

化 学

計算のために必要な場合には、以下の数値を使用せよ。

原子量 H = 1.0 B = 10.8 C = 12.0 O = 16.0 Na = 23.0

Cl = 35.5 Fe = 55.9 Cu = 63.6 Br = 79.9 Ag = 108

I = 127

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

アボガドロ定数 $6.02 \times 10^{23}/\text{mol}$

絶対零度 $-273 \text{ }^\circ\text{C}$

- 1** 気体に関する以下の文章を読み、問1から問5に答えよ。特に指示がない場合は、解答欄に単位を書かなくてよい。

気体の状態方程式 $pV = nRT$ に厳密に従う仮想的な気体を理想気体という。ここで p は圧力、 V は体積、 n は物質量、 R は気体定数、 T は絶対温度である。これに対して、実際に存在する気体(実在気体)では気体の状態方程式は厳密には成り立たない。すなわち、理想気体では $Z = (pV/nRT)$ の値が1であり、実在気体ではこの値が1からずれる。このように実在気体が理想気体からずれる主な因子には、(1) 圧力、(2) 温度、(3) 分子の性質が考えられる。(1) については、圧力が高くなると単位体積当たりの分子数が増加して分子自身の **ア** が無視できなくなり、実際に気体が運動できる空間が小さくなることによる。(2) については、温度を低くすると、分子の熱運動が弱くなるので、**イ** の影響が大きくなることによる。(3) については、分子量が **ウ**、極性が **エ** 分子からなる気体は、**イ** が弱いために理想気体に近くなる。

問1 文中の空欄 **ア** および **イ** に入る適切な語句を書け。

問 2 文中の空欄 , に入る語句の組み合わせとして最も適切なものを次の (a) から (d) の中から 1 つ選び、解答欄の記号を○で囲め。

	ウ	エ
(a)	大きく	ある
(b)	大きく	ない
(c)	小さく	ある
(d)	小さく	ない

問 3 実在気体の Z の値に関する (a) から (d) の記述について、正しいものには○、誤りを含むものには×を解答欄に記入せよ。

- (a) 標準状態 (0°C , $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$) におけるアンモニアの Z の値は、理想気体における値 ($Z = 1$) よりも小さくなる。
- (b) 300 K , $5.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ の水素と、 400 K , $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ の水素では、 Z の値は前者の方が理想気体 ($Z = 1$) からのずれが大きい。
- (c) 0°C における二酸化炭素の Z の値は、圧力をゼロから増加させていくと単調に増加する。
- (d) 0°C における水素や窒素の Z の値は、圧力をゼロから増加させていくと一旦減少してから増加に転じる。

問 4 温度と容積が調節可能な密閉容器に 0.090 mol のエタノールと 0.110 mol の窒素のみを入れ、全圧 $p = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、温度 $t_0 = 77^\circ\text{C}$ とした。このとき、この混合物は一様に気体の状態で、体積は $V_0[\text{L}]$ となった。この混合気体を圧力一定 ($1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$) の条件を保つように、容積を調節しながらゆっくりと冷却した。すると、温度 $t_1[^\circ\text{C}]$ まで冷却したところでエタノールの凝縮が始まった。エタノールの蒸気圧曲線(図 1)を参考にして、次の(1)から(4)に答えよ。気体はすべて理想気体として扱ってよい。また、窒素のエタノールへの溶解は無視できるものとする。

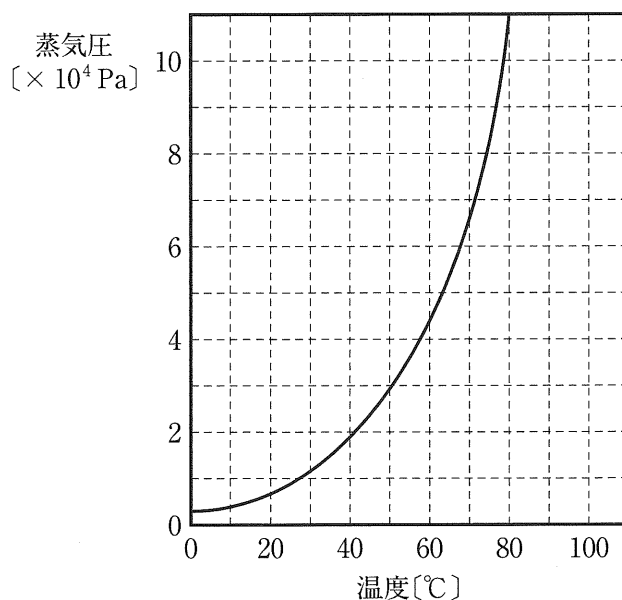


図 1

- (1) 冷却し始めた時の混合気体の体積 $V_0[\text{L}]$ の値を有効数字 2 桁で答えよ。
- (2) 温度 $t_1[^\circ\text{C}]$ の値を有効数字 2 桁で答えよ。導出過程も簡単に記せ。

