# 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　Na = 23.0

Ti = 47.9　I = 127

アボガドロ定数　$6.02 \times 10^{23}$/mol

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

ファラデー定数　$9.65 \times 10^{4}$ C/mol

絶対零度　−273 ℃

解答に字数の指定がある場合，以下の例に示すように，句読点，数字，アルファベット，および記号も１字として数えよ。なお，問題中の体積記号Ｌは，リットルを表す。

(例)

| | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| F | e | $^{3}$ | $^{+}$ | を | 含 | む | 4 | ° | C | の | H | $_{2}$ | O | が | , |

**1**　次の文章〔Ⅰ〕と〔Ⅱ〕を読み，問１から問９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〕　水酸化ナトリウムは工業的には，図１に示す陽イオン交換膜を用いたイオン交換膜法によって製造されている。反応開始時には，陽極室には塩化ナトリウム飽和水溶液を，陰極室には希薄水酸化ナトリウム水溶液を充填しておく[a]。この電解槽に直流電流を流すことにより，陽極(A)では［　ア　］ガスが，陰極(B)では水素ガスが発生する。陽極室の［　イ　］は，陽イオン交換膜を通過して，陰極室に移動する。この［　イ　］と陰極(B)で生成した［　ウ　］によって水酸化ナトリウムが得られる。通電開始後は，陽極室には塩化ナトリウム飽和水溶液を，陰極室には水を連続的に供給して水酸化ナトリウムを製造する。

生成した［　ア　］ガスおよび水素ガス[b]は，化学製品やエネルギー分野に有効利用される。

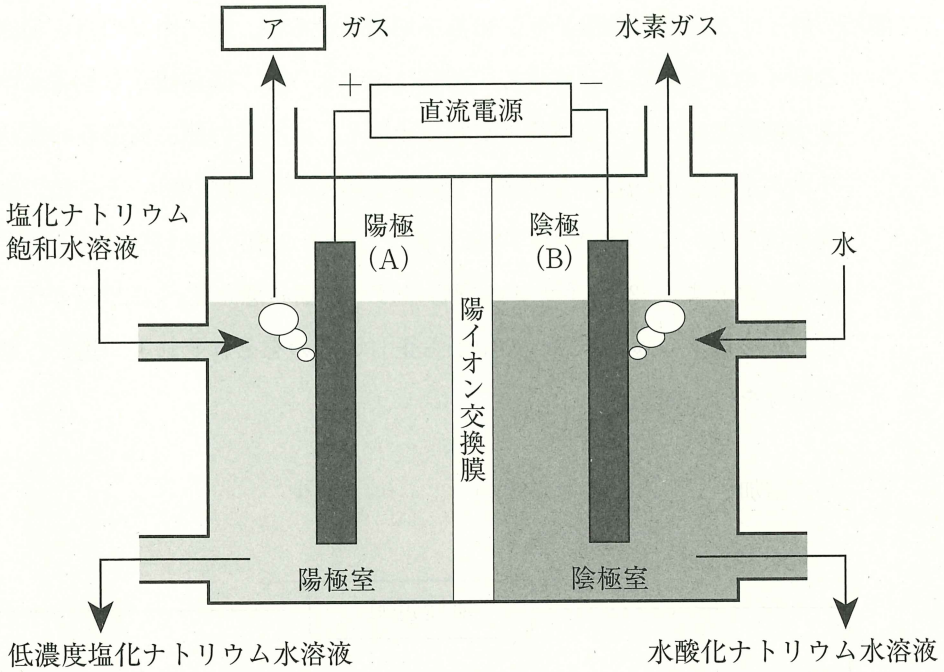



図1

問 1　下線部 a )に関して，反応開始時には，陰極室に水ではなく希薄水酸化ナトリウム水溶液を充填しておく理由を，20 字以内で書け。

問 2　空欄 ア から ウ に入る最も適切な物質またはイオンの名称を書け。

問 3　陽極(A)および陰極(B)で生じる反応を，電子 $e^-$ を含むイオン反応式で解答欄ＡおよびＢにそれぞれ書け。また，塩化ナトリウム飽和水溶液から水酸化ナトリウムが生成する全体の反応を，イオン式を含まない化学反応式で解答欄Ｃに書け。

