

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 C = 12.0 N = 14.0 O = 16.0 Cl = 35.5

Ca = 40.0 Cu = 63.6 Zn = 65.4

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

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

ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{ C}/\text{mol}$

絶対零度 -273°C

- 1** 次の文章〔Ⅰ〕、〔Ⅱ〕を読み、問1から問7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。

〔Ⅰ〕 純物質の状態は、温度と圧力で決まる。ある温度と圧力において、物質がどのような状態をとるかを示した図は状態図とよばれる。水と二酸化炭素の状態図は、3本の曲線によって3つの領域に分けられ、それぞれが固体、液体、気体のいずれかの状態を表す。3本の曲線の交点は **ア** とよばれ、そこでは、固体、液体、気体の3つが共存する。3本の曲線のうち、液体と気体を分ける曲線は、ある温度と圧力の点で途切れる。この点は **イ** とよばれ、それ以上の温度と圧力では、物質は気体とも液体とも区別がつかない中間的な性質をもつ状態となる。この状態の物質は **ウ** とよばれる。

ここで、物質の状態(固体、液体、気体)のうち、液体に着目する。純粋な液体(純溶媒)に、塩化ナトリウムやグルコースのような不揮発性物質を溶かすと、溶液の凝固点は純溶媒の凝固点よりも低くなることが知られている。この性質は凝固点降下とよばれ、自動車エンジンの冷却水用の不凍液や道路①の凍結防止剤などに利用されている。また、一定量の溶媒に不揮発性物質を溶かしていく場合に、ある量以上になるとこの物質が溶けなくなる。この一定量の溶媒に対する限度の量は溶解度とよばれ、溶解度と温度の関係を表した曲線を溶解度曲線という。

問 1 空欄 から に入る最も適切な語句を書け。

問 2 水と二酸化炭素の状態変化について、次の記述のうち正しいものをすべて選び、解答欄の記号を○で囲め。

- (a) 水に加わる圧力が、大気圧($1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$)よりも小さいと、水は 100°C より低い温度で沸騰し、逆に、大気圧よりも大きいと、水は 100°C より高い温度で沸騰する。
- (b) 二酸化炭素は大気圧($1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$)のもとで昇華するが、水はそれに加わる圧力がどのような値でも昇華しない。
- (c) ある温度および圧力で、水は固体(氷)であるとする。この状態から、温度を一定に保ち圧力を上げていった場合、いずれの温度でも、固体は別の状態に変化することはない。
- (d) ある温度および圧力で、二酸化炭素は固体であるとする。この状態から、温度を一定に保ち圧力を上げていった場合、いずれの温度でも、固体は別の状態に変化することはない。

問 3 下線部①であげた凍結防止剤として利用されている代表的な物質は、塩化カルシウム CaCl_2 である。水 100 g に塩化カルシウム 1.11 g を溶かして塩化カルシウム水溶液をつくり、 25°C からゆっくりと冷却すると、 0°C より低い温度で凝固が始まった。このとき、純粋な水が凝固する場合と異なり、混合物の温度が徐々に下がり続けた。この凝固過程では、氷と水溶液が共存しており、ある時点において生じている氷の質量は 28 g であった。このときの水溶液の温度 $[\text{C}]$ を計算し、その数値を有効数字2桁で書け。ただし、この時点までの凝固過程において、水のモル凝固点降下は $1.85 \text{ K}\cdot\text{kg/mol}$ で一定とする。また、塩化カルシウムは水溶液中で完全に電離しているとし、氷の中には存在しないとす。

問 4 下線部②に関連して、塩化カルシウム無水物の溶解度曲線は図1のようになるとする。質量パーセント濃度が40%の塩化カルシウム水溶液を100g作製し、25℃からゆっくりと-20℃まで冷却すると、塩化カルシウム六水和物 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が水溶液中に析出した。このときに析出した塩化カルシウム六水和物の質量[g]の値を有効数字2桁で書け。また、導出過程も書け。