(3) 再び $t_0 = 77^\circ\text{C}$ まで加熱して最初の状態に戻した。その後、今度は体積一定の条件で、ゆっくりと冷却した。すると、温度 $t_2[^\circ\text{C}]$ まで冷却したところでエタノールの凝縮が始まった。容器内に気体のみが存在する温度 $t(t < t_0)$ で、体積一定の条件で冷却した場合の体積 $V_0[\text{L}]$ と圧力一定の条件で冷却した場合の体積 $V_1[\text{L}]$ の間には の関係がある。したがって、この温度でのエタノールの分圧について、体積一定条件での分圧 $p_{A0}[\text{Pa}]$ と圧力一定条件での分圧 $p_{A1}[\text{Pa}]$ の間には の関係がある。この分圧の関係と図1の蒸気圧曲線から、温度 t_1 と t_2 の間には の関係があることがわかる。

上の空欄 , , に入る適切な関係式を、それぞれ下の (a) から (c), (d) から (f), (g) から (i) の中から1つ選び、解答欄の記号を○で囲め。

- | | | | | |
|--------------------------------|------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| <input type="text" value="オ"/> | の選択肢 | (a) $V_0 < V_1$ | (b) $V_0 = V_1$ | (c) $V_0 > V_1$ |
| <input type="text" value="カ"/> | の選択肢 | (d) $p_{A0} < p_{A1}$ | (e) $p_{A0} = p_{A1}$ | (f) $p_{A0} > p_{A1}$ |
| <input type="text" value="キ"/> | の選択肢 | (g) $t_1 < t_2$ | (h) $t_1 = t_2$ | (i) $t_1 > t_2$ |

(4) 上の (3) の過程における全圧と絶対温度の関係を表すグラフとして最もふさわしいものを図2の (a) から (f) の中から1つ選び、解答欄の記号を○で囲め。ただし、温度は $T_3 = 150\text{K}$ まで下げたものとし、図には $T_0 = (t_0 + 273)\text{K}$, $T_2 = (t_2 + 273)\text{K}$ および T_3 の位置が示してある。

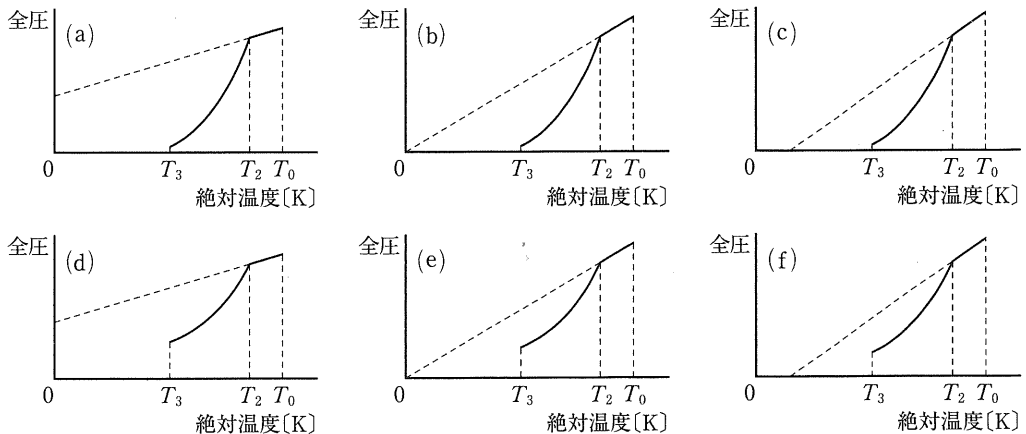


図2

問 5 水へのメタン CH_4 の溶解について考える。温度 27°C で、図 3 の状態①のように、液体の水 1.00 L を満たした容器 A と気体のメタンを圧力 $1.0 \times 10^5\text{ Pa}$ で 2.24 L 満たした容器 B を連結した。次に、つないでいるコックを開いて容器 B から容器 A にメタンをすべて押し込み、コックを閉じた。続いて容器 A のピストンの位置を調整して、容器 A 内の体積を 3.24 L とした(図 3 の状態②)。この状態で、ピストンを固定して容積一定となった密閉容器をよく振ってメタンを水に溶解させ、溶解平衡の状態にしたところ、容器 A 内の圧力は $p[\text{Pa}]$ となった。次の (1), (2) に答えよ。ただし、状態②で容器 A の内部以外の場所に残った気体は無視できるとする。また、気体はすべて理想気体として扱うことができ、水の蒸気圧は無視できるものとする。

