15	16	17	18
1	H							He
2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar

(1) 原子番号と質量数の値は、その原子の何を示すか、それぞれア~オの中から1つずつ選び記号で答えよ。

- ア 原子核に含まれる陽子の数
- イ 原子核に含まれる中性子の数
- ウ 原子核を取り巻く電子の数
- エ 原子核に含まれる陽子と中性子の数の和
- オ 原子核に含まれる陽子と原子核を取り巻く電子の数の和

(2) 第2周期に属する元素の中で、第一イオン化エネルギーが最も小さい原子の元素記号を答えよ。

(3) フッ化物イオンとナトリウムイオンとでは、そのイオンに含まれる電子の数が同じであるにもかかわらず、イオン半径は異なる。どちらのほうがいオン半径は小さいか、イオン式で答えよ。また、その理由を説明せよ。

問2 質量パーセント濃度98%の濃硫酸(密度 $1.84 \text{ g/cm}^3$ )から、 $0.50 \text{ mol/L}$ の希硫酸をつくりたい。下の(1), (2)に答えよ。

- (1) 濃硫酸を希釈する方法を説明せよ。
- (2) この濃硫酸を希釈して $0.50 \text{ mol/L}$ の希硫酸 $100 \text{ mL}$ をつくるには、濃硫酸は何 $\text{mL}$ 必要か。有効数字2桁で答えよ。

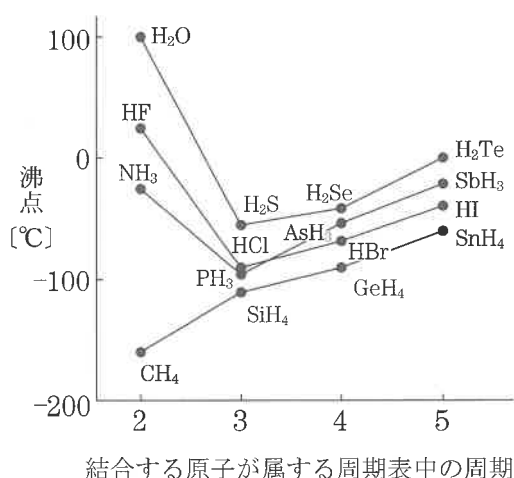
問3 次の文を読み、下の(1)~(3)に答えよ。

一般に分子量の大きな分子は沸点が高くなる。分子量が大きい分子ほど、その中に多くの電子を含み、体積も大きいいため、瞬間的な電荷の分布の偏りが大きくなり、ファンデルワールス力が強くなるためである。また、化合物の物理的性質や化学反応性は、その化合物を構成する元素の電気陰性度に支配されることが多い。結合している2つの原子の電気陰性度の差が大きいほど電荷の偏りは大きくなり、その結合は極性をもつようになる。さらに、多原子分子では、分子の極性はその構造にも依存する。次の表は、Paulingによる電気陰性度の値である。

電気陰性度の値 (Pauling の値)

水素 H	炭素 C	窒素 N	酸素 O	フッ素 F	塩素 Cl
2.2	2.6	3.0	3.4	4.0	3.2

次の図は、14, 15, 16, 17 族の水素化合物の、水素が結合する原子が属する周期表中の周期と沸点との関係を示したものである。



(1) 次の各結合について、電気陰性度の差から、結合の極性が最も大きいものと最も小さいものを、それぞれア~オの記号で答えよ。

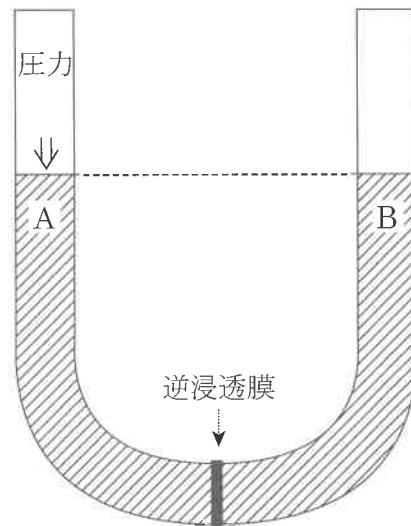
ア H-C      イ H-N      ウ H-O      エ H-F      オ H-Cl

(2)  $\text{H}_2\text{O}$  は 16 族元素の水素化合物の一つであるが、その沸点は同族の水素化合物でより大きな分子量をもつ  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$  の沸点に比べて非常に高い。同様に、17 族元素の水素化合物 HF, 15 族元素の水素化合物  $\text{NH}_3$  の沸点も、他の同族元素の水素化合物から予想される値よりも非常に高い。この理由を説明せよ。

(3) 16 族元素の水素化合物  $\text{H}_2\text{O}$  は 17 族元素の水素化合物 HF より分子量は小さいが、沸点は  $\text{H}_2\text{O}$  の方が高い。この理由を説明せよ。

問4 次の文を読み、下の(1)~(4)に答えよ。

逆浸透膜は、水やアンモニアのような非イオン性の小分子は透過させるが、イオン性の粒子を透過させないという性質を持ち、水道の浄水器などに用いられている。次の図のようなU字管の中央に逆浸透膜を張り、U字管のA、Bの両側に同じ温度の水1.00 Lずつを加えた後、以下の操作1~3を行った。



(操作1) U字管のA側に硫酸銅(Ⅱ)を溶解させると、A側の液面とB側の液面に高低差ができたので、A側の液面に圧力 $P_1$ を加えてA、B両側の液面の高さを一致させた。

(操作2) 操作1の後、A側に水酸化ナトリウムを加えると、①A側で沈殿が生じた。さらに、A、B両側の液面の高さを一致させるために、A側に圧力 $P_2$ を加えた。

(操作3) 操作2の後、B側にアンモニアを加えると、②A側の沈殿は溶解した。さらに、A、B両側の液面の高さを一致させるために、A側に圧力 $P_3$ を加えた。

(1) 下線部①について、この沈殿の化学式と色を答えよ。また、 $P_1$ と $P_2$ の大小関係として最も適当なものを一つ選び、ア~ウの記号で答えよ。

ア  $P_1 > P_2$

イ  $P_1 = P_2$

ウ  $P_1 < P_2$

(2) 下線部②について、A側で生じた錯イオンのイオン式と水溶液の色を答えよ。また、 $P_2$ と $P_3$ の大小関係として最も適当なものを一つ選び、ア~ウの記号で答えよ。

ア  $P_2 > P_3$

イ  $P_2 = P_3$

ウ  $P_2 < P_3$

(3) 逆浸透法は、海水から真水(淡水)を得る方法の一つとして実用化されている。この原理について説明せよ。

(4) 次の水溶液 X, Y, Z の浸透圧を比較するため、水溶液 X, Y, Z を A 側に、それぞれの水溶液と同じ温度、同じ体積の水を B 側に水を入れた。

水溶液 X : 2.50 mol/L の塩酸 200 mL

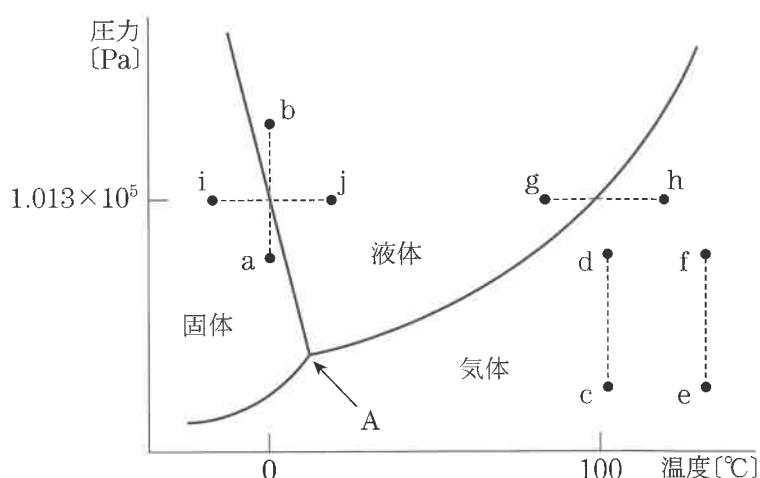
水溶液 Y : 2.00 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 250 mL

水溶液 Z : 2.00 mol/L の塩酸 250 mL と 1.00 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 500 mL の混合溶液

