化学基礎・化学 （3　問）

注　意　事　項

1　計算に必要な場合には，次の原子量および定数をもちいよ。

H：1.00　　O：16.0　　S：32.0　　Ca：40.0

気体定数 $R = 8.31 \times 10^3$ Pa･L/(K･mol)

2　計算問題を解答する場合には有効数字に注意し，必要ならば四捨五入すること。

3　字数制限のある設問については，句読点も含めた字数で答えること。

〔Ⅰ〕 次の文章を読み，問1～問4の答えを解答欄に記入せよ。

原子は電気的に中性であり，原子が電子を失うと陽イオンに，原子が電子を受け取ると陰イオンになる。原子の最外電子殻から電子1個を取り去って1価の陽イオンにするために必要な最小のエネルギーを［ア］という。典型元素の［ア］は，同一周期の原子であれば原子番号が［イ］ほど，同族の原子であれば原子番号が［ウ］ほど，増加する傾向にある。原子がイオンになるとき，その電子配置は原子番号が最も近い［エ］の原子と同じになる場合が多い。例えば，17族元素(a)である塩素が1価の陰イオンになるとき，その電子配置は［オ］と同じになる。

陽イオンと陰イオンの間の［カ］による化学結合をイオン結合といい，分子を形成するために原子どうしが電子を出しあって生じる化学結合(b)を［キ］という。また，イオン結合によって陽イオンと陰イオンが規則正しく配列した結晶をイオン結晶(c)といい，分子が分子間力によって集合して形成される結晶を分子結晶という。

問 1　［ア］～［キ］に当てはまる最も適切な語句をそれぞれ記せ。

問 2　下線部(a)に関連して，以下の(i)～(v)の問いに答えよ。

(i)　Cl_2，Br_2，およびI_2について，酸化力の強いものから順に並べよ。

(ii)　(i)でそのように答えた理由を35字以内で記せ。

(iii)　酸化マンガン(Ⅳ)に濃塩酸を加えて加熱すると塩素が発生する。この反応の化学反応式を記せ。

(iv)　塩素を水に溶かすと次亜塩素酸を生じて平衡状態となる。この平衡状態を表す化学反応式を記せ。

(v)　次亜塩素酸は殺菌や漂白に利用されるが，これは次亜塩素酸イオンが強い酸化作用をもつためである。酸性水溶液中で，次亜塩素酸イオンが酸化作用をもつことを示す反応を，電子e^-をもちいたイオン反応式で記せ。

問 3　下線部(b)に関連して，次の(あ)～(き)の分子に関する以下の(i)～(iii)の問いに答えよ。

(あ)　二酸化炭素　　(い)　アンモニア　　(う)　硫化水素
(え)　テトラクロロメタン(四塩化炭素)　　(お)　水
(か)　ショ糖(スクロース)　　(き)　ヨウ素

(i)　(あ)～(え)の分子の電子式をそれぞれ記せ。

(ii)　(あ)～(え)の分子の形として最も適切なものを次の①～⑥から一つ選び，それぞれ番号で答えよ。同じものを複数回選んでもよい。

①　直線形　　②　折れ線形　　③　三角錐形
④　正八面体形　　⑤　正方形　　⑥　正四面体形

(iii)　ヘキサンに溶解しやすい分子を(え)～(き)からすべて選び，記号で答えよ。ただし，該当するものがない場合は「なし」と記せ。

問 4　下線部(c)に関連して，以下の(i)～(iv)の問いに答えよ。ただし，NaCl 結晶の単位格子一辺の長さを 0.564 nm とする。

(i)　Na^+，K^+，および Cs^+ について，イオン半径が大きいものから順に並べよ。

(ii)　NaCl，KCl，および CsCl について，融点が高いものから順に並べよ。

(iii)　NaCl の結晶では，単位格子の中で Na^+ は各辺の中央と立方体の中心に位置し，Cl^- は立方体の頂点と面の中心に位置しているものとする。Cl^- のイオン半径を 0.167 nm として，Na^+ のイオン半径〔nm〕を有効数字 3 桁で求めよ。

(iv)　一辺の長さ 1.692 nm の立方体で NaCl 結晶を区切るとき，この立方体に含まれる Na^+ の数〔個〕を求めよ。

〔Ⅱ〕 次の問1と問2の答えを解答欄に記入せよ。なお，すべての気体は理想気体として取り扱い，標準状態を0℃，1.013×10^5 Paとする。

問 1 次の文章を読み，以下の(i)～(v)の問いに答えよ。

カルシウムは周期表の2族に属する元素であり，化合物の形で岩石や海水中に存在し，単体として天然には存在しない。

水酸化カルシウムは白色の粉末であり，飽和水酸化カルシウム水溶液を［ア］という。(a)この飽和水溶液に二酸化炭素を通じると，炭酸カルシウムの白色沈殿を生じる。さらに(b)二酸化炭素を通じ続けると，沈殿が溶解し，再び透明な水溶液になる。