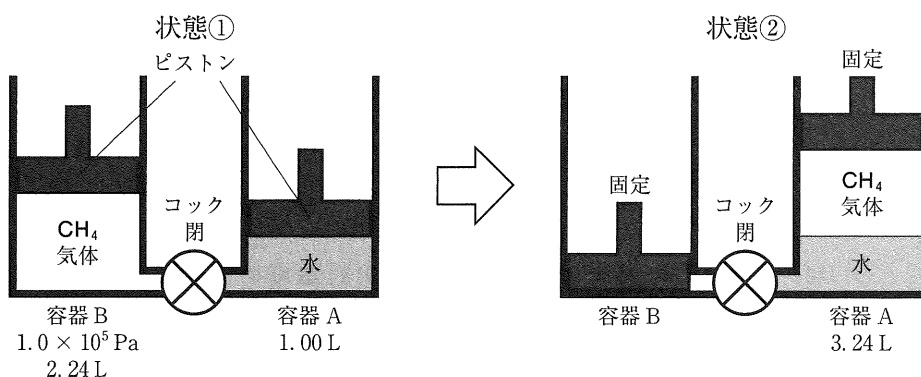


図 3

- (1) 溶解平衡の状態では気相に存在するメタンの物質量を $n_1[\text{mol}]$ 、水に溶解しているメタンの物質量を $n_2[\text{mol}]$ とする。 n_1, n_2 をそれぞれ p を含んだ式で表し、 n_1 については解答欄(あ)に、 n_2 については解答欄(い)に記せ。なお、式の中で使う数値は有効数字 2 桁で書くこと。ただし、 27°C 、 $1.0 \times 10^5\text{ Pa}$ において、メタンは標準状態 (0°C 、 $1.0 \times 10^5\text{ Pa}$) に換算して水 1.00 L に $3.0 \times 10^{-2}\text{ L}$ 溶解するとする。
- (2) 容器 A 内の圧力 $p[\text{Pa}]$ を求め、その数値を有効数字 2 桁で答えよ。導出過程も簡単に記せ。

2 次の文章〔I〕と〔II〕を読み、問1から問10に答えよ。

〔I〕 炭酸ナトリウム Na_2CO_3 は図1に示すアンモニアソーダ法(ソルベー法)によって得られる。図1はアンモニアソーダ法の全工程と各工程での物質の変化や工程間の物質の移動を表している。空欄 **ア** から **カ** はそれぞれ物質を示す。なお、水や水蒸気の移動の表記は省略している箇所がある。

