

# 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 = 1.00 C = 12.0 N = 14.0 O = 16.0 S = 32.1

Ar = 40.0 Zn = 65.4

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  $6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$

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 | <sup>3</sup> | + | を | 含 | む | 4 | ° | C | の | H | <sub>2</sub> | O | が | , |
|---|---|--------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|--------------|---|---|---|

- 1 次の文章を読み、問1から問5に答えよ。ただし、気体はすべて理想気体としてふるまうものとする。特に指定がない場合は、解答欄に単位を書かなくてよい。

地球の大気は主に窒素と酸素からできており、そのほかにも微量のアルゴンや二酸化炭素などが含まれる混合気体である。大気a)の平均密度や成分気体の水への溶解度b)は、温度・圧力や大気c)の組成によって変化する。二酸化炭素は、窒素や酸素より水に溶解c)込みやすい。また、二酸化炭素は光合成によって植物に取り込まれ、有機物へと変化する。植物の遺骸などの有機物は、長期間にわたって地下の熱をうけて、化石燃料へと変化する。人間活動によって化石燃料が燃焼されると、二酸化炭素は再び大気へと放出d)される。このように二酸化炭素などの大気d)の成分は、存在する形態を変えながら循環している。

問 1 下線部 a)に関する次の文 (a) から (e) 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) 地殻には、窒素の方が酸素よりも、岩石などの成分元素として多く含まれる。
- (b) 一般に N—H 結合の方が O—H 結合よりも、結合の極性が小さい。
- (c) 窒素原子と酸素原子の K 殻に入る電子の数は、どちらもヘリウム原子と同じである。
- (d) 窒素原子の方が酸素原子よりも、不対電子の数が少ない。
- (e) 窒素原子と酸素原子のイオン化エネルギーは、どちらもフッ素原子より小さい。

問 2 下線部 b) について、以下の問いに答えよ。ただし、空気は体積割合で窒素 79 %、酸素 20 %、アルゴン 1 % の混合気体とみなす。

- (1) 次の文の空欄  と  に入る適切な数値を有効数字 2 桁で書け。

1.0 L の空気に含まれている酸素の質量はアルゴンの質量の  倍である。空気の平均分子量は成分気体のモル分率と分子量から求めることができ、その空気の平均分子量を使うと、27 °C、 $1.0 \times 10^5$  Pa において空気の平均密度は、 g/L と求められる。

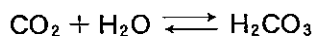
(2) 酸素の水に対する溶解度は、温度が高くなると  なり、酸素分圧が高くなると  なる。ある山の頂上における気温は  $20^{\circ}\text{C}$  であり、大気の圧力は  $7.0 \times 10^4 \text{ Pa}$  であった。この山頂で  $1.0 \text{ L}$  の水に溶け込む酸素の体積は、標準状態 ( $0^{\circ}\text{C}$ ,  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) に換算すると   $\text{L}$  である。ただし、空気の組成は山頂でも変わらず、また、 $20^{\circ}\text{C}$ 、酸素分圧  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  において、 $1.0 \text{ L}$  の水に溶け込む酸素の体積は、標準状態に換算すると  $3.1 \times 10^{-2} \text{ L}$  である。水の蒸気圧は無視できるものとする。

空欄  と  に入る適切な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  $\bigcirc$  で囲め。また、空欄  に入る適切な数値を有効数字 2 桁で書け。

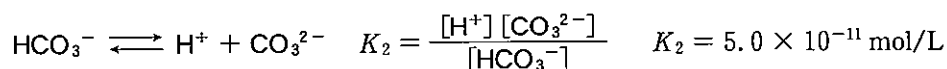
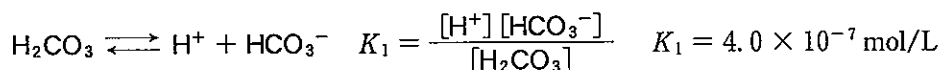
|     | ウ   | エ   |
|-----|-----|-----|
| (a) | 大きく | 大きく |
| (b) | 大きく | 小さく |
| (c) | 小さく | 大きく |
| (d) | 小さく | 小さく |

