

## 高校化学 専門問題例

**例 1** 次の文を読み、(1)～(4)に答えなさい。数値計算の解答は有効数字2桁で答えなさい。

(あ)  $^{12}\text{C}$  12 g に含まれる原子の数をアボガドロ数という。この定義より,  $^{12}\text{C}$  1個の質量 m [g] がわかれば、アボガドロ数を算出することができる。しかし実際には、原子はとても小さいため、原子1個の質量を直接測定することはできない。(い) 精密なアボガドロ数の測定方法として、ダイヤモンドのX線回折による方法があるが、これを高等学校の実験室で行うのは難しい。簡易的な実験としてステアリン酸の単分子膜を用いてアボガドロ数を求める方法がある。

- (1) 下線部(あ)について、アボガドロ数を  $^{12}\text{C}$  1個の質量 m [g] を用いた式で表しなさい。
- (2) 下線部(い)について、ダイヤモンド結晶の単位格子は図1のとおりである。この単位格子中に含まれる炭素原子の数を答えなさい。
- (3) ダイヤモンドの結晶構造をもとにアボガドロ数を求めなさい。  
ただし、ダイヤモンドの密度を  $3.5 \text{ g/cm}^3$ ,  $3.56^3 = 45.1$  とする。
- (4) ステアリン酸(分子量284) 0.030 g をシクロヘキサンに溶かして 100 mL とし、この溶液 0.050 mL をピペットで清浄な水面に滴下したところ、溶媒は蒸発し、図2のような単分子膜ができた。単分子膜の面積を  $70 \text{ cm}^2$ 、この中でステアリン酸1分子が占める面積を  $2.2 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$  とすると、アボガドロ数はいくらになるか、求めなさい。

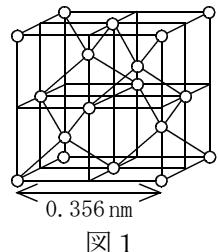


図1

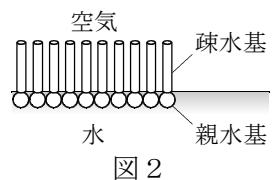


図2

(令和元年度)

**例 2** 右図のように、ピストン付き容器の中に  $1.0 \text{ L}$  の純水と  $0^\circ\text{C}, 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,  $3.0 \text{ L}$  の気体Aを入れた。表は、気体Aの水に対する溶解度を示したものであり、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  のとき、 $1 \text{ L}$  の水に溶解する気体Aの体積を標準状態 ( $0^\circ\text{C}, 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  とする) の体積 [mL] に換算したものである。(1)～(4)に答えなさい。ただし、気体Aは理想気体とみなし、気体定数  $R = 8.3 \times 10^3 \text{ [Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})]$  とする。また、ピストンに摩擦はなく、水の体積変化及び水蒸気圧は無視できるものとする。数値計算の解答は有効数字2桁で答えなさい。

- (1) 容器内の温度を  $10^\circ\text{C}$  に保ったとき、気体Aを全て水に溶解させるには最低何Paの圧力をかける必要があるか。
- (2) 容器内を  $10^\circ\text{C}$ ,  $2.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  にした。このとき、水に溶解している気体Aの量と同じ量の気体Aを  $17^\circ\text{C}$  で水に溶解させるには圧力を何Paにすればよいか。
- (3) 容器内の温度を  $17^\circ\text{C}$  に保ち、圧力が  $2.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  になるようにした。このとき、気体Aが占める体積は何Lか、求めなさい。
- (4) (3)の状態でピストンを固定して容器の内容積が変わらないようにし、容器内の温度を  $10^\circ\text{C}$  まで下げた。このとき気体Aの圧力は何Paか、求めなさい。

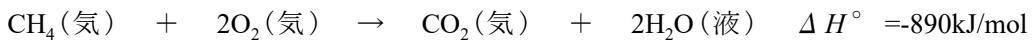
表

温度 [°C]	溶解度 [mL/水1L]
10	500
17	400

(令和元年度)

**例 3** 次の文を読み、(1)～(4)に答えなさい。数値計算の解答は有効数字2桁で答えなさい。

定圧下での物理変化や化学変化に伴い、系と外部との間に出入りする熱量はエンタルピー $H$  の変化  $\Delta H$  に等しい。エンタルピー $H$  は、内部エネルギー $U$ 、圧力 $p$ 、体積 $V$  を用いて  $H = U + pV$  で表される。化学反応に伴うエンタルピー変化は、標準反応エンタルピー  $\Delta H^\circ$  と呼ばれる。これは、最初と最後の物質がそれぞれ標準とする状態(298K, 1.0 × 10<sup>5</sup>Pa)にあるような過程に対するモル当たりのエンタルピー変化量であり、例えば、メタンの燃焼反応では次のようなになる。ここで、発熱反応のときは系のエネルギーが失われるため符号はマイナスとなっている。