水溶液 X : 水溶液 Y : 水溶液 Z の浸透圧の比を、最も簡単な整数比で求めよ。ただし、電解質は完全に電離するものとし、水溶液 Z の体積を 750 mL とする。

問5 次の文を読み、下の(1)~(4)に答えよ。

下に示した図は、水の状態図である。水は温度、圧力に応じて固体、液体、気体の状態を示す。図中の太線は各状態間の境界を表している。点 a ~ 点 j を結ぶ破線は、圧力や温度を変化させたときの变化を示す線である。



- (1) 点 A は何と呼ばれるか答えよ。また、その時の水はどのような状態か説明せよ。
- (2) 点 i から点 j への変化は何と呼ばれるか答えよ。
- (3) 氷の上に鉄球を置き、数時間後に観察すると、鉄球は氷の中に埋もれていた。この間、氷の温度は変化しなかったものとする、どの点からどの点に変化したことになるか。点 a ~ j の記号を用いて答えよ。
- (4) 高い山の上でお湯を沸かすと平地より低い温度で沸騰した。この時の変化を、矢印線 (→) を用いて解答欄の図に記せ。ただし、海面上での大気圧を  $1.013 \times 10^5$  Pa とする。

## 第2問

あとの問い(問1～6)に答えよ。必要ならば、次の値を用いよ。

$$\sqrt{2}=1.4, \log_{10}2.0=0.30$$

酢酸は水溶液中では以下のように一部が電離し、電離平衡の状態となる。



この平衡の電離定数  $K_a$  は以下のように定義される。

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

酢酸の電離定数  $K_a$  の値を求めるために、以下のような実験を行った。ただし、実験は常に 25℃ の条件下で行われたものとする。

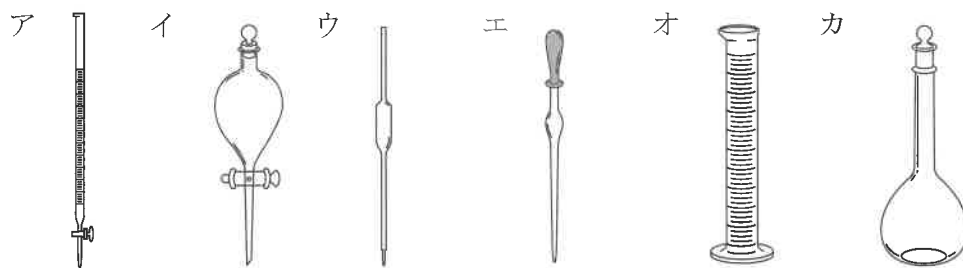
### 【実験】

0.100 mol/L 酢酸水溶液 10.00 mL を  を用いて正確にコニカルビーカーにとり、0.100 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を  から滴下していった。水酸化ナトリウム水溶液の滴下量  $V$  [mL] に合わせて、コニカルビーカー内の混合液の pH を、pH メーターを用いて読み取り、その値を記録した。次の表は、その記録の一部である。

表 水酸化ナトリウム水溶液の滴下量  $V$  [mL] と混合溶液の pH

$V$ [mL]	pH
4.00	4.52
5.00	4.70
6.00	4.88
7.00	5.07
8.00	5.15
9.00	5.35
9.80	6.39
10.00	8.70
10.20	11.00
11.00	11.68
12.00	11.96
13.00	12.12
20.00	12.52
40.00	12.78

問1 文中の空欄  および  に当てはまるガラス器具として最も適当なものを一つずつ選び、それぞれ記号で答えよ。



問2 この滴定中に起こった反応を、化学反応式で答えよ。

問3 この滴定の中和点の pH はいくらか。考え方とともに小数点以下第2位まで求めよ。

問4 この中和滴定を、指示薬を用いて行う場合、指示薬はメチルオレンジとフェノールフタレインのどちらを用いる必要があるか答えよ。また、その理由を簡潔に説明せよ。

問5 次の文章を読み、以下の各問いに答えよ。

中和点より前の水溶液中には、未反応の酢酸と中和によって得られた酢酸ナトリウムが共存している。酢酸ナトリウムは水溶液中では完全に電離しているため、水溶液中の酢酸イオンの濃度は酢酸ナトリウムの濃度に等しく、酢酸はほとんど電離しない。この水溶液の水素イオン濃度  $[H^+]$  は、 と表すことができる。特に、中和に必要な水酸化ナトリウム水溶液の半分を滴下した時点（この点を半量点と呼ぶ）の水素イオン濃度  $[H^+]$  は  と表されるので、半量点の pH が分かれば、電離定数  $K_a$  を求めることができる。

(1) 電離定数  $K_a$  および酢酸のモル濃度  $[CH_3COOH]$ 、酢酸イオンのモル濃度  $[CH_3COO^-]$  を用いて、空欄 、 に当てはまる最も適切な式を記せ。

(2) 表1のデータをもとに、25℃における酢酸の電離定数  $K_a$  を、有効数字2桁で求めよ。ただし、単位も記すこと。

問6 問5の結果を用いて、0.100 mol/L 酢酸水溶液の pH を小数点以下第2位まで求めよ。た

だし、 $\frac{y}{x} < 0.05$  の範囲では、 $x - y \doteq x$  と近似してよいものとする。

### 第3問

あとの問い(問1～4)に答えよ。必要ならば、次の値を用いよ。

原子量：O=16, S=32, Cl=35.5, Cu=63.5, Ag=108, Ba=137, Pb=207

$\sqrt{1.6}=1.26$ ,  $\sqrt{2}=1.41$ ,  $\sqrt{5}=2.24$

問1 3本の試験管ア～ウにそれぞれ、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウムの各水溶液のいずれかが入っている。各試験管の水溶液の炎色反応の色は、試験管アが黄色、試験管イが紫色、試験管ウが赤色であった。各試験管に何の水溶液が入っていたか、それぞれ化学式で答えよ。

問2 次の文を読み、下の(1)～(4)に答えよ。

異なる2つの金属X、Yの塩である $XSO_4$ および $YCl_2$ の各水溶液がある。それぞれの水溶液に対して、次の実験ア～エを行った。

(実験ア) 両者の水溶液はともに炎色反応は緑色を示した。

(実験イ) 0.10 mol/Lの $XSO_4$ 水溶液20 mLに、0.10 mol/Lの $YCl_2$ 水溶液を少しずつ加えていくと沈殿を生じ、 $YCl_2$ 水溶液を20 mL加えたところで、沈殿量はそれ以上増加しなかった。ただし、この沈殿の25℃における溶解度積は $2.0 \times 10^{-11} (\text{mol/L})^2$ とする。

(実験ウ)  $XSO_4$ 水溶液に、アンモニア水を少量加えると沈殿を生じた。

(実験エ) 実験ウで生じた沈殿にさらにアンモニア水を過剰に加えると、沈殿は溶解した。

- (1) 実験ア～エの結果に基づき、XおよびYについて該当する金属元素を元素記号で当てはめた実験イの化学反応式を記せ。
- (2) 実験イで生じた沈殿を完全に乾燥させたときの質量[g]を、有効数字2桁で求めよ。
- (3) 実験イで生じた沈殿を使って、25℃における飽和水溶液を10 mLつくった。この飽和水溶液に溶解している金属イオンの物質量[mol]を、有効数字2桁で求めよ。
- (4) (3)の25℃における飽和水溶液10 mLに、0.01 mol/Lの $XSO_4$ 水溶液2.0 mLを加えると、沈殿は生じるか。計算結果を示しながら説明せよ。ただし、水に溶解している物質は完全に電離しているものとする。



問3 次の文を読み、下の(1)~(5)に答えよ。

化学では2種類以上のイオンを含む水溶液に適切な試薬を加え、選択的に沈殿を生成させることによって成分イオンを分離することがよく行われる。金属イオンは様々な錯イオンや沈殿を形成するので、それを利用して溶液中の金属イオンの確認と分離ができる。そこで、4つの金属イオン  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  をすべて含む硝酸塩水溶液 Z に対して、操作 1~4 を行った。

(操作 1) 水溶液 Z に希塩酸を加えたところ、白い沈殿物が生成した。これをろ過して、沈殿物 A とろ液 P に分けた。

(操作 2) アンモニア水をろ液 P に加えて塩基性にしたところ、沈殿物が生成した。これをろ過して、沈殿物 B とろ液 Q に分けた。

(操作 3) 沈殿物 B に水酸化ナトリウム水溶液を加えたところ、沈殿物の一部が溶解した。残った沈殿物をろ過して、沈殿物 C とろ液 R に分けた。沈殿物 C は赤褐色であった。