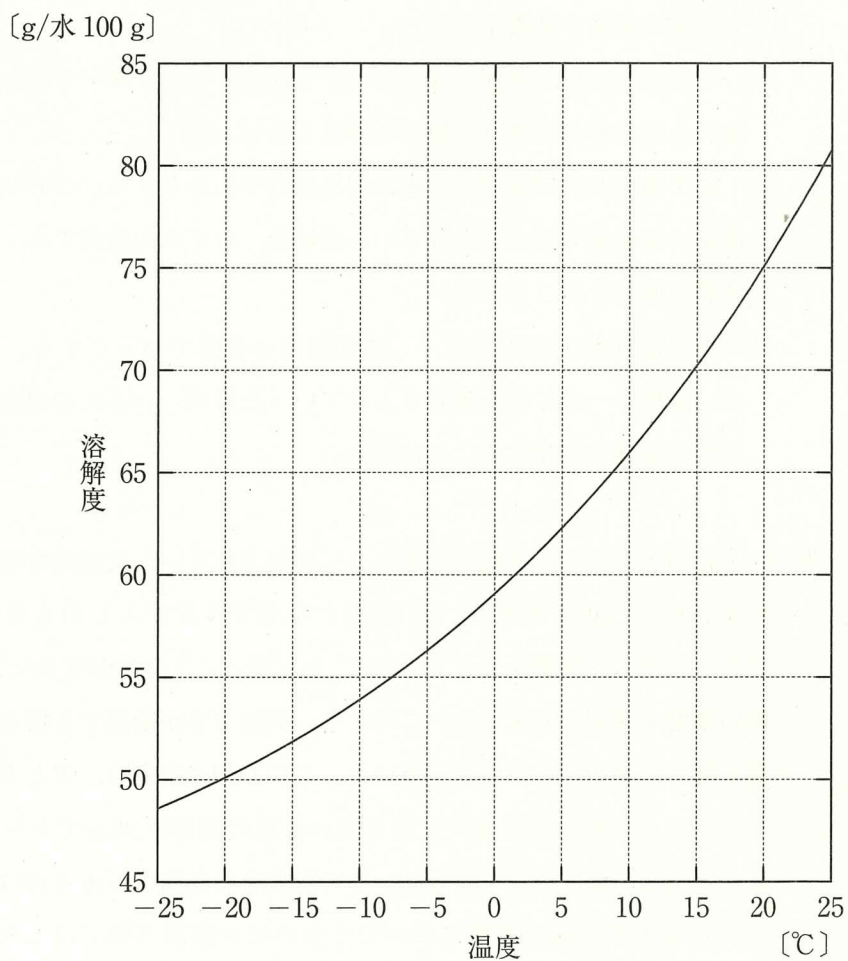


図1

〔Ⅱ〕 大気圧下, 27℃において, 図2(a)のように半透膜で仕切ったU字管の左側のA室に450 mLの純水を入れ, x [mg]のグルコース $C_6H_{12}O_6$ を純水に溶かして作った450 mLの水溶液を右側のB室に入れた。この場合, 純水とグルコース水溶液の間で **ア** が半透膜を通過して水溶液中に拡散し, 液面差を生じる。U字管の両側の液面の高さが変化しなくなるまで待ったところ, A室の純水とB室のグルコース水溶液の間の液面差は10 cm になった(図2(b))。一般に, 溶媒が半透膜を通過して浸透しようとする圧力を浸透圧という。希薄な溶液の場合, 浸透圧, 溶液の体積, 溶質の物質質量, 絶対温度の間には, 理想気体の状態方程式と同じ形の式が成り立つ。この関係は, **イ** の法則とよばれる。

以下の問5から問7では, U字管の断面積は一定であり, 10.0 cm^2 とする。また, 水の蒸発は無視できるとし, 水とグルコース水溶液の密度はいずれも 1.00 g/cm^3 とする。