問 4　図1の陽極(A)と陰極(B)の間に直流電圧を印加し，500 A の一定電流を 2.0 時間流した。このとき，新たに製造される水酸化ナトリウムの質量〔kg〕を，有効数字2桁で書け。なお，流した電流はすべて水酸化ナトリウムの生成反応に使用されたものとする。

問 5　陽イオン交換膜は陽イオンのみを通過させるが，陰イオンのみを通過させる陰イオン交換膜も存在する。図 2 に示すように，陽極側から順番に陰イオン交換膜と陽イオン交換膜を交互に設置し，すべての槽に同濃度の塩化ナトリウム水溶液(食塩水)を充填した装置を組んだ(初期状態)。その後，直流電流を流した。このときの(ア)第 2 槽，(イ)第 3 槽，(ウ)第 4 槽における(1)陽イオンおよび(2)陰イオンの物質量は，初期状態と比べてどのように変化したか。以下の(a)から(c)の中から正しいものをそれぞれ 1 つ選び，解答欄の記号を○で囲め。

(a)　増加　　(b)　変わらない　　(c)　減少

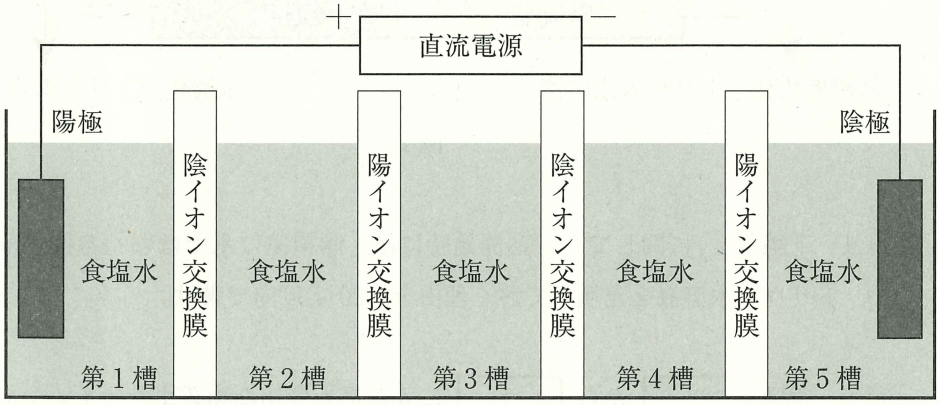



図 2

問 6　下線部 b)に関連して，水素はカーボンニュートラルの実現に向けた燃料電池への利用等，次世代エネルギー技術の観点から注目されている。水素を省スペースで運搬するために水素吸蔵合金が注目されており，例えばチタン合金は代表的な水素吸蔵合金である。ある体積を持つ単体のチタン Ti が水素と反応して，完全に水素化チタン(Ⅱ)$TiH_2$ の固体となったとすると，このときに反応(吸収)した水素の 0 ℃，$1.01 \times 10^5$ Pa における体積は，得られた $TiH_2$ の体積(0 ℃)の何倍となるか，有効数字 3 桁で書け。また，導出過程も書け。なお，必要であれば以下の数値を用いてもよい。

密度(0 ℃)　Ti：4.50 g/cm$^3$　　$TiH_2$：3.90 g/cm$^3$

〔Ⅱ〕 乳酸 $CH_3CH(OH)COOH$ を主な酸とする飲料(乳酸飲料)を考える。乳酸飲料中の酸はすべて乳酸であるとして，その乳酸濃度を求める以下の①および②の実験を行った。なお，乳酸飲料中の他の成分は酸塩基反応に関与しないとする。操作はすべて室温(25 ℃)で行ったものとする。