問 3 下線部 c) に関して、次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

大気中の二酸化炭素  $\text{CO}_2$  は水に溶けると炭酸  $\text{H}_2\text{CO}_3$  になり、以下の平衡が成り立っている。



また、炭酸は水中で 2 段階に電離して、炭酸水素イオン  $\text{HCO}_3^-$  と炭酸イオン  $\text{CO}_3^{2-}$  を生じ、以下の電離平衡が成り立つ。それぞれの電離定数  $K_1$ 、 $K_2$  は以下のように書くことができる。



- (1) 水に溶存した  $\text{H}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  の存在割合は pH によって変化する。pH が  のとき  $\text{H}_2\text{CO}_3$  と  $\text{HCO}_3^-$  のモル濃度は等しくなり、pH が  のとき  $\text{HCO}_3^-$  と  $\text{CO}_3^{2-}$  のモル濃度は等しくなる。

空欄  と  に入る適切な数値を小数点以下 1 桁まで書け。必要であれば、 $\log_{10} 2 = 0.30$ 、 $\log_{10} 5 = 0.70$  として計算せよ。

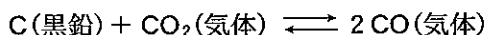
(2) 日本には、pH が 1 に近い酸性の温泉から pH が 10 を超える塩基性の温泉まで、様々な水質の温泉がある。炭酸とその電離したイオンは泉質を特徴づける成分の 1 つであり、炭酸カルシウム  $\text{CaCO}_3$  の沈殿物である石灰華<sup>か</sup>ができることもある。温泉水を模擬した、異なる pH の水溶液に炭酸カルシウムを溶解させる実験を行なった。

pH = 1.0 の HCl 水溶液の入ったビーカー A と pH = 11.0 の NaOH 水溶液が入ったビーカー B がある。どちらの水溶液にも十分に二酸化炭素を通じて二酸化炭素を飽和させた。そののち、少量の炭酸カルシウムを両方のビーカーに入れると、一方のビーカーから激しく気泡が発生して炭酸カルシウムが溶解した。実験を通じて pH の変化はないものとする。

気泡が激しく発生したのはビーカー  の水溶液であった。電離平衡が成り立っていたとすると  $\text{H}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  のうち、ビーカー  の水溶液中に最も多量に存在していた化学種は  である。

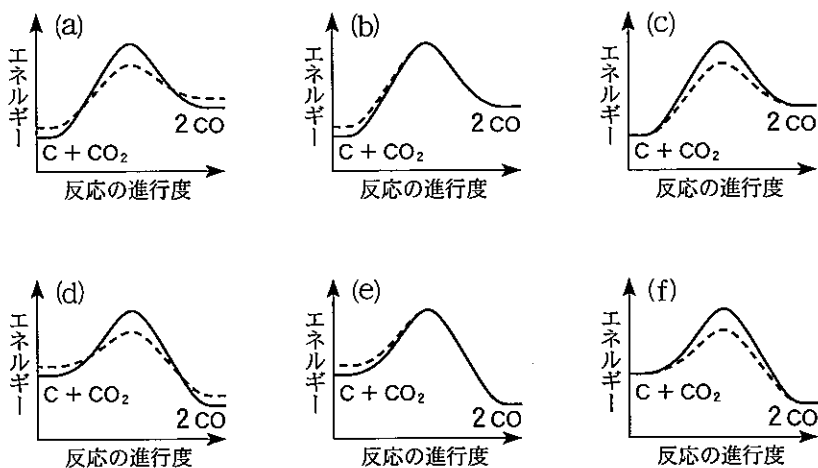
空欄  に A か B のどちらか適切な記号を書け。空欄  に適切な化学種の化学式を書け。

問 4 二酸化炭素  $\text{CO}_2$  と一酸化炭素  $\text{CO}$  を黒鉛  $\text{C}$  とともに、内容積を変えられるピストン付き密閉容器の中に封入した。高温下で十分な時間放置すると、次の反応が平衡に達した。



そののち、容器内の全圧を一定に保ちながら温度を上げ、十分な時間放置すると、一酸化炭素の分圧が増加した。以下の問いに答えよ。

- (1) この反応に伴うエネルギーの変化を表す模式図として最も適切なものを (a) から (f) の中から 1 つ選び、解答欄の記号を  $\bigcirc$  で囲め。ただし、触媒を入れないときを実線、触媒を入れたときを破線で表している。