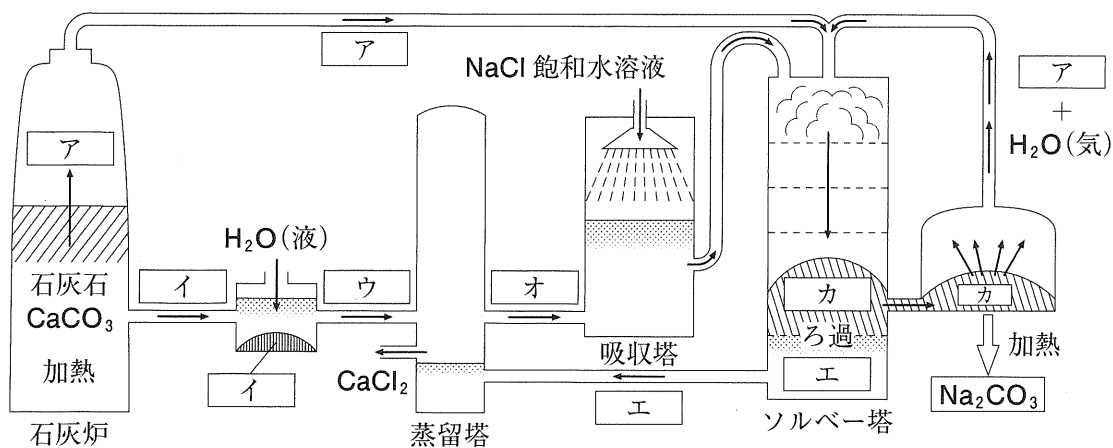


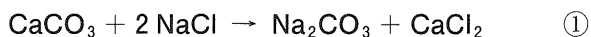
図1 アンモニアソーダ法の工程

問1 空欄 **ア** から **カ** に入る最も適切な物質の化学式を書け。

問2 ソルベー塔の中で起きている反応の反応式を書け。

問3 蒸留塔の中で起きている反応について、反応式を解答欄(1)に書け。また、その反応において、ブレンステッド・ローリーの定義による酸として働く物質の化学式を解答欄(2)に書け。

問 4 アンモニアソーダ法の全工程の化学反応は式①で表される。



式①にはアンモニアは含まれていない。アンモニアソーダ法におけるアンモニアの役割を述べた次の文中の、空欄 および に入る最も適切な語句をそれぞれの選択肢から選び、解答欄の記号を○で囲め。

「アンモニアは NaCl 飽和水溶液を とし、 から を生成しやすくする。」

: (a) 強酸性 (b) 弱酸性 (c) 中性
(d) 弱塩基性 (e) 強塩基性

: (a) 水素イオン (b) アンモニウムイオン
(c) ナトリウムイオン (d) カルシウムイオン
(e) 水酸化物イオン (f) 炭酸イオン
(g) 炭酸水素イオン (h) 塩化物イオン

問 5 NaCl 結晶の単位格子の体積は $1.79 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$ である。NaCl 結晶の密度 $[\text{g/cm}^3]$ を計算し、その数値を有効数字 2 桁で書け。

問 6 0.05 mol/L の NaOH 水溶液 20 mL を入れたビーカーと 0.05 mol/L の Na_2CO_3 水溶液 20 mL を入れたビーカーがある。滴定実験によってこれらの溶液を区別したい。次の (a) から (d) の滴定実験のうち、2 つの溶液で滴定の結果に違いが生じる実験を選択肢の中からすべて選び、解答欄の記号を○で囲め。

- (a) それぞれの溶液にフェノールフタレインを指示薬として添加し、0.1 mol/L の HCl 水溶液で中和滴定する。
- (b) それぞれの溶液にメチルオレンジを指示薬として添加し、0.1 mol/L の HCl 水溶液で中和滴定する。
- (c) それぞれの溶液に 0.1 mol/L の HCl 水溶液を 30 mL 加え混合する。次に、それぞれの溶液にフェノールフタレインを指示薬として添加し、0.1 mol/L の NaOH 水溶液で中和滴定する。
- (d) それぞれの溶液に 0.1 mol/L の HCl 水溶液を 30 mL 加え混合する。次に、それぞれの溶液にメチルオレンジを指示薬として添加し、0.1 mol/L の NaOH 水溶液で中和滴定する。

〔Ⅱ〕 銅 Cu は黄銅鉱(主成分 CuFeS_2)などを製錬して得られる。代表的な製錬法の工程を図2に示す。製錬は大きく分けると溶錬，製銅，電解精錬からなる。溶錬は，黄銅鉱にケイ砂や石灰石を加え，空気を吹き込み， 1200°C 以上で^①反応させる工程である。ここで，鉄，ケイ素，カルシウムを多く含む液相(スラグ)と硫化銅(I)を多く含む液相(マット)が生成する。スラグは，マットに比べ密度が小さく，液状のマットの上に浮かぶため除去することができる。次の製銅では，マットに空気を吹き込み加熱して純度が99%程度の粗銅を得る。^②粗銅を成形して作製した陽極を，陰極と共に酸性にした硫酸銅(Ⅱ) CuSO_4 水溶液に浸し，直流電流を流して電解精錬を行う。^③この操作によって陰極に純度が99.99%以上の純銅が析出する。

なお，溶錬や製銅の工程で発生した排ガスは回収され，酸を製造するための原料として利用されている。すなわち上の下線部①や②で発生する気体を，を触媒として酸化してを得る。をに吸収させて，が得られる。をと混合してとする。