(操作 4) ろ液 Q に硫化水素を通したところ、白い沈殿物 D が生成した。

(1) 沈殿物 A にアンモニア水を加えると沈殿物は溶解した。この反応の反応式を記せ。

(2) 沈殿物 C の名称を記せ。

(3) ろ液 R に希塩酸を加えて中性にすると白い沈殿物が生成した。この沈殿物の化学式を記せ。

(4) 沈殿物 D の化学式を記せ。

(5) 沈殿物 A だけを水に加えてよくかき混ぜて静かに置いたとき、沈殿物 A が水にわずかに溶けて溶解平衡になっている。その溶解度積は  $25^\circ\text{C}$  において  $1.6 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$  とする。一方、塩化鉛(II)の場合、 という平衡の化学反応式が成り立つので、このときの溶解度積は、鉛(II)イオンおよび塩化物イオンの濃度をそれぞれ  $[\text{Pb}^{2+}]$  および  $[\text{Cl}^-]$  を用いて表すと、 $K_{\text{sp}} =$   で表される。次の①~⑤に答えよ。

①  に適する、平衡を示す化学反応式を記せ。

②  に適する式を記せ。

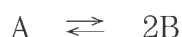
③ 沈殿物 A の飽和水溶液 1.0 L 中に沈殿物 A は何 g 溶けているか。有効数字 2 桁で求めよ。

④  $25^\circ\text{C}$  では塩化鉛(II)は水 1.0 L に 4.4 g 溶けるものとして、塩化鉛(II)の溶解度積を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、単位も記すこと。

- ⑤ 1.0 L 中、沈殿物 A と同種の金属イオンを 0.010 mol と、 $\text{Pb}^{2+}$  を 0.010 mol 含んだ混合水溶液がある。この混合水溶液に 0.10 mol/L の塩酸を少量ずつ加えたときに、最初に生じる沈殿の名称を記せ。また、その理由を説明せよ。ただし、この混合水溶液には、最初は  $\text{Cl}^-$  が含まれていないものとし、塩化鉛(Ⅱ)の溶解度積は④で求めた有効数字 2 桁の値とする。

問4 次の文を読み、下の(1)~(4)に答えよ。

次のような気体 A と気体 B の可逆反応がある。ただし、気体はすべて理想気体とする。



ここで、正反応の反応速度を  $v_1$ 、逆反応の反応速度を  $v_2$ 、A と B のモル濃度をそれぞれ  $[\text{A}]$ 、 $[\text{B}]$  とすると、反応速度式は、

$$v_1 = k_1[\text{A}]$$

$$v_2 = k_2[\text{B}]^2$$

で与えられる。なお、 $k_1$  と  $k_2$  はそれぞれ正反応と逆反応の反応速度定数である。

- (1) モル濃度を用いた平衡定数(濃度平衡定数)  $K_c$  を、反応速度定数  $k_1$  と  $k_2$  を用いて記せ。
- (2) 気体物質の反応が平衡状態の場合、濃度平衡定数  $K_c$  以外に、成分気体の分圧から求めた圧平衡定数  $K_p$  で平衡定数を表すことができる。一定温度  $T[\text{K}]$  における、 $K_p$  と  $K_c$  の関係式を記せ。ただし、気体定数を  $R$  とする。
- (3) 温度  $T_1[\text{K}]$  に保った容積一定の密閉容器に  $6.0 \times 10^{-2}$  mol の気体 A を入れた。反応開始時の圧力は  $p_0[\text{Pa}]$  であり、平衡状態に達したときの全圧は  $p_0$  の 1.25 倍であった。平衡状態における A の物質量を、**有効数字 2 桁** で求めよ。ただし、反応開始時には気体 B は容器内には含まれていないものとする。
- (4) (3)の容器を加熱し、温度  $T_2[\text{K}]$  に保った。 $T_2$  は  $T_1$  の 1.2 倍であり、平衡状態に達したときの全圧は  $p_0$  の 1.6 倍であった。次の①、②に答えよ。
  - ① 温度  $T_2$  での平衡状態における気体 A の物質量を、**有効数字 2 桁** で求めよ。
  - ② 温度  $T_2$  における濃度平衡定数  $K_c$  は、 $T_1$  における濃度平衡定数  $K_c$  の何倍か。**有効数字 2 桁** で求めよ。

「問題は次のページに続く。」

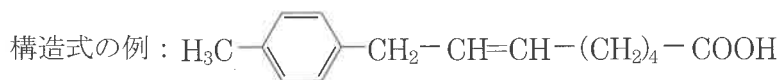
## 第4問

合成高分子化合物に関する次の文章を読んで、あとの問い(問1~7)に答えよ。必要ならば、次の値を用いよ。

原子量：H=1.0, C=12, N=14, O=16

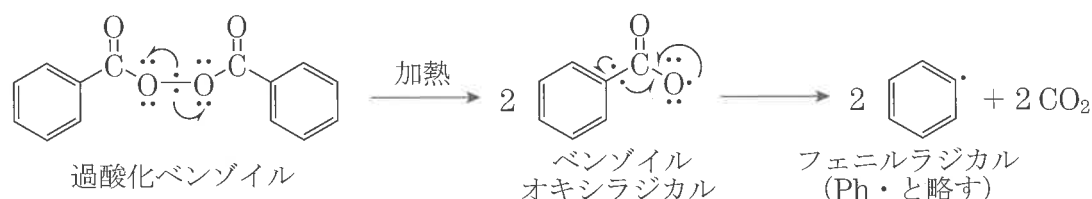
気体定数： $R=8.31 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$

また、問3、問5の構造式は次の例にならって示せ。



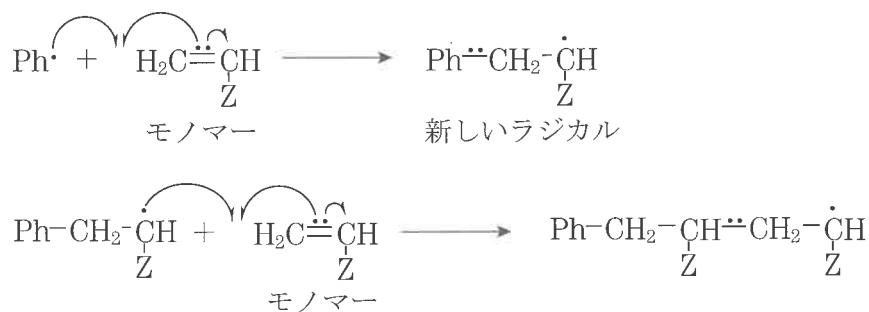
合成高分子は、合成法によって連鎖成長ポリマーか逐次成長ポリマーかに分類される。連鎖成長ポリマーは付加重合体とも呼ばれ、不飽和基質(ビニル基をもつモノマー)の炭素-炭素二重結合に反応開始剤が付加して活性の高い中間体を生成し、これが第二のモノマー分子と反応して新たな中間体を生じ、この新しい中間体が第三のモノマーと反応する、というように、連鎖的な重合によって生成するものである。連鎖重合には、ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合の3種類が知られている。

ラジカル重合は、モノマーに反応開始剤としてラジカルを添加して行う重合である。過酸化ベンゾイルは反応開始剤としてよく用いられ、加熱により、次のようなラジカル(不対電子をもつ化学種で、化学式には不対電子を表す「 $\cdot$ 」が付けられる)を生じる。



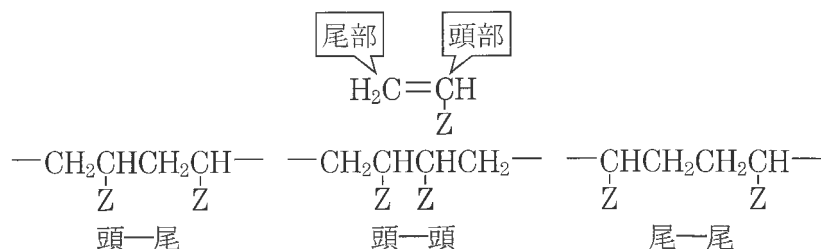
(上記の曲がった片刃の矢印( $\curvearrowright$ )は、1個の電子の動きを表す)