- (2) この反応が平衡状態にあるときに、次の操作 (a) から (e) を行った結果、平衡が移動しないものをすべて選び、解答欄の記号を  $\bigcirc$  で囲め。なお、固体の体積は無視できるものとする。

- (a) ピストンを操作して、封入した気体の全圧を高くする。
- (b) 体積を一定に保ちながら、黒鉛を加える。
- (c) 体積を一定に保ちながら、アルゴンガスを加える。
- (d) 全圧を一定に保ちながら、アルゴンガスを加える。
- (e) 体積を一定に保ちながら、一酸化炭素のみを吸着させて取り除く。

問 5 下線部 d) に関して、原油や天然ガスにはいろいろな種類の炭化水素が不純物とともに含まれている。これらを工業プロセスによって精製して得られる物質は、エネルギー源や化学製品の原料として広く利用されている。たとえば、アセチレン  $C_2H_2$  は大きな燃焼熱を持つ不飽和炭化水素であり、ガスバーナーの燃料などに用いられている。以下の問いに答えよ。

- (1) 化学式  $C_nH_m$  の炭化水素 1 mol を完全燃焼させるのに必要な酸素  $O_2$  の最小の物質量を表す式を  $n$  と  $m$  を用いて書け。
- (2) 酸素  $O_2$  より分子量が小さい炭化水素 A がある。炭化水素 A の気体とアセチレンの気体を 1 : 1 の体積比で混合させて混合気体 X をつくった。この混合気体 X を十分な量の空気とともに、なめらかに動くピストン付き密封容器に封入した。混合気体 X をすべて完全燃焼させると、温度が上昇して容器の体積が膨張したが、冷却して元の温度に戻したときには、ピストンは再び元の位置に戻った。このとき、生成した物質はすべて気体の状態であったとする。炭化水素 A の化学式を解答欄に書け。
- (3) アセチレンに含まれる  $C \equiv C$  結合の結合エネルギー [kJ/mol] の値を計算し、有効数字 3 桁で書け。ただし、表 1 の生成熱、結合エネルギー、昇華熱の値を用いよ。

表 1

|               |              |
|---------------|--------------|
| アセチレン(気体)の生成熱 | - 227 kJ/mol |
| H—H の結合エネルギー  | 436 kJ/mol   |
| C—H の結合エネルギー  | 415 kJ/mol   |
| 黒鉛の昇華熱        | 715 kJ/mol   |



2 次の文章〔I〕と〔II〕を読み、問1から問14に答えよ。

〔I〕 化学実験で使用する気体のいくつかは、実験室において適切な試薬と実験器具を用いて発生させることができる。表1に、様々な気体を実験室において発生させる方法を示す。このうち、反応1で発生する塩素は、高度さらし粉(主成分  $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )に塩酸を加えても得られる。また、反応2で得られるアンモニアは、反応3および4で試薬として用いる希硝酸もしくは濃硝酸の原料となる。希硝酸や濃硝酸は、工業的にはオストワルト法により製造される。オストワルト法ではまず、アンモニアを空気と混合し、白金触媒を用いて加熱酸化して一酸化窒素を得る。次に、得られた一酸化窒素を酸素で酸化して二酸化窒素とする。最後に、二酸化窒素を水と反応させて硝酸とする。

表1 様々な気体を実験室において発生させる方法

| 反応 | 得られる気体 | 試薬の組み合わせ       |
|----|--------|----------------|
| 1  | 塩素     | ア + 濃塩酸        |
| 2  | アンモニア  | 塩化アンモニウム + イ   |
| 3  | 一酸化窒素  | ウ + 希硝酸        |
| 4  | 二酸化窒素  | ウ + 濃硝酸        |
| 5  | 酸素     | ア + 過酸化水素水     |
| 6  | 硫化水素   | 硫化鉄 + 希硫酸      |
| 7  | フッ化水素  | フッ化カルシウム + 濃硫酸 |

問 1 下線部①について、 $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  に塩酸を加えて塩素を発生させる反応を、イオン式を含まない化学反応式で書け。