① 水酸化ナトリウム水溶液の正確な濃度測定

滴定に用いる水酸化ナトリウム水溶液の正確な濃度を測定するため，次の操作1から操作3を行った。

操作1　濃度 0.0500 mol/L のシュウ酸標準溶液 10.0 mL を，［エ］を用いて正確に量り取り，［オ］に移した後，フェノールフタレイン溶液を数滴加えた。

操作2　水酸化ナトリウム約 0.4 g をビーカーに入れ，純水に溶かして約 100 mL の水溶液を作製し，その一部を［カ］に入れた。

操作3　操作1で作製した溶液に，操作2で［カ］に入れた水酸化ナトリウム水溶液を，フェノールフタレインが呈色するまで滴下して滴定を行った。その結果，水酸化ナトリウム水溶液の濃度は 0.100 mol/L であることが分かった。

② 乳酸飲料の水酸化ナトリウム水溶液による滴定

乳酸飲料中の乳酸濃度を求めるため，次の操作4および操作5を行った。

操作4　乳酸飲料 10.0 mL を，［エ］を用いて正確に量り取り，［オ］に移した後，純水 30.0 mL およびフェノールフタレイン溶液を数滴加えた。

操作5　操作4で作製した溶液に，操作3で正確な濃度を求めた水酸化ナトリウム水溶液を，フェノールフタレインが呈色するまで［カ］を用いて滴下した。その結果，水酸化ナトリウム水溶液を 10.0 mL 加えたところ，ちょうど中和された。

問 7　空欄 [ エ ] から [ カ ] に入る最も適切な器具の名称を，以下の語群からそれぞれ１つずつ選び，解答欄に書け。また，各器具について，純水で洗浄したまま使用するものは(a)，純水で洗浄後に用いる試薬により共洗いするものは(b)として，解答欄の記号を○で囲め。

語群　メスシリンダー　駒込ピペット　ホールピペット
コニカルビーカー　ビュレット

問 8　操作５の結果から，本実験で用いた乳酸飲料の乳酸の質量パーセント濃度を求め，その数値を有効数字３桁で書け。なお，乳酸飲料の密度は 1.20 g/cm$^3$，乳酸の分子量は 90.0 とする。

問 9　操作５の中和点における液性に関して，以下の(1)から(3)の問いに答えよ。なお，乳酸の電離定数 $K_a$ は $1.0 \times 10^{-4}$ mol/L，水のイオン積 $K_w$ は $1.0 \times 10^{-14}$(mol/L)$^2$ とする。

(1)　中和点では乳酸はナトリウムイオンと反応して乳酸ナトリウム $CH_3CH(OH)COONa$ 水溶液となっている。この乳酸ナトリウムのモル濃度〔mol/L〕を求め，その数値を有効数字２桁で書け。なお，滴下したフェノールフタレイン溶液の体積は無視できるものとする。

(2)　中和点において乳酸イオンは①式のように加水分解している。

$$CH_3CH(OH)COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3CH(OH)COOH + OH^- \quad ①$$

ここで，水溶液中の水の濃度は十分に大きく一定と考えると，この反応の平衡定数 $K$ と水の濃度 $[H_2O]$ の積 $K[H_2O]$ は定数とみなせ，これを加水分解定数 $K_h$ と呼ぶ。①式において，乳酸イオンの濃度を $C$〔mol/L〕，加水分解した割合を $h(0 \leqq h \leqq 1)$ としたとき，加水分解定数 $K_h$ を $C$ および $h$ を用いて書け。

(3) 中和点における pH を求め，その数値を有効数字 2 桁で書け。また，導出過程も書け。ただし，加水分解した割合 $h$ は 1 よりも十分に小さい値とする。乳酸飲料中の乳酸以外の成分は，中和点における pH に影響を及ぼさなかったとする。必要であれば，以下の数値を使用せよ。