フェニルラジカルはモノマーと反応することで新しいラジカルを生じさせ、これがさらに別のモノマーと反応し、ポリマーが合成されていく。

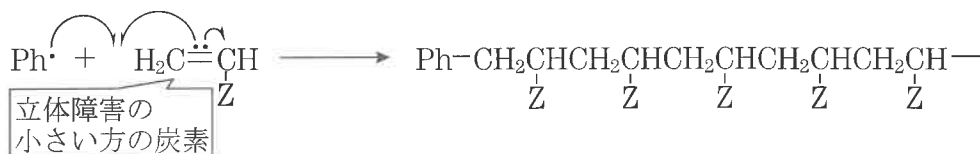


(Zは原子または原子団を表す)

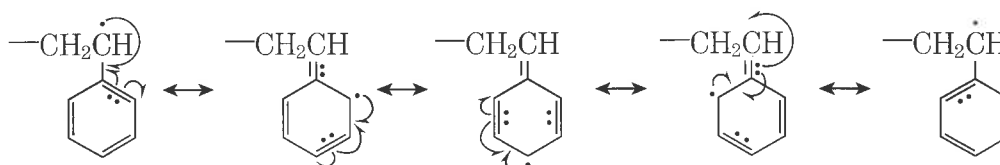
置換エチレンの連鎖重合では、モノマーの頭部が別のモノマーの尾部と反応する傾向があり、これを頭-尾付加という。



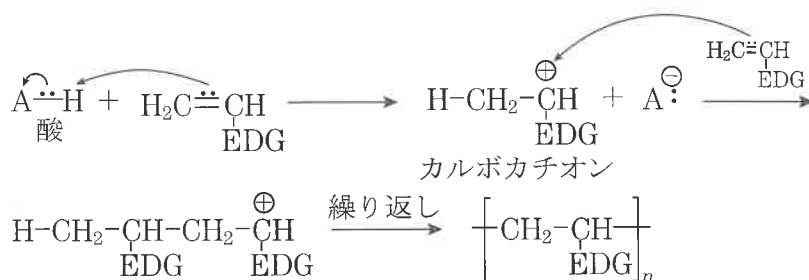
頭一尾付加が優先されるのには二つの理由がある。一つは、アルケンの炭素-炭素二重結合を形成している炭素原子において、Zの結合していない尾部の方が立体障害は小さいので、ラジカルは尾部を優先的に攻撃するためである。



もう一つは、尾部に付加が起こって生じたラジカルが、Zによって安定化されるためである。例えばZがフェニル基の場合、ベンゼン環が電子の非局在化によってラジカルを安定化する。



カチオン重合は、モノマーに反応開始剤として酸を添加して行う重合で、カルボカチオン中間体を生じる。この重合は、カルボカチオンの正電荷を中和し、安定化できる電子供与基 (EDG) を含むビニルモノマーの場合のみ有効である。



(上記の曲がった両刃の矢印  $\curvearrowright$  は、2個の電子の動きを表す。)

アニオン重合は、モノマーに反応開始剤として塩基を添加して行う重合で、電子吸引基を含むビニルモノマーの場合のみ有効である。

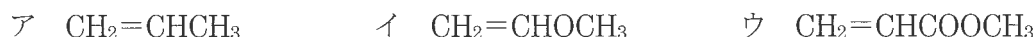
逐次成長ポリマーは両端に官能基をもつ分子の分子間反応によって生成する。ほとんどの場合、反応で水などの小さい分子が失われるので、縮合重合体とも呼ばれる。例えば、ナイロン66はアジピン酸と あ との間の反応でつくられる。

問1 文中の空欄 あ に当てはまる物質の名称を答えよ。

問2 ポリ塩化ビニルとポリスチレンとで、頭-頭付加を含みやすいのはどちらか。理由とともに答えよ。

問3 過酸化水素水によって開始され、塩化ビニルのモノマーを2つ含むポリ塩化ビニルの断片が生成する反応機構を、構造式、不対電子、片刃の矢印記号を用いて記せ。

問4 次のモノマーを、カチオン重合を起こしやすい順に並べ、記号で答えよ。



問5 逐次成長ポリマーの一種であるナイロン66を次の手順で合成した。下の(1)~(3)に答えよ。

(手順1) あ を湯で温めて融解し、100 mL ビーカーに 1.0 mL とる。  
これに 1.0 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を 20 mL 加える。この混合液を A とする。

(手順2) 別の 50 mL ビーカーに 0.50 mL のアジピン酸ジクロリド  $\text{ClOC}(\text{CH}_2)_4\text{COCl}$  をとり、20 mL のヘキサンを加える。この混合液を B とする。

(手順3) A の入ったビーカーに B を静かに加える。

(手順4) 混合液 A, B の境界面に膜ができるので、これをピンセットでつまみ、試験管に巻きつけることによって、ナイロン66を連続的に取り出す。

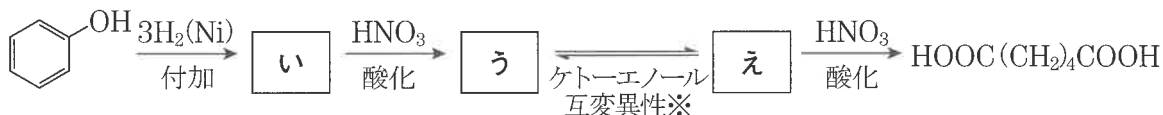
(手順5) 得られたナイロン66をアセトンまたはエタノール水溶液で数回洗浄し、乾燥する。



(1) 手順1で水酸化ナトリウム水溶液を加える理由を説明せよ。

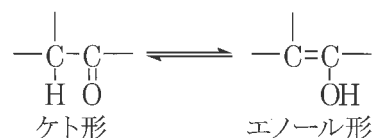
(2) 得られたナイロン66の平均分子量が  $5.4 \times 10^5$  のとき、1分子中に何個のアミド結合が含まれるか。有効数字2桁で求めよ。ただし、高分子の末端は考えないものとする。

(3) アジピン酸はフェノールから次の手順で合成される。空欄 い ~ え に当てはまる物質の構造式をそれぞれ記せ。



※ケト-エノール互変異性：

右の図のような、ケト形とエノール形による平衡のこと。



問6 次の文を読み、下の(1)~(3)に答えよ。

高分子の平均分子量は浸透圧によって求められる。希薄溶液における浸透圧 $\Pi$  [Pa]は、次のファンツホッフの式で与えられる。なお、 $C$ は溶液のモル濃度、 $R$ は気体定数、 $T$ は絶対温度とする。

$$\Pi = CRT \quad \dots\dots①$$

この式が適用できる溶液は理想溶液と呼ばれる。しかし、高分子化合物が溶けた溶液では理想溶液から大きくはずれた性質を示すため、①式に補正項を加えた次の式が用いられる。

$$\Pi = CRT(1 + A_2C + A_3C^2 \dots) \quad \dots\dots②$$

$A_2$ 、 $A_3$ 、 $\dots\dots$ はビリアル係数と呼ばれる。通常、括弧内の第3項以降の高次の項は微小であるので無視して、第2項までを扱う。

$$\Pi = CRT(1 + A_2C) \quad \dots\dots③$$

溶質の分子量を $M$ 、溶液1.0 L中の溶質の質量[g]を用いた質量濃度を $m$  [g/L]とすると、③式は次のように表せる。

$$\frac{\Pi}{m} = \boxed{\text{お}} \quad \dots\dots④$$

(1) 空欄  $\boxed{\text{お}}$  に当てはまる式を記せ。

(2) ある高分子Pの溶液の20℃における浸透圧と濃度の関係が次のように求められたとき、

$m$ と $\frac{\Pi}{m}$ の関係をグラフに記せ。

$m$ [g/L]	1.21	2.72	5.08	6.60
$\Pi$ [Pa]	134	321	655	898

(3) 高分子Pの分子量はいくらか。有効数字2桁で求めよ。

問7 次の文を読み、下の(1)、(2)に答えよ。

多くのポリマーは化学的に非常に安定であるがゆえ、自然の状態では分解されにくく、その処理が問題となる。現在、プラスチックのリサイクル技術の研究・開発が進められている。プラスチックのリサイクル方法には、プラスチックを融解して再製品化するマテリアルリサイクル、プラスチックをモノマーまで分解して再度製品として用いる か などがある。