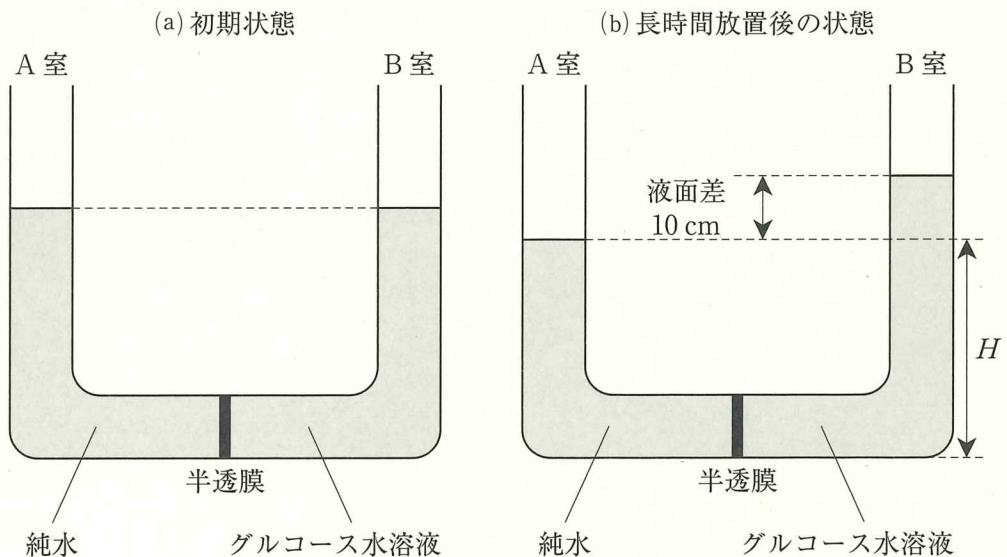


図2

問 5 空欄 と に入る最も適切な語句を書け。

問 6 図 2(b) の状態について、以下の(1)から(3)に答えよ。物質に働く重力は、次式のように物質の質量と重力加速度の積で与えられる。

$$\text{重力}[\text{N}] = \text{質量}[\text{kg}] \times \text{重力加速度}[\text{m/s}^2]$$

ただし、 $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$ であり、重力加速度は 9.80 m/s^2 とする。

- (1) B 室のグルコース水溶液の液柱において、A 室の液面と同じ高さ H の面には、その上部にある 10 cm の液柱に働く重力による圧力 P が生じる。この圧力 $P[\text{Pa}]$ を求め、その数値を有効数字 2 桁で書け。
- (2) 長時間放置した後に 10 cm の液面差が生じた際の、B 室に存在するグルコース水溶液の浸透圧 $\Pi[\text{Pa}]$ を、 x (グルコースの質量 $[\text{mg}]$) を含んだ式で表せ。また、導出過程も書け。式の中に含まれる数値の有効数字は 2 桁とする。
- (3) B 室のグルコース水溶液に含まれるグルコースの質量 $x[\text{mg}]$ の値を計算し、その数値を有効数字 2 桁で書け。

問 7 下線部 a) から c) について、図 2(a) の状態において、外気圧、温度、溶質を以下の a) から c) のようにそれぞれ独立に変化させた。それぞれの変化を独立に加えたとき、長時間放置した後の A 室と B 室の液面差に関する適切な記述を、下の(あ)から(う)の中からそれぞれ 1 つ選び、解答欄の記号を○で囲め。

- a) U 字管の置かれている空間の外気圧を、大気圧の 2 倍にした。
- b) U 字管と周囲の温度を 27°C から 7°C に変化させた。
- c) グルコース水溶液の代わりに、グルコースと同じ物質量の塩化ナトリウム NaCl が溶けた 450 mL の水溶液を B 室に入れた。