標準反応エンタルピーと同様に、標準燃焼エンタルピー、標準生成エンタルピーも定義される。それぞれ、対象となる物質が完全燃焼するときのエンタルピー変化、及び、標準とする状態にある構成元素の単体から生成するときのエンタルピー変化として定義される。エンタルピー変化は反応経路には依存しないので、いくつかの反応の標準反応エンタルピーを組み合わせて、別の反応の標準反応エンタルピーを得ることができる。これはヘスの法則といわれている。

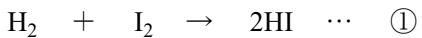
- (1) メタン  $\text{CH}_4$ (気) 1.0gを完全燃焼させたときに系の外部へ放出される熱量の大きさを求めなさい。
- (2) 二酸化炭素  $\text{CO}_2$ (気)、水  $\text{H}_2\text{O}$ (液)の標準生成エンタルピーはそれぞれ -394kJ/mol, -286kJ/molである。メタン  $\text{CH}_4$ (気)の標準生成エンタルピーを求めなさい。
- (3)  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ のもとで、水を電熱線で加熱して沸騰させた。沸点において 1.8kJの熱量を与えると、0.80gの水が蒸発した。このとき、1mol当たりのエンタルピーの変化  $\Delta H$  と内部エネルギーの変化  $\Delta U$  を求めなさい。ただし、液体の水の体積は気体に比べてきわめて小さいため無視できるものとする。また、気体定数  $R=8.3 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$  とする。
- (4) 不飽和有機化合物の水素化に対する標準反応エンタルピーを標準水素化エンタルピーという。エチレンとベンゼンの標準水素化エンタルピーは以下のようになる。2つの標準水素化エンタルピーを比較したときに、ベンゼンの炭素原子間結合について考えられることを書きなさい。



(令和2年度)

**例 4** 次の文を読み、(1)～(5)に答えなさい。数値計算の解答は有効数字3桁で答えなさい。

水素  $\text{H}_2$  とヨウ素  $\text{I}_2$  を同じ物質量ずつ同一の容器に入れ、数百℃に加熱すると、次式のように反応が起こり、ヨウ化水素  $\text{HI}$  が生成してくる。このときの反応速度について考える。



各物質のモル濃度 [mol/L] を  $[\text{H}_2]$ ,  $[\text{I}_2]$ ,  $[\text{HI}]$  とし、ある短い時間  $\Delta t$  [分] に起こった濃度変化を  $\Delta [\text{H}_2]$ ,  $\Delta [\text{I}_2]$ ,  $\Delta [\text{HI}]$  とすると、水素  $\text{H}_2$  の反応速度  $V$  は  $\Delta t$  と  $\Delta [\text{H}_2]$  を用いて表すことができる。今、体積を変化させることができる密閉容器に、0.1200 mol ずつの水素  $\text{H}_2$  とヨウ素  $\text{I}_2$  を加え、体積を 1.000L に保ったまま数百℃に加熱して反応させ、1 分毎に水素  $\text{H}_2$  のモル濃度を測定し、表の結果を得た。ただし、 $\overline{V}$  はその時間における反応速度の平均値を、 $\overline{[\text{H}_2]}$  はその時間におけるモル濃度の平均値を表すものとする。

- (1) 表の空欄 (あ)・(い) にあてはまる数値を求めなさい。
- (2) 4分後のヨウ化水素  $\text{HI}$  のモル濃度を求めなさい。
- (3) この反応の反応速度  $V$  を  $[\text{H}_2]$ ,  $[\text{I}_2]$  及び反応速度定数  $k$  を用いて表しなさい。

(4) 体積を変化させることができる密閉容器に、同じ物質量の水素H<sub>2</sub>とヨウ素I<sub>2</sub>を加え、数百℃に加熱して反応させた後、反応条件を(a)～(e)のように変化させると、①における右向きの反応速度はどうなるか。速くなるときはA、変化しないときはB、遅くなるときはCを記入なさい。ただし、変化させた直後の反応速度を直前の反応速度と比較することとし、気体分子自身の体積は無視できることとする。