$\log_{10} 2 = 0.30$　　$\log_{10} 3 = 0.48$　　$\log_{10} 5 = 0.70$

**2** 次の文章〔Ⅰ〕と〔Ⅱ〕を読み，問1から問11に答えよ。

〔Ⅰ〕 分子からなる物質には，常温常圧で，酸素や二酸化炭素のように気体のもの，水やエタノールのように液体のもの，ヨウ素のように固体のものがある。これらの分子には分子間力がはたらいている。水は，さまざまな物質と反応したり[a)]，溶媒として物質を溶かして水溶液をつくることができる。ヨウ素 $I_2$ の結晶のように，分子が分子間力によって規則正しく配列してできている固体を分子結晶という。

問 1 分子間力に分類されるものとして正しいものを次の中からすべて選び，解答欄の記号を○で囲め。

(a) イオン結合　(b) 水素結合　(c) 金属結合
(d) ファンデルワールス力　(e) 共有結合

問 2 水に関する次の記述の中から正しいものをすべて選び，解答欄の記号を○で囲め。

(a) 水分子は極性分子である。
(b) 1気圧では，液体の水の密度は4℃で最小になる。
(c) 水(氷)の凝固点(融点)は，圧力が高くなると上がる。
(d) 1気圧より低い圧力では，水は100℃より低い温度で沸騰する。
(e) 水は二酸化硫黄と反応して，硫酸を生成する。

問 3 下線部a)に関連して，次の(1)から(3)の物質と水との反応を，解答欄(1)から(3)にそれぞれイオン式を含まない化学反応式で書け。ただし，(3)については，塩素が水に少し溶け，水に溶けた塩素の一部が示す反応とする。また，それら3つの反応において，水が酸化剤としてのみはたらくものをすべて選び，解答欄(4)の記号を○で囲め。

(1) カルシウム　(2) 二酸化窒素　(3) 塩素

問 4　次の(a)から(e)の中から，湿気をおびた二酸化炭素の気体から水分のみを取り除くための乾燥剤として適しているものをすべて選び，解答欄の記号を○で囲め。

(a)　十酸化四リン　　(b)　酸化カルシウム　　(c)　ソーダ石灰
(d)　塩化カルシウム　　(e)　濃硫酸

問 5　ヨウ素の結晶の単位格子は，図1に示すような直方体である。ヨウ素分子 $I_2$ は，図1に示すように，直方体の各面の中心と各頂点に存在している。その単位格子の体積は $3.4 \times 10^{-1}\,nm^3$ である。ただし，$1\,nm = 10^{-7}\,cm$ である。

(1)　ヨウ素の結晶の単位格子中に含まれるヨウ素分子 $I_2$ の数を書け。

(2)　ヨウ素の結晶の密度〔$g/cm^3$〕を求め，その数値を有効数字2桁で書け。

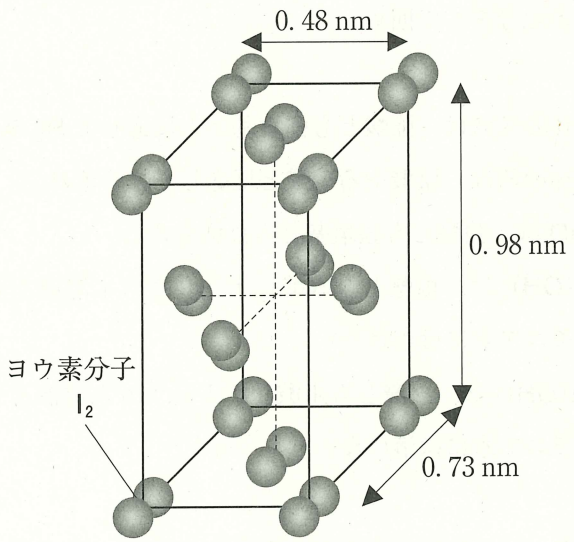



図1

〔Ⅱ〕 アルミニウムの単体は銀白色の金属である。アルミニウムを主成分とし，銅とマグネシウムを含む合金である［ア］は，航空機の機体や鉄道の車両などの材料に利用されている。鉛の単体は，比較的軟らかい暗灰色の金属である。鉛蓄電池において，鉛の単体は［イ］活物質，酸化鉛(Ⅳ)は［ウ］活物質として利用されている。アルミニウム，亜鉛，スズ，鉛は，酸とも強塩基とも反応する。b)このような性質をもつ元素を［エ］という。銀は水素よりもイオン化傾向が小さいため，銀の単体は塩酸や希硫酸などには溶けないが，酸化力の強い酸には溶ける。金属イオンを含む水溶液は，c)金属イオンの酸化数によって異なる色を示すことがある。また，d)金属イオンは特定の陰イオンと結びついて，沈殿を生じたり，錯イオンを形成したりする。