- (あ) 10 cm になった。
- (い) 10 cm よりも大きくなった。
- (う) 10 cm よりも小さくなった。

2 次の文章を読み、問1から問9に答えよ。

酸素は反応性に富み、多くの元素と化合して酸化物をつくる。酸化物は酸性酸化物、塩基性酸化物、両性酸化物に大別され、金属元素の酸化物は 結合で、非金属元素の酸化物は 結合でできているものが多い。

^{a)}酸性酸化物が水と反応するとオキソ酸を生じる。同一元素のオキソ酸であって^{b)}も、中心原子の酸化数の異なるいくつかのオキソ酸がある。例えば、硫黄 S のオキソ酸には、硫黄の酸化数が +4 の亜硫酸 H_2SO_3 と +6 の硫酸 H_2SO_4 がある。酸にはマグネシウムや亜鉛などの金属を、水素を発生しながら溶解する性質^{c)}がある。また、オキソ酸の中には塩酸には溶解しない金属を溶解する性質を持つ^{d)}ものがある。

アルカリ金属元素の酸化物はすべて塩基性酸化物であり、水と反応して水酸化物となる。水酸化ナトリウムは空気中の二酸化炭素を吸収して、白色の固体で水^{e)}によく溶ける炭酸ナトリウム Na_2CO_3 に変化する。

アルミニウムの酸化物である酸化アルミニウム Al_2O_3 は両性酸化物である。アルミニウムの工業的製造では、 Al_2O_3 を主成分とし少量の酸化鉄 Fe_2O_3 など^{f)}を含むボーキサイトとよばれる鉱物が原料として使用されている。両性元素(両^{g)}性金属)である亜鉛は、ボルタ電池、ダニエル電池^{h)}のほか、市販のマンガン乾電池やアルカリマンガン乾電池などでも活物質として使用されている。マンガン乾電池では塩化亜鉛と塩化アンモニウムの水溶液が、アルカリマンガン乾電池では水酸化カリウムの水溶液がそれぞれ として使われている。

問1 文中の空欄 から に入る最も適切な語句を書け。

問2 下線部 a) に関連して、水素の酸化物である水 H_2O を考える。次の①と②の反応では、ブレンステッド・ローリーの酸と塩基の定義に従うと、 H_2O は酸と塩基のいずれとして働いているか。解答欄①および解答欄②にそれぞれ書け。

- ① 塩化水素 HCl が H_2O に溶解して、塩化物イオン Cl^- を生成する反応。
- ② アンモニア NH_3 が H_2O に溶解して、アンモニウムイオン NH_4^+ を生成する反応。

問 3 下線部 b) に関連して、塩素のオキソ酸のうち、①最も強い酸の物質名と化学式を解答欄①に、②最も弱い酸の物質名と化学式を解答欄②にそれぞれ書け。ただし、物質名は解答欄(あ)に、化学式は解答欄(い)に書くこと。

問 4 下線部 c) に関連して、濃塩酸の入ったビーカーに亜鉛の金属片を入れると、亜鉛片は直ちに濃塩酸と反応し水素を発生しながら溶けたが、銅の金属片を入れても、銅片と濃塩酸とが反応する様子は見られなかった。この現象について述べた以下の文中の空欄 [エ] から [ク] に入る最も適切な語句を次の語群から選択して書け。

語群 可逆 イオン 電気陰性度 エネルギー 電子 酸塩基
イオン化傾向 酸化還元 電離平衡 大き 小

亜鉛は水素より [エ] が [オ] いため濃塩酸に溶けるが、銅は水素より [エ] が [カ] いため濃塩酸に溶けない。亜鉛が濃塩酸に溶けると、亜鉛は [キ] の一部を失い亜鉛イオンに、水素イオンは [キ] を受け取り気体の水素となる。このように水素の発生と金属の濃塩酸への溶解は同時に起こり、 [キ] の授受を伴うので、 [ク] 反応のひとつといえる。