(1) 文中の空欄 か に当てはまる語句を答えよ。

(2) ポリメタクリル酸メチル (PMMA) は、加熱すると  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  でモノマーに分解し始める。  
23.2 g の PMMA を加熱し、モノマーを 18.8 g 得た。収率 (理論値に対する実験値の割合) は何%か。四捨五入し、**整数**で求めよ。



平成 30 年度 次世代の科学技術を担う人材育成事業



高校生科学技術コンテスト  
ファーストステージ

化学

解答解説

受験番号	
氏名	
所属校名	

福岡県教育委員会

## 第1問

### 【出題のねらい】

物質量，化学反応式，化学結合，物質の状態変化などの化学の基本となる事項について，実生活でも身近に観察できる事象も題材としながら，正誤問題や計算問題，記述式問題などの様々な形式で，基本事項の確認と計算力を問う問題を出題した。

### 【解答】

問1 (1) (原子番号) ア (質量数) エ

(2) Li

(3) (イオン式)  $\text{Na}^+$

(理由)  $\text{Na}^+$ のほうが陽子数が多く，電子が原子核により強く引きつけられるため。

問2 (1) 冷却しながら水に濃硫酸を少しずつかき混ぜながら加える。

(2) 2.7 mL

問3 (1) (最大) エ (最小) ア

(2) 分子間で水素結合を形成するため。

(3) HF間で生じる水素結合より  $\text{H}_2\text{O}$ 間で生じる水素結合の方が多いため。

問4 (1) (化学式)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (色) 青白色

(大小関係) ウ

(2) (化学式)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  (色) 深青色

(大小関係) ウ

(3) 海水 (溶液) 側に高圧をかけると溶媒 (水) が半透膜を通過して真水 (溶媒) 側に移動する。

(4) 15 : 12 : 4

問5 (1) (名称) 三重点 (説明) 固体，液体，気体が共存する平衡状態

(2) 融解

(3) a点からb点

(4) 解説参照

### 【解説】

#### 問1

(1) 原子番号は原子核に含まれる陽子の数，質量数は原子核に含まれる陽子と中性子の数の和である。

(2) 原子の最外電子殻から1個の電子を取りさって一価の陽イオンにするのに必要なエネルギーを第一イオン化エネルギーといい，第2周期ではLiが一番小さい。

(3)  $\text{Na}^+$ のほうが陽子数が多い分，原子核の正電荷が大きくなり，電子がより強く原子核に引きつけられるためである。

#### 問2

(1) 濃い溶液を希釈して希望の濃度の溶液をつくる操作は化学の基本の1つである。濃硫酸に水を加えると，激しく発熱し急激な沸騰 (突沸) がおこり飛散する危険があるため，濃硫酸を希釈する際には，冷却しながら多量の水に濃硫酸を加えて希釈する必要がある。

(2) 0.50 mol/L の希硫酸 100 mL 中の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  は，

$$0.50 \times \frac{100}{1000} = 0.050 \text{ mol}$$

よって，この  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (式量 98) の質量は，

$$0.050 \times 98 = 4.9 \text{ g}$$

従って， $\text{H}_2\text{SO}_4$  が 4.9 g 含まれる，密度  $1.84 \text{ g/cm}^3$ ，質量パーセント濃度 98 % の濃硫酸の体積を求めればよい。濃硫酸  $1 \text{ cm}^3$ ，すなわち  $1 \text{ mL}$  には， $1.84 \times 0.98 \text{ g}$  の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  が含まれるので，

$$\frac{4.9}{1.84 \times 0.98} \doteq 2.72 \quad \therefore 2.7 \text{ mL (答)}$$

#### 問3

(1) これらの結合の中で，原子の電気陰性度の差が最も小さいのは H-C (差 0.4) で，最も大きいのは H-F (差 1.8) である。

(2) 水、フッ化水素、アンモニアはいずれも極性分子であり、水素原子とその他の原子の電気陰性度の差から分子内で電荷の偏りが見られる。そのため、同じ分子が隣接した時に、分子同士の間には水素結合が生じる。そのため、沸騰する際には水素結合を切断するエネルギーが必要となるため、沸点が他の同族元素の水素化合物から予想される値よりも際立って高くなる。

(3) 1分子の水は最大4つの水素結合を形成できるが、1分子のフッ化水素は最大2つしか水素結合を形成できない。水の酸素原子は2つの非共有電子対と2つの水素原子を有するので、1つの水分子で最大4つの水素結合を形成できる。一方、フッ化水素のフッ素原子は3つの非共有電子対を有するが、水素原子が1つしかないため、形成できる水素結合は最大2つである。

#### 問4

(1)  $\text{CuSO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Cu(OH)}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$   
 $\text{Cu(OH)}_2$ は青白色。B室からA室に水が入っていくので、液面の高さを一致させるためには、よりA室側に圧力を加えなければならない。従って、 $P_1 < P_2$ なのでウが正解。

(2)  $\text{Cu(OH)}_2 + 4\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Cu(NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{OH}^-$   
 $[\text{Cu(NH}_3)_4]^{2+}$ は深青色。B室からA室側にアンモニアが入ってくるために反応がおこる。A室でイオンが増えるため、よりB室から水が入っていくので、液面の高さを一致させるためには、よりA室側に圧力をより加えなければならない。従って、 $P_2 < P_3$ なのでウが正解。

(3) 逆浸透法で海水から真水(淡水)を得る方法とは、海水と真水との間の浸透圧よりも高い圧力を海水側にかけて溶媒の水が半透膜を通して真水側に出てくるとい原理である。

(4) 水溶液 X, Y, Z の浸透圧の比は、溶質イオンの総モル濃度[mol/L]の比と等しくなるので、

水溶液 X :  $\text{H}^+$  と  $\text{Cl}^-$  だから、

$$2.50 \times 2 = 5.00 \text{ mol/L}$$

水溶液 Y :  $\text{Na}^+$  と  $\text{OH}^-$  だから

$$2.00 \times 2 = 4.00 \text{ mol/L}$$

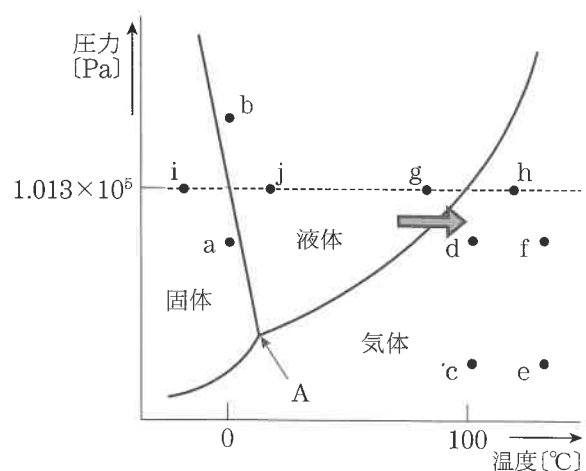
水溶液 Z : 中和後  $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  が 0.500 mol ずつ 750 mL 中にあるので

$$0.500 \times \frac{2}{0.750} = \frac{4}{3} \text{ mol/L}$$

よって浸透圧の比は、 $5:4:\frac{4}{3} = 15:12:4$

#### 問5

- (1) 三重点は固体、液体、気体が共存している特殊な平衡状態である。
- (2) 同じ  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  の下で固体から液体に変化しているの、融解である。
- (3) 温度一定の下で圧力がかかるため、鉄球に接触している部分の氷が融けて液体になり、鉄球が沈み込んでいくので、a から b に変化したことになる。
- (4)  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  より低圧力の領域で、液体から気体に変化する。



## 第2問

### 【出題のねらい】

弱酸強塩基の中和反応，pH 曲線の形と pH の計算，塩の加水分解と電離平衡の計算などを題材として，データの読み取りなども交えて，知識の理解度と思考力・判断力を総合的に問う問題を出題した。

### 【解答】

問1 あ…ウ，い…ア

問2  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow$



問3 (pH) 8.70

(考え方) 中和に必要な水酸化ナトリウム水溶液の体積を  $V[\text{mL}]$  とすると，

$$0.100 \times \frac{10.0}{1000} \times 1 = 0.100 \times \frac{V}{1000} \times 1$$

$$\therefore V = 10.0 \text{ mL}$$

よって，中和点は水酸化ナトリウム水溶液を 10.0 mL 滴下したときなので，表より，中和点の pH は 8.70 である。

問4 (指示薬) フェノールフタレイン

(理由) 中和点で水中に存在する酢酸ナトリウムは塩の加水分解を受け塩基性を示すので，変色域が塩基性側にあるフェノールフタレインを用いると誤差が小さくなるから。

問5 (1) う…  $\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \times K_a$ ，え…  $K_a$