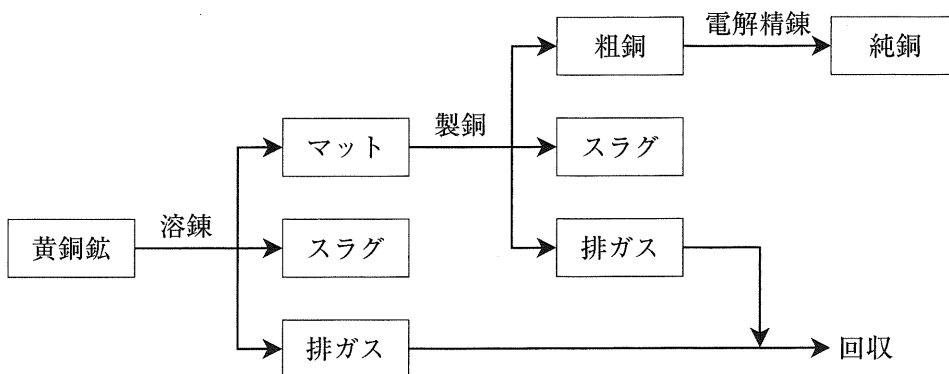


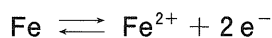
図2 銅の製錬法の工程

問 7 下線部①に関連して、 CuFeS_2 と酸素から硫化銅(I)と酸化鉄(II)を生じる反応の反応式を書け。

問 8 下線部②に関連して、硫化銅(I)に空気を吹き込み加熱して銅が生じる反応の反応式を書け。

問 9 空欄 および に入る最も適切な物質の化学式を書け。
また、空欄 から に入る最も適切な酸の名称を書け。

問10 下線部③の手順を参考に、電解精錬のモデルとなる実験を次のように行った。これに関して、下記の(1)から(3)に答えよ。なお、陰極に析出する物質は銅のみである。また、金属が反応する場合、その反応は電極上でのみ生じ、それぞれ次の反応式に従うものとする。

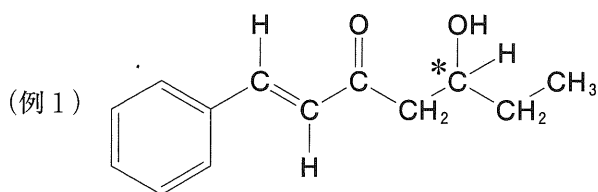


〔実験〕 Cu と Fe と Ag からなる合金を陽極、純銅を陰極とした。希硫酸に十分な量の硫酸銅(Ⅱ) CuSO_4 を溶解して得た溶液に、これらの電極を浸して 0.3 V で電解精錬を行った。このとき、陽極の質量は 48.60 g 減少し、陰極の質量は 47.70 g 増加した。また、1.67 g の陽極泥を得た。

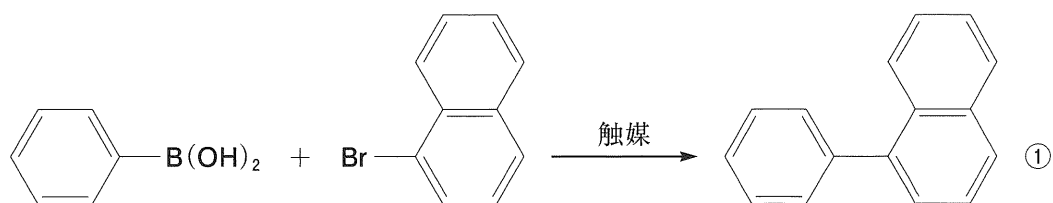
- (1) 陽極から陰極へ流れた電子の物質量[mol]を計算し、その数値を有効数字2桁で書け。
- (2) 陽極泥となった金属の物質量[mol]を計算し、その数値を有効数字2桁で書け。
- (3) 陽極から溶け出した Cu の物質量[mol]を計算し、その数値を有効数字2桁で書け。

3 右ページの鈴木-宮浦クロスカップリング反応に関する説明と、実験1から実験7、および実験8から実験15に関する記述を読み、問1から問5、および問6から問10に答えよ。

なお、立体異性体に関して、不斉炭素原子に由来する立体異性体は区別しないが、炭素間の二重結合に由来するシス-トランス異性体は区別することとする。構造式や不斉炭素原子の表示(*)を求められた場合は、次の(例1)にならって書け。



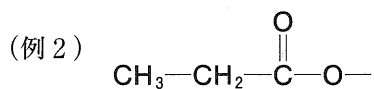
鈴木-宮浦クロスカップリング反応は、炭素-炭素結合を作るための反応として知られている(2010年ノーベル化学賞)。①式に、2つのベンゼン環を結合させる鈴木-宮浦クロスカップリング反応の例を示す。鈴木-宮浦クロスカップリング反応では、ベンゼン環に $-B(OH)_2$ が結合した化合物とベンゼン環に $-Br$ が結合した化合物とを適切な触媒を用いて反応させると、ホウ素原子 **B** が結合していた炭素原子と臭素原子 **Br** が結合していた炭素原子との間で結合が形成される。