問 5 下線部 d) に関連して、以下の問いに答えよ。

- (1) 銅が①希硝酸および②濃硝酸に溶解する反応を、イオン式を含まない化学反応式で、解答欄①および解答欄②にそれぞれ書け。
- (2) 鉄やアルミニウムは、濃硝酸には溶けない。この理由として正しいものを以下の(a)から(c)の中から1つ選び、解答欄の記号を○で囲め。
 - (a) 鉄やアルミニウムが濃硝酸と反応すると、その表面が硝酸塩の緻密な被膜で覆われるため。
 - (b) 鉄やアルミニウムが濃硝酸と反応すると、その表面が窒化物(窒素との化合物)の緻密な被膜で覆われるため。
 - (c) 鉄やアルミニウムが濃硝酸と反応すると、その表面が酸化物の緻密な被膜で覆われるため。

問 6 下線部 e) に関連して、以下の問いに答えよ。

(1) Na_2CO_3 の水溶液の液性として正しいものを以下の (a) から (c) の中から 1 つ選び、解答欄の記号を○で囲め。

- (a) 酸性
- (b) 中性
- (c) 塩基性

(2) Na_2CO_3 の水溶液の液性を決定する反応のうち主要なもの 1 つを、イオン式を含む化学反応式で書け。ただし、反応物は Na_2CO_3 と水 H_2O とすること。

問 7 下線部 f) に関連して、アルミニウムの工業的製造では、ボーキサイトから純粋な酸化アルミニウムを得る必要がある。ボーキサイトに含まれる酸化アルミニウムと酸化鉄の分離操作を表す記述として適切なものを以下の (a) から (f) の中から 1 つ選び、解答欄の記号を○で囲め。

- (a) ボーキサイトを濃塩酸に入れて加熱しながら攪拌すると、酸化鉄は溶解せず^{かくはん}に沈殿し、酸化アルミニウムのみが溶解する。
- (b) ボーキサイトを濃塩酸に入れて加熱しながら攪拌すると、酸化アルミニウムは溶解せず^{かくはん}に沈殿し、酸化鉄のみが溶解する。
- (c) ボーキサイトを濃硫酸に入れて加熱しながら攪拌すると、酸化鉄は溶解せず^{かくはん}に沈殿し、酸化アルミニウムのみが溶解する。
- (d) ボーキサイトを濃硫酸に入れて加熱しながら攪拌すると、酸化アルミニウムは溶解せず^{かくはん}に沈殿し、酸化鉄のみが溶解する。
- (e) ボーキサイトを濃い水酸化ナトリウム水溶液に入れて加熱しながら攪拌すると、酸化鉄は溶解せず^{かくはん}に沈殿し、酸化アルミニウムのみが溶解する。
- (f) ボーキサイトを濃い水酸化ナトリウム水溶液に入れて加熱しながら攪拌すると、酸化アルミニウムは溶解せず^{かくはん}に沈殿し、酸化鉄のみが溶解する。

問 8 下線部 g)に関連して、以下の問いに答えよ。

- (1) 亜鉛が水酸化ナトリウムの水溶液に溶解する反応を、イオン式を含まない化学反応式で書け。

- (2) 亜鉛イオンを含む水溶液にアンモニア水を加えると、水酸化亜鉛 Zn(OH)_2 の沈殿が生じる。さらに過剰のアンモニア水を加えると、 Zn(OH)_2 は溶解する。 Zn(OH)_2 がアンモニア水に溶解する反応を、イオン式を含む化学反応式で書け。

問 9 下線部 h)に関連して、以下の問いに答えよ。

図1のように、金属 A の板とそれを浸した金属 A の硫酸塩の水溶液と、金属 B の板とそれを浸した金属 B の硫酸塩の水溶液との間を素焼き板で仕切って電池を作った。使用した硫酸塩中の金属原子の酸化数はいずれも +2 であり、水溶液中の硫酸塩の濃度はいずれも 1 mol/L とする。