(2)  $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

問6 2.85

### 【解説】

#### 問1

滴定操作にて，正確な量の液体を分取する際にはホールピペットを，正確な量の液体を滴下する際にはビュレットを用いる。なお，ア…ビュレット，イ…分液漏斗，ウ…ホールピペット，エ…駒込ピペット，オ…メスシリンダー，カ…メスフラスコ。

#### 問2

この滴定では酢酸と水酸化ナトリウムの中和が起こっている。

#### 問3

中和点とは酸の放出する  $\text{H}^+$  の物質量 = 塩基の放出する  $\text{OH}^-$  の物質量が成立する点である。中和に必要な水酸化ナトリウム水溶液の体積を  $V \text{ mL}$  とすると，

$$0.100 \times \frac{10.0}{1000} \times 1 = 0.100 \times \frac{V}{1000} \times 1$$

$$\therefore V = 10.0 \text{ mL}$$

よって，中和点は水酸化ナトリウム水溶液 10.00 mL 滴下時である。よって，表より，中和点の pH は 8.70 である。

#### 問4

中和点では，酢酸と水酸化ナトリウムが過不足なく反応するため，水溶液中には酢酸ナトリウムしか存在していない。酢酸ナトリウムは以下に示すように一部が水と反応する。



これを塩の加水分解という。上記の反応式からわかるように，酢酸ナトリウム水溶液中には  $\text{OH}^-$  が存在するため，水溶液は塩基性を示すので，変色域が塩基性側にあるフェノールフタレイン (変色域 8.0~10.0) を用いると，中和点の pH と，変色する際の pH の値が近くなり，滴定誤差が小さくなる。なお，メチルオレンジの変色域は酸性側 (3.1~4.4) にあり，表と比べると，4.0 mL 滴下時点で変色が完了してしまっており，誤差が大きくなりすぎるので不適である。

問5

- (1) ア…電離定数の式を $[H^+]$ について解くと、以下の式が得られる。

$$[H^+] = \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \times K_a$$

イ…半量点では半分の酢酸が中和で消費され、それと同量の酢酸ナトリウムが生じる。酢酸ナトリウムが完全電離することで酢酸イオン濃度が上昇し、酢酸の電離が抑制され、水溶液中の酢酸と酢酸イオンの物質量は等しくなる。酢酸と酢酸イオンは同一水溶液内に存在していることから、体積が共通であるので、結局、酢酸と酢酸イオンのモル濃度が等しくなるので、以下の式が成り立つ。

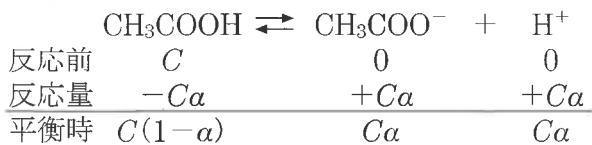
$$[H^+] = \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \times K_a = K_a$$

- (2) 本実験の半量点は、問3より、 $V=5.00$  mLである。このとき pH が 4.70 であり、 $\log_{10}2=0.30$  より、 $10^{0.30}=2.0$  が成立するので、

$$K_a = [H^+] = 10^{-4.70} = 10^{-5} \times 10^{0.30} \\ = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

問6

酢酸の濃度を  $C$  [mol/L]、電離度を  $\alpha$  とすると、平衡時の量的関係は以下の通りとなる。



これらの値を電離定数に代入すると、

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{C\alpha \times C\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

$1-\alpha \doteq 1$  と近似すると

$$K_a = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \doteq C\alpha^2$$

$$\alpha \doteq \sqrt{\frac{K_a}{C}} = \sqrt{\frac{2.0 \times 10^{-5}}{0.100}} = \sqrt{2} \times 10^{-2} \\ = 1.41 \times 10^{-2}$$

これは問題文中の近似条件を満たしているので、近似は問題がない。よってこの水溶液の pH は

$$pH = -\log_{10}[H^+] = -\log_{10}C\alpha \\ = -\log_{10}\sqrt{CK_a} = -\log_{10}\sqrt{0.100 \times 2.0 \times 10^{-5}} \\ = -\log_{10}(2.0 \times 10^{-6})^{\frac{1}{2}} = 2.85$$

### 第3問

#### 【出題のねらい】

金属イオンの反応，系統分離，炎色反応，錯化合物，反応速度を題材とした実験・考察問題を通じて，無機化学全般に関する理解度と思考力・判断力を総合的に問う問題を出題した。

#### 【解答】

問1 (ア) NaCl (イ) KCl (ウ) LiCl

問2 (1)  $\text{CuSO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{BaSO}_4 + \text{CuCl}_2$

(2)  $4.7 \times 10^{-1} \text{ g}$  (0.47 g)

(3)  $4.5 \times 10^{-8} \text{ mol}$

(4) 混合溶液において，

$$[\text{Ba}^{2+}] = 4.5 \times 10^{-8} \times \frac{1000}{10+2}$$

$$\approx 3.7 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 3.7 \times 10^{-6} + 0.01 \times \frac{2.0}{1000} \times \frac{1000}{10+2}$$

$$\approx 1.7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\therefore [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 6.3 \times 10^{-9} (\text{mol/L})^2$$

この値は  $2.0 \times 10^{-11} (\text{mol/L})^2$  より大きいため，沈殿が生じる。

問3 (1)  $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$

(2) 水酸化鉄(Ⅲ) (3)  $\text{Al}(\text{OH})_3$

(4) ZnS

(5) ①  $\text{PbCl}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^-$

②  $[\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2$

③  $1.8 \times 10^{-3} \text{ g}$

④  $1.6 \times 10^{-5} (\text{mol/L})^3$

⑤ (最初に生じる沈殿) 塩化銀

(理由)  $\text{AgCl}$ ,  $\text{PbCl}_2$  が沈殿しはじめるときの  $[\text{Cl}^-]$  を，それぞれ  $x (\text{mol/L})$ ,  $y (\text{mol/L})$  とすると，

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 0.010 \times x = 1.6 \times 10^{-10}$$

$$\therefore x = 1.6 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = 0.010 \times y^2 = 1.6 \times 10^{-5}$$

$$\therefore y = 4.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$x$  が  $y$  より小さく，塩化銀が先に沈殿する。

問4 (1)  $K_c = \frac{k_1}{k_2}$  (2)  $K_p = K_c RT$

(3)  $4.5 \times 10^{-2} \text{ mol}$

(4) ①  $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$  ② 2倍

#### 【解説】

##### 問1

炎色反応を示す主な元素の色は次の通り。

Li : 赤, Na : 黄, K : (赤) 紫, Ca : 橙,

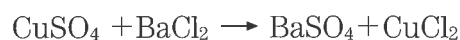
Sr : 深赤, Ba : (黄) 緑, Cu : (青) 緑

よって，試験管ア : NaCl, 試験管イ : KCl,

試験管ウ : LiCl となる。

##### 問2

(1) 実験アより，XおよびYは，CuまたはBaであることがわかる。X=Baなら， $\text{XSO}_4$  は沈殿物になるので，X=Cuと判別できる。それは，実験エの結果が濃青色の水溶液となることから確認できる。よって，実験イの化学反応式は次の通りである。



(2)  $\text{CuSO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{BaSO}_4 + \text{CuCl}_2$

$$\begin{array}{cc} 0.1 \text{ mol/L} & 0.1 \text{ mol/L} \\ 20 \text{ mL} & 20 \text{ mL} \end{array}$$

$$0.1 \times 0.02 \text{ mol} \quad 0.1 \times 0.02 \text{ mol} \quad 0.1 \times 0.02 \text{ mol} \quad 0.1 \times 0.02 \text{ mol}$$

生じた  $\text{BaSO}_4$  (=233) は  $0.1 \times 0.02 \text{ mol}$  なので，

$$233 \times 0.1 \times 0.02 = 0.466 = 4.7 \times 10^{-1} \text{ g}$$

(3) この沈殿  $\text{BaSO}_4$  の  $25^\circ\text{C}$  における溶解度積は  $2.0 \times 10^{-11} (\text{mol/L})^2$  なので，バリウムイオンと硫酸イオンのモル濃度をそれぞれ  $[\text{Ba}^{2+}]$ ,  $[\text{SO}_4^{2-}]$  を用いて表すと，