- (a) 体積を一定に保ったまま、温度を高くする。
- (b) 温度を一定に保ったまま、体積を大きくする。
- (c) 温度と体積を一定に保ったまま、ヨウ化水素を加える。
- (d) 温度と全圧を一定に保ったまま、生じていたヨウ化水素を取り除く。
- (e) 活性化エネルギーを小さくする触媒を加える。

(5)  $\bar{V}$ と $[H_2]^2$ の関係からこの反応の反応速度定数kを求めるためのグラフをかき、反応速度定数kを求めなさい。ただし、グラフの縦軸と横軸には適切な目盛りと単位を記入すること。また、kの単位も明記すること。

(令和2年度)

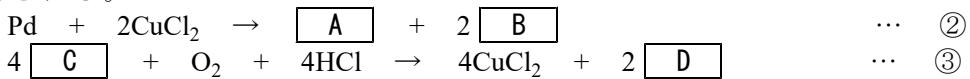
#### 例5 次の文を読み、(1)～(4)に答えなさい。

エチレンは、(あ)色の気体であり、エタノールを(い)と混合して、約160～170℃に加熱すると生成する。エチレンは、二重結合をもつため反応性が高く、硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液に通じると容易に酸化されて、溶液の(う)色を脱色する。また、臭素水と反応させると(え)反応により(お)が生成する。

1950年代より、石油化学工業の隆盛に伴い、エチレンは大量安価に供給されるようになった。酢酸は有機化学合成における重要な基幹物質であるが、エチレンは酢酸の原料としても重要な位置を占めるようになる。遷移金属触媒を用いて、エチレンから酢酸の原料となるアセトアルデヒドを製造するプロセスはヘキスト・ワッカー法と呼ばれ、ドイツのヘキスト社及びワッカー社により1959年に工業化された。それ以前に、塩化パラジウムの塩酸水溶液にエチレンを吹き込むと、塩化パラジウムが金属パラジウムに還元され、アセトアルデヒドが生成することは分かっていた。



ヘキスト社及びワッカー社では、塩化銅(II)を過剰に加えると生成した金属パラジウムが塩化パラジウムに再酸化されることを発見した。塩化銅(II)はパラジウムの再酸化によって還元されて塩化銅(I)となるが、これは酸素によって再び塩化銅(II)へと再酸化される。



①～③をまとめると、全体の反応式は以下の④のようになり、エチレンは酸素によってアセトアルデヒドへと酸化されることになる。

...  $\textcircled{4}$

この方法はそれまで行なわれていたアセチレンを原料とするアセトアルデヒド製造プロセスにとって代わるものとなった。また、このような遷移金属触媒を用いた方法は、その後のPd触媒を用いた精密有機化学合成の基礎を築くことに繋がった。

- (1) (あ)～(お)にあてはまる語句を書きなさい。
- (2) ①の化学反応式について【x】・【y】にあてはまる係数を書きなさい。ただし、係数が1の場合も簡略化せず1と記入すること。
- (3) ②・③の化学反応式について【A】～【D】の化学式を書きなさい。
- (4) ④の化学反応式を書きなさい。

(令和3年度)

表

t	0	1	2	3	4
[H <sub>2</sub> ]	0.1200	0.1030	0.0900	0.0800	0.0720
$\Delta[H_2]$	(あ)	0.0130	0.0100	0.0080	
$\bar{V}$	0.0170	0.0130	0.0100	0.0080	
[H <sub>2</sub> ]	0.1115	(い)	0.0850	0.0760	
$[H_2]^2$	0.01243	0.00931	0.00723	0.00578	

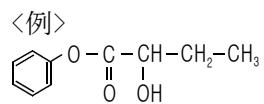
**例 6** 次の文を読み、(1)～(3)に答えなさい。ただし、有機化合物の構造式は右の〈例〉のように示しなさい。

ベンゼンの1つの水素が置換された分子式  $C_9H_{10}O_2$  で表されるエステルがある。このエステルには、構造異性体として A, B, C, D, E, F の6つが存在し、これらを酸を用いて加水分解すると、A, B, C からはベンゼン環をもったアルコールと脂肪族カルボン酸が生じた。A と B の加水分解で生じた脂肪族カルボン酸は還元性をもつ。また、B から生じたベンゼン環をもつアルコールは第2級アルコールであった。E からは最も簡単な構造をもつ芳香族カルボン酸が生じた。また、F の加水分解によって生じた芳香族化合物に塩化鉄(III)水溶液を加えると紫色の物質が生じた。