問 6　文中の空欄［ア］から［エ］に入る最も適切な語句を書け。ただし，同じ語句を用いてはならない。

問 7　下線部 b )に関連して，次の記述の中から誤っているものをすべて選び，解答欄の記号を○で囲め。

(a)　単体のスズは，強酸とも強塩基とも反応して $H_2$ を生じる。

(b)　単体の鉛は，塩酸や希硫酸と反応してよく溶ける。

(c)　ZnO は，強酸とも強塩基とも反応する。

(d)　$Al(OH)_3$ は，塩酸とも水酸化ナトリウム水溶液とも反応して溶けるが，アンモニア水には溶けない。

(e)　$Zn(OH)_2$ は，塩酸とも水酸化ナトリウム水溶液とも反応して溶けるが，アンモニア水には溶けない。

問 8　下線部 c )に関連して，銀を熱濃硫酸に溶かしたときの反応を，イオン式を含まない反応式で書け。

問 9　下線部 d)に関連して，硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液にシュウ酸 $H_2C_2O_4$ 水溶液を加えて 50 ℃ に加熱すると，過マンガン酸イオンの赤紫色が消える。この反応を，イオン式を含まない化学反応式で書け。

問10　$Fe^{2+}$ と $Fe^{3+}$ を含む水溶液の性質について，次の記述の中から誤っているものをすべて選び，解答欄の記号を○で囲め。

(a)　$Fe^{2+}$ を含む中性の水溶液に硫化水素を通じると，黒色の沈殿が生じる。

(b)　$Fe^{3+}$ を含む中性の水溶液に硫化水素を通じると，黒色の沈殿が生じる。

(c)　$Fe^{2+}$ を含む水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えると，赤褐色の沈殿が生じる。

(d)　$Fe^{3+}$ を含む水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えると，赤褐色の沈殿が生じる。

(e)　$Fe^{2+}$ を含む水溶液に $K_3[Fe(CN)_6]$ 水溶液を加えると褐色溶液になるが，$K_4[Fe(CN)_6]$ 水溶液を加えると沈殿が生じる。

(f)　$Fe^{3+}$ を含む水溶液に $K_3[Fe(CN)_6]$ 水溶液を加えると褐色溶液になるが，$K_4[Fe(CN)_6]$ 水溶液を加えると沈殿が生じる。

問11　緩衝溶液を用いてpHを調整した$1.0 \times 10^{-3}$ mol/Lのカドミウムイオン$Cd^{2+}$を含む水溶液Aと$1.0 \times 10^{-5}$ mol/Lの亜鉛イオン$Zn^{2+}$を含む水溶液Bに，それぞれ硫化水素$H_2S$を通じて飽和させた。硫化水素の飽和水溶液の濃度は$1.0 \times 10^{-1}$ mol/Lとする。硫化水素を通じることによる水溶液AおよびBのpHの変化は無視できるものとし，緩衝溶液とカドミウムイオンおよび亜鉛イオンとの反応も無視できるものとする。硫化水素は2価の弱酸であり，水溶液中で2段階に電離する。2段階の電離をまとめると次式のようになり，その電離定数は$K = 1.2 \times 10^{-21}(\text{mol/L})^2$とする。

$$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-}$$

また，硫化カドミウムCdSおよび硫化亜鉛ZnSの溶解度積$K_{sp}$をそれぞれ$2.1 \times 10^{-20}(\text{mol/L})^2$および$2.2 \times 10^{-18}(\text{mol/L})^2$とする。