- 実験1 炭素，水素，酸素のみからなる芳香族化合物 A 1 mol を水酸化ナトリウム水溶液で完全に加水分解した後，酸性になるまで希塩酸を加えたところ，化合物 B，C，D がそれぞれ 1 mol ずつ得られた。
- 実験2 化合物 C と D は分子量 150 以下で炭素，水素，酸素のみからなる。化合物 C と D はどちらも 200 mg を完全に燃焼させたところ，二酸化炭素 528 mg と水 216 mg のみが生成した。
- 実験3 化合物 C にヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて温めると，特異臭をもつ黄色沈殿を生じた。^{a)} 一方，化合物 D は同様の反応条件で黄色沈殿を生じなかった。
- 実験4 化合物 C と D はどちらも金属ナトリウムと反応して水素を発生した。
- 実験5 化合物 C は不斉炭素原子を 2 つもつ。化合物 C に適切な触媒を用いて水素を付加させたところ，分子量が 2.0 増加した化合物 E が得られた。
- 実験6 化合物 C を濃硫酸と加熱すると，分子量が 18.0 減少した化合物^{b)} が得られた。
- 実験7 化合物 D は炭素原子 5 個以上からなる環状構造をもつ。化合物 D を適切な条件で酸化すると，分子量が 2.0 減少した化合物 F が得られた。化合物 F は銀鏡反応を示した。

問 1 化合物 C の分子式を書け。

問 2 次の文章を読み、 および にあてはまる構造を(例 2) にならって書け。



実験 3 の下線部 a) の反応はヨードホルム反応とよばれる。ヨードホルム反応は、分子中に の構造をもつケトンやアルデヒド、または酸化によって の構造となる の構造をもつアルコールに特有の反応である。

問 3 化合物 C の構造式を書け。不斉炭素原子には*印をつけよ。

問 4 実験 6 の下線部 b) の化合物として考えられる異性体の構造式をすべて書け。不斉炭素原子が存在する場合は、不斉炭素原子に*印をつけよ。

問 5 化合物 D の構造式を書け。不斉炭素原子が存在する場合は、不斉炭素原子に*印をつけよ。

実験8 鉄粉を触媒として適切な条件でトルエンと臭素を反応させたところ、ベンゼン環に結合している水素原子1個が臭素原子 Br に置換した化合物 G が得られた。

実験9 適切な反応を用いて、化合物 G の臭素原子 Br を $-B(OH)_2$ に置換した化合物 H を合成した。

実験10 過マンガン酸カリウムを酸化剤として化合物 H を酸化したところ、化合物 I が得られた。この反応で置換基の $-B(OH)_2$ は変化しなかった。

実験11 化合物 I とプロモベンゼンを鈴木-宮浦クロスカップリング反応させて化合物 J を合成した。化合物 J のベンゼン環に結合している水素原子のいずれか1個を塩素原子に置き換えた構造として可能なものは、全部で5種類であった。

実験12 化合物 J にエタノールと濃硫酸を加えて加熱したところ、ベンゼン環をもつ化合物 K が得られた。この際、化合物 J のベンゼン環は変化しなかった。

実験13 ベンゼン環をもつ分子式 C_8H_{10} の化合物 L を、実験8と同様に鉄粉を触媒として適切な条件で臭素と反応させたところ、ベンゼン環に結合している水素原子1個が臭素原子 Br に置換した化合物 M が得られた。

実験14 化合物 M と H を鈴木-宮浦クロスカップリング反応させて化合物 N を合成した。

実験15 適切な条件で化合物 N を酸化したところ、化合物 B が得られた。化合物 B はベンゼン環を2つもち、2つのベンゼン環の結合の仕方は化合物 N と同じであった。化合物 B のベンゼン環に結合している水素原子のいずれか1個を塩素原子に置き換えた構造として可能なものは、全部で2種類であった。なお、化合物 B は実験1で得られたものと同じである。

問 6 化合物 G と同じ分子式をもつ化合物の中で、ベンゼン環をもつ異性体は化合物 G を含めて何種類か、その数字のみを書け。

問 7 化合物 I の構造式を書け。

問 8 化合物 K の構造式を書け。

問 9 化合物 N の構造式を書け。

問10 化合物 B の構造式を書け。