問 2 空欄  および  に入る最も適切な試薬を、次の (a) から (f) より 1 つずつ選び、解答欄の記号を○で囲め。

- |              |                |
|--------------|----------------|
| (a) 酸化アルミニウム | (b) 酸化マンガン(IV) |
| (c) 水酸化カルシウム | (d) 硫酸ナトリウム    |
| (e) 酸化鉄(III) | (f) 炭酸カルシウム    |

問 3 下線部②から④の反応の化学反応式を 1 つにまとめた化学反応式を書け。

問 4 表 1 の反応 3 および 4 における気体の発生では、 の金属片が用いられる。空欄  に入る最も適切な金属を、次の (a) から (f) より 1 つ選び、解答欄の記号を○で囲め。

- |            |        |          |
|------------|--------|----------|
| (a) アルミニウム | (b) 鉄  | (c) ニッケル |
| (d) 銅      | (e) 白金 | (f) 金    |

問 5 表 1 の反応 5 について、過酸化水素の電子式を書け。

問 6 表 1 に示す反応により得られる気体のうち、最も適切な捕集法が反応 6 において発生した硫化水素の捕集法と同じであり、かつ有色の気体はどれか。当てはまるものをすべて選び、その化学式を解答欄に書け。

問 7 表 1 の反応 7 で得られるフッ化水素やその水溶液であるフッ化水素酸について、次の (a) から (e) の記述の中で正しいものをすべて選び、解答欄の記号を○で囲め。

- (a) フッ化水素はハロゲン化水素のなかで最も沸点が低い。
- (b) フッ化水素酸は弱酸である。
- (c) フッ化水素は極めて酸化力の強い気体であり、水素と爆発的に反応する。
- (d) 硝酸銀水溶液にフッ化水素酸を数滴加えるとフッ化銀が沈殿する。
- (e) フッ化水素酸はガラスを溶かす。

〔Ⅱ〕 金属元素は、元素の周期表の中央部に位置する遷移元素とその左右に位置する典型元素からなる。周期表の1族元素のうちHを除く元素はアルカリ金属元素<sup>⑤</sup>と呼ばれ、2族元素のCa, Sr, Ba, Raの4元素はアルカリ土類金属元素<sup>⑥</sup>と呼ばれる。アルミニウムAl<sup>⑦</sup>、亜鉛Zn<sup>⑧</sup>、スズSn<sup>⑨</sup>、鉛Pbなどの金属は、酸および強塩基の水溶液のどちらとも反応して、それぞれ塩を生じる<sup>⑩</sup>。このことから、これらの元素は  元素(金属)と呼ばれる。遷移元素は、周期表の3族から11族に属し、すべて金属元素である。遷移元素は、同族元素のみならず、同一周期の隣り合う元素との化学的性質の類似がみられる。これは、多くの遷移元素では、最外殻電子の数が1個または2個<sup>⑪</sup>でほとんど変わらないためである。

問 8 空欄  に入る最も適切な語句を書け。

問 9 次の(a)から(d)の記述の中で、下線部<sup>⑤</sup>および<sup>⑥</sup>の金属のうちNaおよびKに該当し、かつ、CaおよびBaには該当しない記述をすべて選び、解答欄の記号を○で囲め。

- (a) 天然には、単体として存在することもある。
- (b) 単体は水あるいは熱水と反応して水素を発生する。
- (c) 水酸化物および炭酸塩は、いずれも水によく溶ける。
- (d) 炎色反応を示さないものがある。

問10 下線部⑦の亜鉛 Zn は主に閃亜鉛鉱<sup>せん</sup>として産出され、その主成分は ZnS である。閃亜鉛鉱型 ZnS 結晶の単位格子を図 1 に示す。図 1 では、亜鉛イオン  $Zn^{2+}$  は、単位格子の頂点と各面の中心に位置し、面心立方型の構造をとる。

- (1) 単位格子の 1 辺の長さを  $5.4 \times 10^{-8} \text{ cm}$  としたとき、閃亜鉛鉱型 ZnS の密度  $[\text{g}/\text{cm}^3]$  を有効数字 2 桁で求め、その数値を解答欄に書け。