炭酸カルシウムは，強熱すると分解して二酸化炭素を放出し，［イ］になる。また，(c)炭酸カルシウムは塩酸と反応して二酸化炭素を発生する。

硫酸カルシウムは天然に二水和物として産出する。(d)硫酸カルシウム二水和物を加熱すると，白色粉末状の焼きセッコウとなる。

(i) ［ア］と［イ］に当てはまる最も適切な語句をそれぞれ記せ。

(ii) 下線部(a)～(c)の化学反応式をそれぞれ記せ。

(iii) 0.0200 mol/Lの水酸化カルシウム水溶液1.00 Lに二酸化炭素を通じると沈殿が生じ，さらに二酸化炭素を通じると沈殿がすべて溶解した。この沈殿の生成と溶解で使われた二酸化炭素の量を，標準状態における体積〔L〕として，有効数字3桁で求めよ。ただし，水酸化カルシウムは二酸化炭素とすべて反応したものとする。また，水溶液に通じた二酸化炭素は水酸化カルシウムおよび生じた沈殿との反応にすべて使われたものとし，逆反応は考えないものとする。

(iv) 下線部(d)の化学反応式を記せ。

(v) 硫酸カルシウム二水和物 2.00 g を加熱したところ，100 ℃以上で質量が減少し始め，140 ℃で一定の質量になり，焼きセッコウが得られた。この過程で，硫酸カルシウム二水和物から失われた水(水蒸気)の質量〔g〕を，有効数字 3 桁で求めよ。ただし，硫酸カルシウム二水和物はすべて反応したものとし，逆反応は考えないものとする。

問 2　次の文章を読み，以下の(i)～(v)の問いに答えよ。

気体の溶解度は，溶媒 1 L に圧力 1.013×10^5 Pa で接している気体の溶けた量を，物質量〔mol/ 1 L 溶媒〕や標準状態での体積〔L/ 1 L 溶媒〕に換算して表される。ある温度 T〔K〕における水への二酸化炭素の溶解度は，標準状態での体積に換算して 0.90 L/ 1 L 水である。水への二酸化炭素の溶解度は，窒素や［ ア ］に比べると大きいが，アンモニアなどに比べると小さく，「一定温度において，液体に溶ける気体の量は，液体に接している気体の分圧に比例する」という，［ イ ］の法則が成り立つ。

モル分率 0.10 の二酸化炭素を含むヘリウムを，1.013×10^5 Pa，T〔K〕の条件で十分長い時間水に接触させたところ，(a)二酸化炭素が水に溶解して，式①で示される溶解平衡に達した。この水溶液中では，水に溶けた二酸化炭素の一部が炭酸となっていると考えられている。このとき，(b)水溶液中では水素イオンが増加して pH 5.0 を示した。この水素イオンの増加は，式①の平衡で生じた炭酸の電離（式②）によるものである。式①における炭酸の生成量と，式②における炭酸の電離量は，いずれも溶解平衡に達した二酸化炭素の水への溶解量に比べると無視できるほど小さい。また，式①が平衡状態にあるとき，(c)水溶液中の二酸化炭素と炭酸は一定の濃度比を保っている。

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \qquad ①$$

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \qquad ②$$

(i)　［ ア ］に当てはまる気体を，次の(あ)～(く)からすべて選び，記号で答えよ。

(あ)　酸素　　(い)　塩化水素　　(う)　一酸化炭素
(え)　二酸化硫黄　　(お)　メタン　　(か)　一酸化窒素
(き)　ホルムアルデヒド　　(く)　二酸化窒素

(ii)　［ イ ］に当てはまる最も適切な語句を記せ。

(iii) 下線部(a)に関連して，水溶液中の二酸化炭素のモル濃度〔mol/L〕を，有効数字2桁で求めよ。ただし，溶解による溶液の体積変化は無視できるものとする。

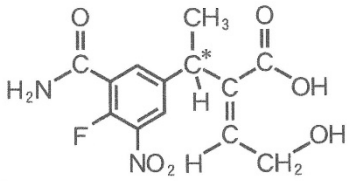
(iv) 下線部(b)に関連して，式②の電離定数 $K_a = 2.5 \times 10^{-4}$ mol/L をもちいて，水溶液中の炭酸のモル濃度〔mol/L〕を有効数字2桁で求めよ。ただし，2価の酸である炭酸は水溶液中で式②と式③の二段階で電離するが，式②で示される第一段階の電離の電離定数 K_a に比べて，式③で示される第二段階の電離の電離定数は非常に小さく，無視できるものとする。

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-} \qquad ③$$

(v) 下線部(c)に関連して，この水溶液中での炭酸と二酸化炭素のモル濃度の比 $[H_2CO_3]/[CO_2]$ を，有効数字2桁で求めよ。

〔Ⅲ〕 次の文章を読み，問１～問４の答えを解答欄に記入せよ。ただし，構造式および不斉炭素原子(C*)の表示を求められた場合は，例にならって記せ。鏡像異性体(光学異性体)が存在する場合，それらを区別して記す必要はない。