- (1) 金属 A に鉄 Fe を用い、金属 B として (a) 銅 Cu, (b) 亜鉛 Zn, (c) スズ Sn を用いたとき、金属 A が正極に、金属 B が負極となるのはどれか。(a), (b), (c) の中からあてはまるものをすべて選び、解答欄の記号を○で囲め。
- (2) 金属 A に Zn を用い、金属 B に Cu を用い、これらを硫酸亜鉛および硫酸銅(II)の水溶液にそれぞれ浸した電池を作った。この電池で、0.100 A の一定電流を 1.00 時間取り出した。① Zn 板と② Cu 板の質量変化[g]を有効数字 3 桁でそれぞれ求めよ。質量が増加した場合は符号+を、減少した場合は符号-を用いて表すこととし、符号と数値を合わせて解答欄①および解答欄②にそれぞれ書け。ただし、この電池で生じる反応は金属の溶解と析出のみであり、Zn の溶解や析出は Zn 板と硫酸亜鉛水溶液との間でのみ生じ、Cu の溶解や析出は Cu 板と硫酸銅(II)水溶液との間でのみ生じるものとする。また、反応に関わる電子はすべて外部に接続した導線中を通るものとする。

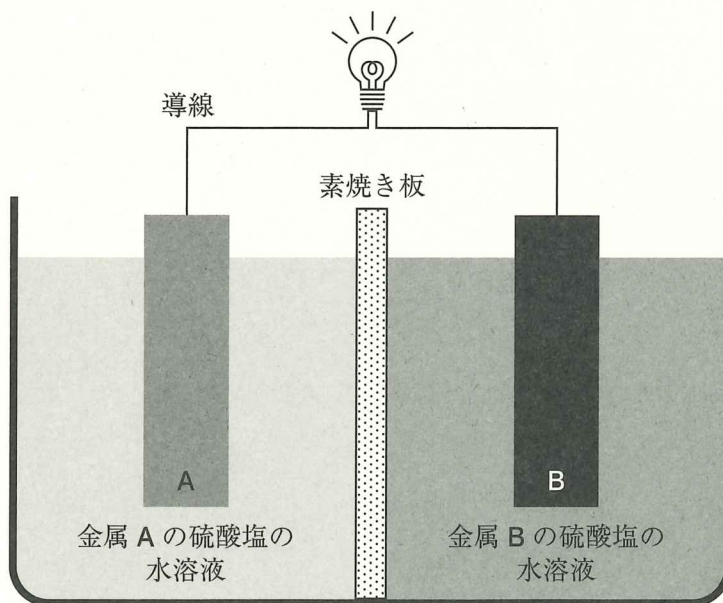
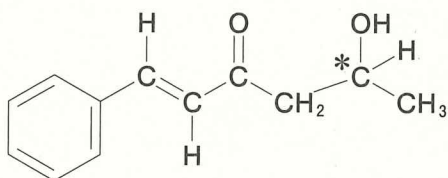


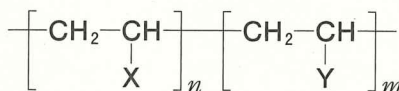
図 1

- 3 炭素、水素、酸素原子のみから構成される化合物 A がある。実験 1 から実験 10 に関する以下の文章を読み、問 1 から問 11 に答えよ。シス-トランス異性体は区別するが、不斉炭素原子により生じる立体異性体は区別しない。構造式や不斉炭素原子の表示(*)を求められた場合は、(例 1)にならって書け。また、高分子化合物の構造式は、(例 2)にならって書け。

(例 1)



(例 2)



実験 1 化合物 A を水酸化ナトリウムで完全に加水分解し、希塩酸を加えて酸性にすると、化合物 B, C, D が得られた。

実験 2 化合物 B に金属ナトリウムを加えると、水素が発生した。化合物 B と濃硫酸を混ぜ 130~140 °C に加熱すると、^{a)}常温常圧で無色の液体である有機化合物 E が得られた。化合物 B はグルコース $C_6H_{12}O_6$ に適切な酵素を作用させることでも得られる。