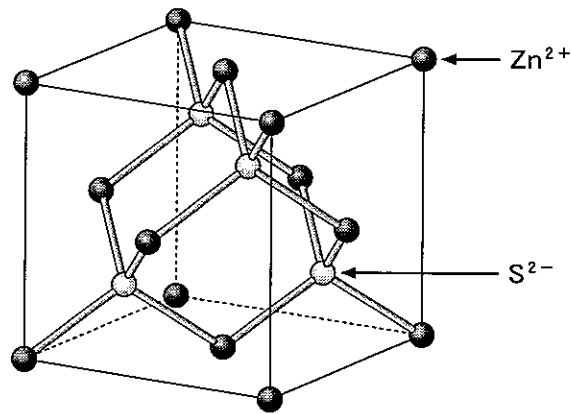


図 1

- (2) 図 1 に単位格子を示す閃亜鉛鉱型の ZnS 結晶について、ある亜鉛イオンに着目すると、その亜鉛イオンの周囲にある、最も近い亜鉛イオン  $Zn^{2+}$  の数は  個、硫化物イオン  $S^{2-}$  の数は  個である。

空欄  および  に入る数字をそれぞれ書け。

問11 下線部⑧のスズ Sn について、次の (a) から (e) の記述のなかで正しいものをすべて選び、解答欄の記号を○で囲め。

- (a) 酸化数+2 の状態が最も安定であるため、塩化スズ  $\text{SnCl}_4$  は強い酸化作用を示す。
- (b) 単体は、室温では銀白色の光沢をもち、展性・延性に富む。
- (c) プリキは鋼板にスズをめっきしたものであり、スズが鉄より先に酸化されることで鋼板の腐食が抑制される。
- (d) 融点が低いことから、はんだの主成分として用いられる。
- (e) 銅との合金は黄銅と呼ばれ、金管楽器に広く使われる。

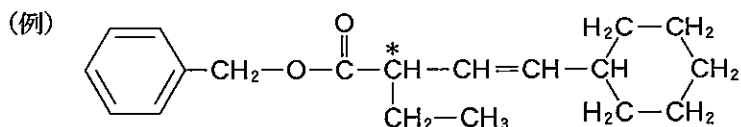
問12 下線部⑨の鉛 Pb に関連し、塩化鉛  $\text{PbCl}_2$  の室温での溶解度積を

$K_{sp} = 3.2 \times 10^{-8} (\text{mol/L})^3$  としたとき、(A) 純水および (B) 0.10 mol/L の塩酸への室温での  $\text{PbCl}_2$  の溶解度 [mol/L] を有効数字 2 桁で求め、その数値のみを解答欄 (A) および (B) にそれぞれ書け。

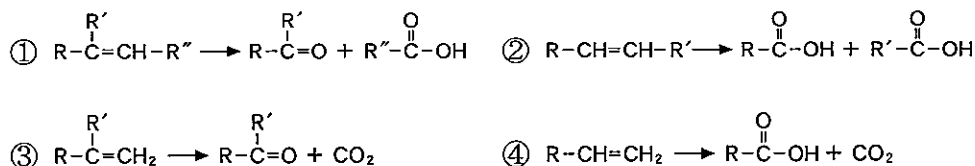
問13 下線部⑩に関連し、アルミニウム Al の酸化物である酸化アルミニウムも、塩酸および水酸化ナトリウム水溶液の両方と反応する。酸化アルミニウムと (A) 塩酸および (B) 水酸化ナトリウム水溶液との反応を、イオン式を含まない化学反応式で解答欄 (A) および (B) にそれぞれ書け。

問14 下線部⑪に関して、原子番号が増える際、最外殻電子の数がほとんど変わらない理由を 20 字以内で書け。

- 3 炭素、水素、酸素のみからなる化合物 A がある。以下の文章と、実験 1 から実験 9 に関する記述を読み、問 1 から問 11 に答えよ。構造式や不斉炭素の表示 (\*) を求められた場合は、下記の例にならって書け。なお、シス-トランス異性体は区別しない。化合物 A から K および反応生成物が環状構造をもつ場合、5 個以上の原子からなる環を 1 つもつものとする。