構造式の例：



ベンゼン C_6H_6 は，炭素原子６個が正六角形を形成し，炭素原子と水素原子はすべて同一平面上にある。この正六角形の炭素骨格をベンゼン環といい，その構造は図１(Ⅰ)と(Ⅱ)のように表されるが，本来の構造は(Ⅰ)と(Ⅱ)の二つの構造の中間的な状態であり，(a)６個の炭素原子間の結合距離はすべて等しい。

図１

ベンゼン環の構造は安定であるため，(b)付加反応のようなベンゼン環の構造が変わる反応は起こりにくい。一方，ベンゼン環に結合した水素原子が他の原子や原子団と置き換わる置換反応は起こりやすく，ベンゼン環の水素原子の一つが別の原子団で置換されたものを一置換体，ベンゼン環の水素原子の二つが別の原子団で置換されたものを二置換体，ベンゼン環の水素原子の三つが別の原子団で置換されたものを三置換体という。

ベンゼン環の６個の炭素原子上には，電子が均等に分布している。しかし，ベンゼン環に置換基が結合すると，その電子の分布に偏りを生じるため，オルト位，メタ位，パラ位で，置換反応の起こりやすさに差が生じる。このことを(c)置換基の配向性という。例えば，ベンゼン環に $-OH$，$-CH_3$，$-NH_2$ などの原子団が結合している場合，ベンゼン環のオルト位とパラ位で置換反応が起こりやすくなる。一方，ベンゼン環に $-NO_2$，$-COOH$，$-COOCH_3$ などの原子団が結合している場合，ベンゼン環のメタ位で置換反応が起こりやすくなる。

問 1　下線部(a)に関連して，ベンゼン，アセチレン，エタン，エチレンを，炭素原子間の結合距離の長いものから順に並べ，化合物名で記せ。

問 2　下線部(b)に関連して，シクロヘキセンに臭素を作用させた際に起こる反応を化学反応式で記せ。シクロヘキセンとその生成物は構造式で示すこと。

問 3　下線部(c)に関連して，以下の(i)～(iii)の問いに答えよ。ただし，置換基の大きさによる置換反応の起こりやすさへの影響は考えなくてよいものとする。

(i)　*o*-（オルト）ニトロフェノールを適当な条件でニトロ化することで得られる，三置換体の構造式をすべて記せ。

(ii)　*p*-（パラ）ニトロフェノールを適当な条件でニトロ化することで得られる，三置換体の構造式をすべて記せ。

(iii)　図 2 に示す三つの段階の反応を行い，トルエンから化合物 **C** を合成した。図 2 の［操作 1］と［操作 2］について最も適切な操作を，次ページの(あ)～(か)から一つ選び，それぞれ記号で答えよ。また，図 2 の化合物 **A** と化合物 **B** の構造式をそれぞれ記せ。

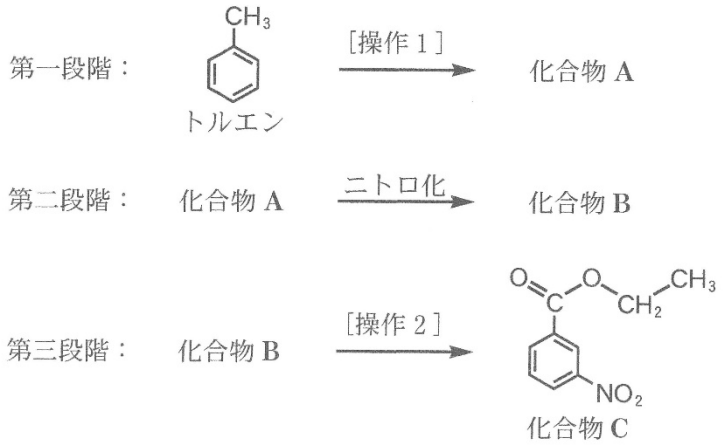


図 2

操作：

(あ)　白金を触媒として，水素と反応させる。

(い)　過マンガン酸カリウム水溶液を加えて加熱後，硫酸を加えて酸性にする。

(う)　無水酢酸と反応させる。

(え)　エタノールと少量の濃硫酸を加えて加熱する。

(お)　高温高圧のもとで二酸化炭素と反応させる。

(か)　スズと濃塩酸を加えて加熱後，塩基を加える。

問 4　分子式 $C_8H_{10}O$ で表される芳香族化合物の構造異性体について，以下の(i)～(iv)の問いに答えよ。

(i)　一置換体のうち，ナトリウムと反応しない構造異性体の構造式をすべて記せ。

(ii)　二置換体のうち，塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えても呈色しない構造異性体はいくつ存在するか。数字で答えよ。

(iii)　三置換体の構造式をすべて記せ。

(iv)　不斉炭素原子をもつ構造異性体の構造式をすべて書き，不斉炭素原子に＊印を記せ。

このページは白紙です。

このページは白紙です。