(1) A～F の構造式を書きなさい。

(2) 下線部の反応を示す芳香族化合物のベンゼン環の炭素原子に結合している官能基は何か、書きなさい。

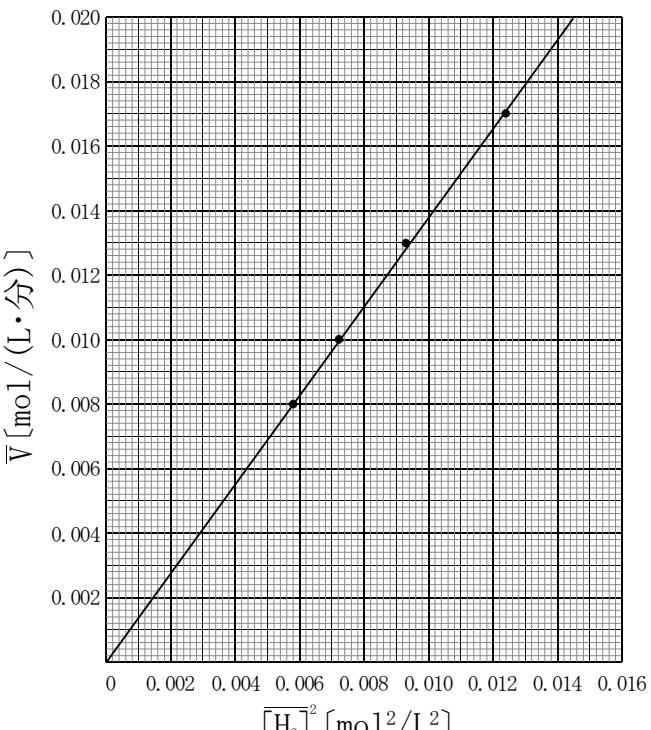
(3) ベンゼンの1つの水素が置換された分子式  $C_9H_{10}O_2$  で表される化合物について、側鎖に四員環をもち不斉炭素原子が1つだけ存在するもののうち、2つの構造式を書きなさい。

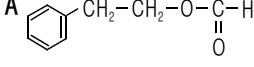
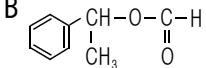
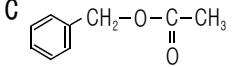
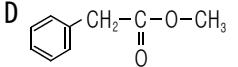
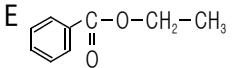
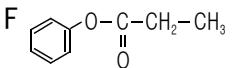


(令和3年度)

## 高校化学 正答例

問題番号		正 答 例
例 1	(1)	$\frac{12}{m}$
	(2)	8
	(3)	$6.1 \times 10^{23}$
	(4)	$6.0 \times 10^{23}$
例 2	(1)	$6.0 \times 10^5$ (Pa)
	(2)	$2.5 \times 10^5$ (Pa)
	(3)	1.2 (L)
	(4)	$1.8 \times 10^5$ (Pa)
例 3	(1)	56 (kJ)
	(2)	-76 (kJ/mol)
	(3)	$\Delta H -41$ (kJ/mol)
		$\Delta U -37$ (kJ/mol)
	(4)	$\Delta H_2^\circ$ は $\Delta H_1^\circ$ の3倍よりも小さいことから、ベンゼンの3個の不飽和結合はより飽和結合に近い安定化した状態にあると考えられる。

問題番号		正 答 例
	(1)	あ 0.0170 い 0.0965
	(2)	0.0960 (mol/L)
	(3)	$V = k [H_2] [I_2]$
	(4)	(a) A (b) C (c) B (d) A (e) A
例 4	(5)	 <p>反応速度定数 <math>k = 1.38 \text{ [L/(mol · 分)]}</math></p>

問題番号	正 答 例	
例 5	あ 無	
	い 濃硫酸	
	う 赤紫	
	え 付加	
	お 1,2-ジブロモエタン	
	(2) x 1                          y 2	
(3)	A PdCl <sub>2</sub>	B CuCl
	C CuCl	D H <sub>2</sub> O
	(4) 2C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + O <sub>2</sub> → 2CH <sub>3</sub> CHO	
例 6	A 	
	B 	
	C 	
	D 	
	E 	
	F 	
	(2) ヒ ドロキシ基	
(3)	