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, R', R'' は炭化水素基などの置換基を表す。



実験 1 化合物 A 2.31 g を 0.100 mol/L 水酸化カリウム水溶液で完全に加水分解した。このときに消費した水酸化カリウム水溶液は、150 mL であった。

実験 2 実験 1 の加水分解物には化合物 B および化合物 C, D, E のカリウム塩が含まれていた。この加水分解物を塩酸で弱酸性にしたところ、化合物 C, D, E が得られた。化合物 B は分子量 92.0 で炭素数 3 であり、天然の油脂を加水分解して得られる化合物と同じ物質だった。

実験 3 化合物 C 12.8 mg を完全燃焼させると、二酸化炭素 30.8 mg と水 10.8 mg のみが生成した。

実験4 化合物Cを硫酸酸性の過マンガン酸カリウムで酸化したところ、二酸化炭素と化合物Fが生じた。化合物Fを加熱すると分子量が18.0減少した環状化合物が得られた。化合物Cは不斉炭素原子を1つもっていたが、化合物Fは不斉炭素原子をもっていなかった。

実験5 化合物Dを硫酸酸性の過マンガン酸カリウムで酸化すると、化合物Gと化合物Hのみが等モルずつ生じた。

実験6 デンプンを酵素で加水分解すると、二糖類である  が生成した。これをさらに酵素で加水分解すると、単糖類である  が得られた。嫌気性(酸素のない)条件で酵母に  を与えたところ、 と二酸化炭素が生じた。 を過マンガン酸カリウムで酸化すると、 を経て、最終的に  が得られた。 は、化合物Gと同じ物質だった。

実験7 化合物Hは、分子式 $C_6H_{10}$ の化合物Iからも合成できた。化合物Iを硫酸酸性の過マンガン酸カリウムで酸化すると、化合物Hのみが得られた。化合物Hは枝分かれのない直鎖状の2価カルボン酸(ジカルボン酸)だった。

実験8 化合物Eを硫酸酸性の過マンガン酸カリウムで酸化すると、マロン酸( $HOOC-CH_2-COOH$ )と化合物Jのみが得られた。化合物Eの分子式は $C_9H_{14}O_2$ だった。化合物Jは、化合物Gを水酸化カルシウムで中和することにより生じた化合物Kを乾留(空気を断って熱分解)する方法でも合成できた。

実験9 化合物Bと化合物Hの混合物に適切な触媒を用いて加熱すると、合成樹脂が得られた。



問 1 化合物 A の分子量を求め、その数値を有効数字 3 桁で書け。

問 2 化合物 B の名称を解答欄 (a) に、構造式を解答欄 (b) に書け。

問 3 化合物 C の分子式を解答欄 (c) に、構造式を解答欄 (d) に書け。不斉炭素原子には \* 印をつけよ。

問 4 実験 6 の記述を読み、以下の問いに答えよ。

- (1) 文中の空欄  と  に入る適切な化合物名を書け。
- (2) 文中の空欄  から  にあてはまる化合物の構造式を書け。
- (3)  は、酵母のはたらきによって  と二酸化炭素に分解される。この反応の名称を答えよ。
- (4) 文中の化合物  から  のなかから、フェーリング液に加えて加熱すると赤色沈殿が生じるものをすべて選び、解答欄の記号を○で囲め。

問 5 化合物 I の構造式を書け。

問 6 化合物 D の構造式を書け。

問 7 実験 8 の下線部の反応を化学反応式で示せ。ただし、化合物 K は示性式で、化合物 J は構造式で書け。

問 8 化合物 E の構造式を書け。

問 9 化合物 A の分子式を書け。

問10 実験9のように、多価カルボン酸(またはその無水物)と多価アルコールとの縮合重合によってできる熱硬化性のポリエステルを  樹脂という。空欄  に入る最も適切な語句を書け。

問11 化合物B, C, D, Eの混合物を反応させて得られるエステルについて考える。不斉炭素原子により生じる立体異性体を区別しない場合、エステル結合を3つもつ化合物は理論上18種類ある。化合物BにC, D, Eのすべてが結合した化合物は  種類できる。化合物BにC, D, Eのなかの2種類が結合した化合物(たとえば、2分子のCと1分子のDが化合物Bに結合)は  種類できる。空欄  および  に入る適切な数字を書け。