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 2.0 \times 10^{-11} (\text{mol/L})^2$$

したがって，1 mol/L の  $\text{BaSO}_4$  飽和水溶液における  $[\text{Ba}^{2+}]$  と  $[\text{SO}_4^{2-}]$  は，

$$\sqrt{2.0 \times 10^{-11}} \approx 4.48 \times 10^{-6} \approx 4.5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

飽和水溶液は 10 mL なので， $4.5 \times 10^{-8} \text{ mol}$

(4) 混合溶液において，沈殿が生じないと仮定したときの  $[\text{Ba}^{2+}]$  と  $[\text{SO}_4^{2-}]$  は，

$$[\text{Ba}^{2+}] = 4.5 \times 10^{-8} \times \frac{1000}{10+2}$$

$$\approx 3.7 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 4.5 \times 10^{-8} + 0.01 \times \frac{2.0}{1000} \times \frac{1000}{10+2}$$

$$\approx 1.7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

よって、 $[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 6.3 \times 10^{-9} (\text{mol/L})^2$   
この値は  $\text{BaSO}_4$  の  $25^\circ\text{C}$  における溶解度積  $2.0 \times 10^{-11} (\text{mol/L})^2$  より大きいので、沈殿が生じる。

### 問3

4つの金属イオン  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  をすべて含む硝酸塩水溶液 Z に対しての、各操作における反応は以下の通り。

(操作1) 塩酸と反応して沈殿するのは  $\text{AgCl} =$  沈殿物 A。

(操作2) アンモニア水とろ液 P が反応して沈殿するのは  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  と  $\text{Al}(\text{OH})_3 =$  沈殿物 B。ろ液 Q には  $\text{Zn}^{2+}$  が含まれる。

(操作3) 水酸化ナトリウム水溶液と沈殿物 B が反応して溶解するのは  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。よって、 $\text{Fe}(\text{OH})_3 =$  沈殿物 C。ろ液 R には  $\text{Al}^{3+}$  が含まれる。

(操作4) 硫化水素とろ液 Q が反応して沈殿するのは  $\text{ZnS} =$  沈殿物 D。

- (1)  $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$
- (2) 上記の操作3より、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  となる。
- (3)  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  となっていたが、中性にしたことにより、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  となって沈殿する。
- (4) 上記の操作4より、 $\text{ZnS}$  となる。
- (5) ①  $\text{PbCl}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^-$   
②  $[\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2$   
③  $\text{AgCl}$  の  $K_{\text{sp}}$  は  $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.6 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$  なので、 $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 1.26 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 。 $\text{AgCl}$  の分子量は 143.5 なので、 $143.5 \times 1.26 \times 10^{-5} \approx 1.8 \times 10^{-3} \text{ g}$   
④  $\text{PbCl}_2$  の分子量は 278 で、 $25^\circ\text{C}$  で

水 1.0 L に 4.4 g 溶けるとするので、  
モル濃度は  $\frac{4.4}{278} \approx 1.58 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

である。これより、

$$[\text{Pb}^{2+}] = 1.58 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}^-] = 1.58 \times 10^{-2} \times 2$$

$$= 3.16 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

よって  $\text{PbCl}_2$  の  $K_{\text{sp}}$  は、

$$[\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = 1.58 \times 10^{-2} \times (3.16 \times 10^{-2})^2$$

$$\approx 1.6 \times 10^{-5} (\text{mol/L})^3$$

- ⑤  $\text{AgCl}$ ,  $\text{PbCl}_2$  が沈殿しはじめるときの  $[\text{Cl}^-]$  を、それぞれ  $x (\text{mol/L})$ ,  $y (\text{mol/L})$  とすると、

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 0.010 \times x = 1.6 \times 10^{-10}$$

$$\therefore x = 1.6 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = 0.010 \times y^2 = 1.6 \times 10^{-5}$$

$$\therefore y = 4.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$x$  のほうが  $y$  よりはるかに小さいので、 $\text{AgCl}$  が先に沈殿する。

### 問4

- (1) 平衡状態においては  $v_1 = v_2$  となるので、  
 $v_1 = k_1[\text{A}] = v_2 = k_2[\text{B}]^2$

$$\text{よって、} K_c = \frac{[\text{B}]^2}{[\text{A}]} = \frac{k_1}{k_2}$$

- (2) 平衡時の気体 A と B からなる混合気体の分圧をそれぞれ  $p_A$ ,  $p_B$  とすると、圧平衡定数  $K_p$  は、

$$K_p = \frac{p_B^2}{p_A}$$

このとき、 $p_A = [\text{A}]RT$ ,  $p_B = [\text{B}]RT$  なので、

$$K_p = \frac{([\text{B}]RT)^2}{[\text{A}]RT} = \frac{[\text{B}]^2}{[\text{A}]} RT = K_c RT$$

- (3) 平衡時の A の減少量を  $x (\text{mol})$  とすると、平衡時の B は  $2x (\text{mol})$  なので、平衡時の全体の物質量は  $6.0 \times 10^{-2} + x (\text{mol})$  となる。平衡に達した時の全圧が 1.25 倍になったことから、

$$\frac{6.0 \times 10^{-2} + x}{6.0 \times 10^{-2}} = 1.25$$

$$\therefore x = 1.5 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

よって、 $6.0 \times 10^{-2} - 1.5 \times 10^{-2} = 4.5 \times 10^{-2} \text{ mol}$

- (4) ① 加熱後の平衡時において、 $T_2$  は  $T_1$  の 1.2 倍、全圧は  $p_0$  の 1.6 倍なので、 $PV = nRT$  の  $P$  が 1.6 倍、 $T$  が 1.2 倍になる。よって、物質量は

$$\frac{1.6}{1.2} = \frac{4}{3} \text{ 倍になる。平衡時の A の物}$$

質量の減少量を  $y$  [mol] とすると、

$$\frac{6.0 \times 10^{-2} + y}{6.0 \times 10^{-2}} = \frac{4}{3}$$

$$\therefore y = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

よって、

$$6.0 \times 10^{-2} - 2.0 \times 10^{-2} = 4.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

- ② 温度  $T_1$  における濃度平衡定数  $K_c$  は、容器の体積を  $V$  とすると、

$$K_c = \frac{\left( \frac{2 \times 1.5 \times 10^{-2}}{V} \right)^2}{\left( \frac{4.5 \times 10^{-2}}{V} \right)} = \frac{2.0 \times 10^{-2}}{V}$$

$T_2$  における濃度平衡定数  $K_c$  は、容器の体積を  $V$  とすると、

$$K_c = \frac{\left( \frac{2 \times 2.0 \times 10^{-2}}{V} \right)^2}{\left( \frac{4.0 \times 10^{-2}}{V} \right)} = \frac{4.0 \times 10^{-2}}{V}$$

よって、これらと比較すると 2 倍になる。

## 第 4 問

### 【出題のねらい】

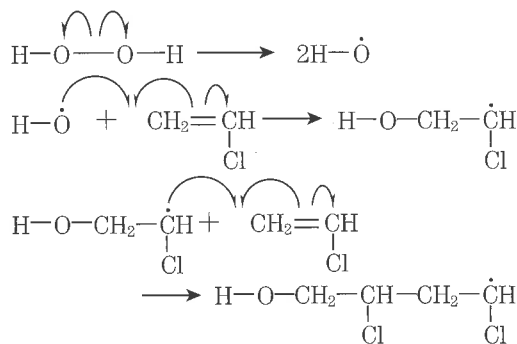
実生活でもなじみの深い高分子化合物の合成を題材として、有機化合物の反応、生活のなかの化学、環境問題など、有機化学に関する知識の運用と思考力・判断力を総合的に問う問題を出題した。

### 【解答】

問 1 ヘキサメチレンジアミン

問 2 ポリ塩化ビニル中の塩素原子とポリスチレン中のフェニル基では、前者の方が小さいために立体障害の影響が小さい。またラジカルを安定化する能力も弱いので、塩素原子は頭-尾付加が優先する原因にあまり寄与しないことから、塩化ビニルは頭-頭付加も起こりやすいと考えられる。