(1)　pHの値を$x$とすると，水溶液中の硫化物イオンの濃度$[S^{2-}]$〔mol/L〕は$x$を使って次式で表される。

$$[S^{2-}] = 1.2 \times 10^{\boxed{\text{オ}}}$$

空欄［オ］に入る$x$を含む式を書け。なお，［オ］は10の指数とする。

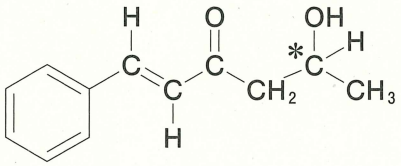
(2)　pH 3.0に調整した水溶液AおよびBに，それぞれ$H_2S$を通じて飽和させたときの$[Cd^{2+}][S^{2-}]$〔$(\text{mol/L})^2$〕および$[Zn^{2+}][S^{2-}]$〔$(\text{mol/L})^2$〕を求め，その数値をそれぞれ解答欄AおよびBに有効数字2桁で書け。なお，$[Cd^{2+}]$は水溶液A中に溶けているカドミウムイオンの濃度〔mol/L〕，$[Zn^{2+}]$は水溶液B中に溶けている亜鉛イオンの濃度〔mol/L〕である。

(3)　片方の水溶液にのみ沈殿が生じるpHの条件を次の中からすべて選び，解答欄の記号を○で囲め。

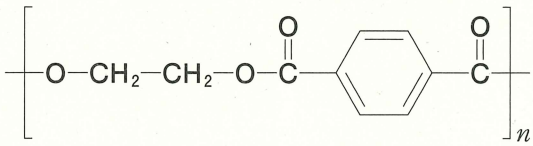
(a)　pH 1.0　　(b)　pH 2.0　　(c)　pH 3.0　　(d)　pH 4.0　　(e)　pH 5.0

**3** 炭素，水素，酸素，窒素原子のみから構成される化合物Aがある。化合物Aは不斉炭素原子を2個もち，そのいずれもが第四級炭素原子(炭素置換基が4個結合した炭素)ではない。以下の文章と，実験1から実験13に関する記述を読み，問1から問12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。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。

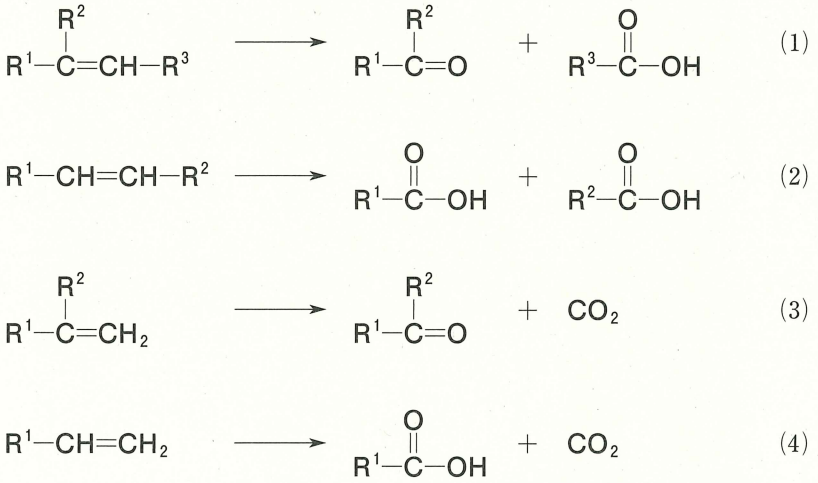
(例1)



(例2)



炭素-炭素二重結合をもつ化合物を硫酸酸性の過マンガン酸カリウムで酸化すると，炭素に結合する置換基の違いによって次の(1)から(4)の式に示すようにケトン，カルボン酸，二酸化炭素が生成する。なお，$R^1$，$R^2$，$R^3$は炭化水素基などの置換基を表す。



(1)

(2)

(3)

(4)