実験 3 化合物 B に二クロム酸カリウムの硫酸酸性水溶液を加えて加熱すると、化合物 F が得られた。化合物 F にフェーリング液を加えて加熱すると、赤色沈殿が生じた。化合物 F は、炭化カルシウムに水を作用させて^{b)}得られる化合物 G に、触媒を用いて水を付加させることでも得られる。

実験 4 化合物 C の分子式は $C_6H_6O_4$ である。化合物 C のすべての炭素原子は、交互に単結合と二重結合で結合しており、二重結合はすべてトランス形である。化合物 C は炭酸水素ナトリウムと反応して二酸化炭素を発生した。化合物 C 1 mol を水酸化ナトリウムで中和すると、2 mol の水酸化ナトリウムと過不足なく反応した。

実験5 化合物 C に適切な触媒を用いて水素を付加させると、分子量が 4.0 増加した化合物 H が得られた。化合物 C に適切な条件で臭素を付加させると、水素を付加させたときと同じ物質量の臭素が付加した化合物 I が得られた。

実験6 化合物 H よりメチレン基 $-\text{CH}_2-$ が 1 つ少ない化合物 J を加熱すると、分子内で脱水反応を起こし、六員環の環状化合物 K が得られた。

実験7 化合物 D は 4 つの置換基をもつ芳香族化合物であり、分子量は 160 以下であった。化合物 D 7.5 mg を完全に燃焼させたところ、二酸化炭素 22.0 mg と水 6.3 mg のみ得られた。

実験8 化合物 D は FeCl_3 水溶液による呈色反応を示さなかった。

実験9 化合物 D を適切な酸化剤を用いて酸化すると、化合物 L が得られた。化合物 L を加熱すると、分子量が 36.0 減少した化合物 M が得られた。分析装置を用いて、化合物 L のベンゼン環の炭素原子に結合している 2 つの水素原子の位置を調べたところ、化合物 L は、2 つの水素原子が互いに *p*-(パラ)位にある構造をもっていた。

実験10 化合物 M 1 mol とアニリン 2 mol を適切な条件で反応させると、化合物 N と化合物 O のみ得られた。

問 1 下線部 a) の反応により有機化合物 E が得られる。化合物 E の構造式を書け。

問 2 化合物 F の構造式を書け。

問 3 下線部 b) の反応により化合物 G が得られる。この反応の反応式を書け。

問 4 化合物 G に触媒を用いて塩化水素を付加させて得られる化合物 P とアクリロニトリルの共重合を行ったところ、共重合体 Q が得られた。

(1) 共重合体 Q の構造式を書け。

(2) 以下の文中の空欄 に入る最も適切な語句を解答欄に漢字 2 字で書け。

高分子化合物をつくる重合反応には、共重合体 Q のように、不飽和結合をもつ単量体を反応させ、分子間で次々に付加反応が起こって高分子化合物が生成する付加重合と、分子内に 2 個以上の官能基をもつ単量体を反応させ、分子間で水などの簡単な分子がとれて次々に 反応が起こって高分子化合物が生成する 重合がある。

(3) 共重合体 Q の平均分子量は 1.78×10^4 であった。共重合体 Q に含まれる化合物 P に由来する構成単位とアクリロニトリルに由来する構成単位の個数の割合が 2 : 1 の場合、共重合体 Q に含まれる化合物 P に由来する構成単位の平均個数を解答欄(あ)に、アクリロニトリルに由来する構成単位の平均個数を解答欄(い)に、それぞれ有効数字 3 桁で書け。なお、重合度は大きく末端の影響は無視できる。

問 5 化合物 I の構造式を書け。不斉炭素原子に*印をつけよ。

問 6 化合物 K の構造式を書け。

問 7 化合物 D の分子式を書け。

問 8 化合物 D の構造式を書け。

問 9 化合物 M の構造式を書け。

問10 化合物 N と化合物 O は構造異性体の関係にある。これらのうち、1つの構造式を書け。

問11 化合物 A の構造式を書け。