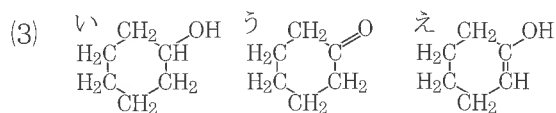
問 3



問 4 イ>ア>ウ

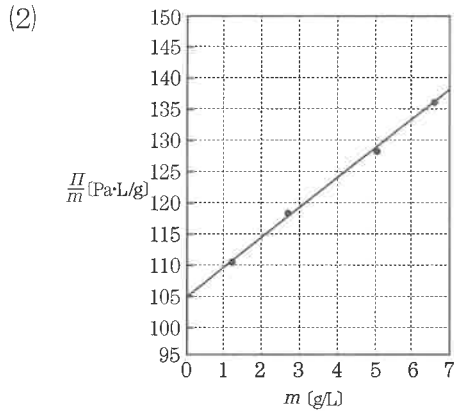
問 5 (1) 反応で生じた塩化水素を中和し、平衡を高分子生成の方向に移動させるため。

(2)  $4.8 \times 10^3$  個



問 6 (1)  $\frac{RT}{M} \left( 1 + \frac{A_2}{M} m \right)$





(3)  $2.3 \times 10^4$

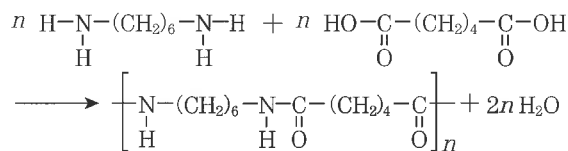
問7 (1) ケミカルリサイクル

(2) 81 %

【解説】

問1

ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸が縮合重合してナイロン66が合成される。



問2

問題文中にある、頭-尾付加が優先して起こる2つの理由に着目するとよい。立体障害が大きいと優先的にラジカルは尾部に攻撃し、結果として頭-尾付加が起きやすくなるので、逆に立体障害小さければこれ以外の付加も起こることになる。置換基Zによるラジカル安定性に関しても同様である。

問3

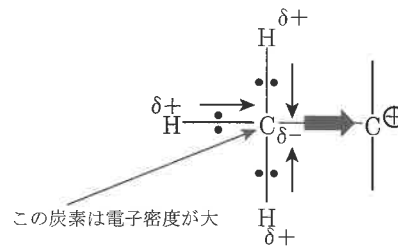
問題文中の図1、図2を参考に考える。過酸化水素は過酸化ベンゾイル同様、不安定な過酸化結合-O-O-が開裂して・OHラジカルを生じる。

問4

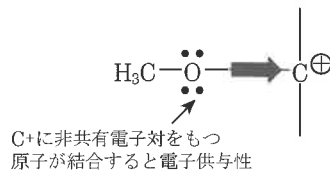
カチオン重合ではカルボカチオンが中間体として生成する。カルボカチオンは電子不足のため、電子供与基が結合すると、その電子不足が多少解消され、カルボカチオンが安定して存在

できる。よって、電子供与基がC<sup>+</sup>に直結する中間体が生じるモノマーがカチオン重合しやすいことになる。ア、イから生じるカルボカチオンには、それぞれ電子供与性の-CH<sub>3</sub>、-OCH<sub>3</sub>が直結しているが、後者の方が酸素原子の非共有電子対がC<sup>+</sup>に流れ、電子供与性が強い。

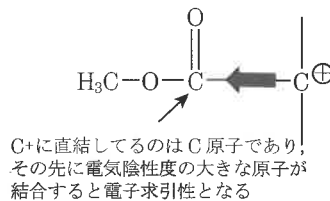
-CH<sub>3</sub>による電子供与



-OCH<sub>3</sub>による電子供与

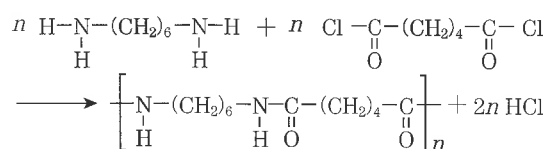


一方ウでは電子吸引性の-COOCH<sub>3</sub>がC<sup>+</sup>に結合することになり、カルボカチオンの安定度は最も低い。



問5

(1) カルボン酸より酸塩化物であるアジピン酸ジクロリドを用いた方が容易にナイロン66を合成できる。その際、塩化水素が生じるので、これを水酸化ナトリウムで中和することにより、平衡を高分子生成の方向へ移動させる。

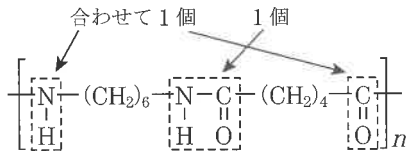


(2) ナイロン66の繰り返し単位の式量は226であるので、重合度  $n$  は次のように求まる。

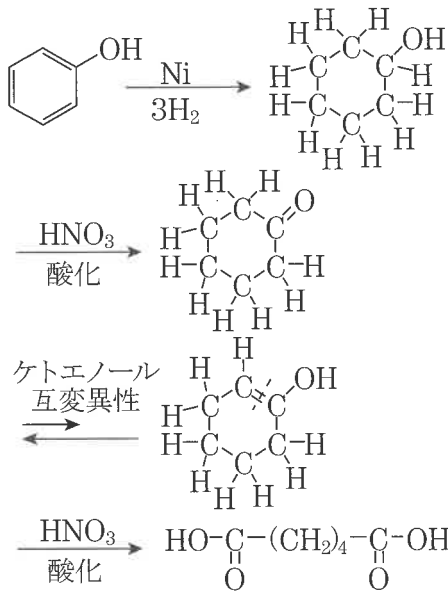
$$226n = 5.4 \times 10^5 \quad \therefore n \doteq 2.38 \times 10^3$$

繰り返し単位1つあたり、アミド結合は2個含まれるので、1分子内に存在するアミド結合の数は

$$2.38 \times 10^3 \times 2 = 4.76 \times 10^3 \text{ 個}$$



(3) フェノールにNi触媒存在下で水素を付加すると、シクロヘキサノールが生じる。シクロヘキサノールは第二級アルコールなので、酸化するとケトンであるシクロヘキサノンが生じる。シクロヘキノン(ケト型)はケトエノール互変異性により、一部エノール型の分子が生じており、これのC=Cが酸化開裂し、アルデヒドを経て最終的にカルボン酸となる。



#### 問6

(1) モル濃度  $C$  [mol/L] は  $m$  [g/L] と  $M$  を用いると、 $C = \frac{m}{M}$  と表せる。これを③式に代入すると、

$$\Pi = CRT(1 + A_2C) = \frac{m}{M} RT \left( 1 + A_2 \frac{m}{M} \right)$$

$$\therefore \frac{\Pi}{m} = \frac{RT}{M} \left( 1 + \frac{A_2}{M} m \right)$$

(2) 表の値から  $\frac{\Pi}{m}$  を計算すると次のようになる。

$m$ [g/L]	1.21	2.72	5.08	6.60
$\Pi/m$ [Pa·L/g]	110	118	128	136

これをグラフにすればよい。

(3) (2)グラフの式は、(1)より

$$\frac{\Pi}{m} = \frac{RT}{M} \left( 1 + \frac{A_2}{M} m \right) = \frac{RT}{M} + \frac{A_2 RT}{M^2} m$$

である(傾き  $\frac{A_2 RT}{M^2}$ , 切片  $\frac{RT}{M}$  の一次関数)。

$m=0$  のときの値は、切片を読みとって

$$\frac{RT}{M} = 105 \text{ なので, } \frac{\Pi}{m} = 105$$

$$\therefore M = \frac{RT}{105} = \frac{8.31 \times 10^3 \times (273 + 20)}{105}$$

$$\doteq 2.31 \times 10^4$$

#### 問7

(1) プラスチックに熱や圧力を加えて単量体に戻して、新しい樹脂をつくったり、燃料のガスや油を得たりする方法を、ケミカルリサイクルという。

他のリサイクル法としては、マテリアルリサイクルの他、プラスチックを焼却したときに出る熱をエネルギーとして利用するサーマルリサイクルなどがある。

(2) ポリメタクリル酸メチル (PMAA) は、加熱するとモノマーであるメタクリル酸メチルが生じる。23.2 g のポリマーがすべて分解すると、モノマーは理論上 18.8 g 得られる。よって、収率は次のようになる。

$$\frac{18.8}{23.2} \times 100 \doteq 81.0 \%$$