実験1　化合物Aを塩酸中で加熱して完全に加水分解した後，反応溶液を中和して中性にしてからエーテルで抽出すると，いずれも分子量200以下の化合物B，C，Dが得られた。化合物Cは不斉炭素原子を1個もつが，化合物BとDは不斉炭素原子をもっていなかった。

実験2　化合物B，C，Dのエーテル溶液に希塩酸を加えてよく振ってから水層とエーテル層を分離すると，エーテル層には化合物CとDのみが残った。続いてこのエーテル層に炭酸水素ナトリウム水溶液を加えてよく振ると，エーテル層には化合物Cのみが残った。

実験3　トルエンに対して，常温で濃硝酸と濃硫酸の混合物を作用させると，主に2つの異性体を含む混合物[a)]が得られた。そのうち片方の異性体に濃塩酸中でスズ[b)]を作用させた。続いてその反応溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えると，化合物Bが得られた。

実験4　化合物Bの希塩酸溶液を氷冷しながら，これに亜硝酸ナトリウム水溶液を加えると，化合物Eが得られた。化合物Eの水溶液を加熱すると，化合物Fが得られた。化合物Fを塩化鉄(Ⅲ)水溶液に加えると，青色の呈色が観察された。

実験5　化合物Eにナトリウムフェノキシドを加えると，橙赤色の化合物Gと塩化ナトリウムが得られた。

実験6　化合物Fを適切な条件で酸化すると，化合物Hが得られた。化合物Hは，ナトリウムフェノキシドに高温・高圧下で二酸化炭素を反応させた後，希硫酸を作用させることによっても得ることができる。

実験7　39 mgの化合物Cを完全燃焼させると，110 mgの二酸化炭素と45 mgの水のみが得られた。

実験８　化合物Ｃに金属ナトリウムを加えると，水素が発生した。また，化合物Ｃを適切な条件で酸化すると，得られた化合物Ｉは銀鏡反応を示した。

実験９　化合物Ｃを適切な方法で脱水させると，分子量が18.0減少した化合物Ｊが得られた。化合物Ｊは不斉炭素原子をもっていなかった。

実験10　化合物Ｊに十分な量の硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液を加えて酸化すると，得られた化合物は化合物Ｄと同一であった。また，得られた化合物に対して２倍の物質量の二酸化炭素も同時に生成した。

実験11　化合物Ｃにニッケル触媒と水素を作用させると，分子量が2.0増加した化合物Ｋが得られた。化合物Ｋは不斉炭素原子をもっていなかった。

実験12　化合物Ｄに適切な脱水剤を加えて加熱すると，分子量が18.0減少した化合物Ｌが得られた。化合物Ｌは，６原子からなる環を含んだ化合物であった。

実験13　化合物Ｄはエチレングリコールと縮合重合し，高分子Ｍを生成した。

問 1　実験３の下線部ａ)について，２つの異性体の構造式を書け。

問 2　化合物Ｈの構造式を書け。

問 3　実験３で最終的に得られるのが化合物Ｂであることをふまえて，下線部ｂ)の操作によって起こる反応を，イオン式を含まない化学反応式で書け。有機化合物については構造式で示すこと。なお，スズ Sn は塩化スズ(Ⅳ) $SnCl_4$ に変換されるものとする。

問 4　化合物Ｇの構造式を書け。

問 5　化合物 C と J の分子式をそれぞれの解答欄に書け。

問 6　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 7　化合物 D の分子式を書け。

問 8　化合物 L の構造式を書け。

問 9　高分子 M の構造式を書け。

問10　高分子 M の平均分子量は $2.4 \times 10^4$ であった。高分子鎖 1 本に含まれるエステル結合の平均個数を求め，その数値を有効数字 2 桁で書け。なお，重合度は大きく末端の影響は無視できるものとする。

問11　実験 10 に関して，化合物 J の代わりに，分子式 $C_8H_{14}$ をもつ別の化合物 N を用いて同様の反応を行った場合も，化合物 D が得られた。化合物 N の構造式を書け。

問12　化合物 A の構造式を書け。不斉炭素原子には＊印をつけよ。