

令和4年度
広島大学一般選抜 後期日程
理学部 化学科

(理科)

令和4年3月12日
自 9時00分
至 11時30分

答案作成上の注意

1. 試験開始の合図があるまでは、この問題冊子の中を見てはいけません。
2. この問題冊子の総ページは、13ページです。
3. 解答用紙は4枚、下書き用紙は1枚です。解答は、すべて対応する番号の解答用紙の所定の解答欄（表面）に記入しなさい。
4. 受験番号は、すべての解答用紙と下書き用紙の所定の場所に、必ず記入しなさい。
5. 配付した解答用紙は、持ち出してはいけません。
6. 試験終了後、問題冊子および下書き用紙は持ち帰りなさい。
7. 計算に必要な場合には、次の値を用いること。
原子量
H:1.00 C:12.0 O:16.0 Na:23.0 S:32.0 Cl:35.5 Pb:207
8. 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。
9. 字数制限のある設問については、句読点を含めた字数で答えること。

このページは白紙です。

このページは白紙です。

〔 I 〕 次の文章を読み、問 1～問 6 の答えを解答欄に記入せよ。

酸と塩基の中和反応において、酸から生じた イオンと塩基から生じた イオンが結合した化合物を塩という。塩は、化学式の中に酸の が残っている酸性塩、塩基の が残っている塩基性塩、 も も残っていない正塩に分類される。ただし、(a)これらの名称は、その塩を水に溶かした水溶液が示す酸性・塩基性とは必ずしも一致しない。

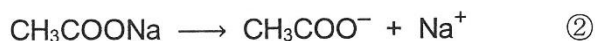
弱酸とその塩の混合水溶液、または弱塩基とその塩の混合水溶液は、少量の酸または塩基を加えても、水溶液の pH がほぼ一定に保たれる。このようなはたらきを緩衝作用といい、緩衝作用のある水溶液を緩衝液という。ここでは、酢酸と酢酸ナトリウムの混合水溶液について考える。

弱酸である酢酸を水に溶かすと、式①の電離平衡がなりたつ。



酢酸の電離定数を K_a 、電離前の酢酸の初濃度を c [mol/L]、酢酸の電離度を α とすると、 c と α を用いて、 $K_a =$ と表される。ここで、酢酸の電離度が 1 に比べて十分に小さい場合、 $1 - \alpha \approx 1$ と近似すると、 K_a と c を用いて、 $\alpha =$ と表される。

一方、弱酸の塩である酢酸ナトリウムを水に溶かすと、式②のように完全に電離する。



酢酸水溶液に、酢酸ナトリウムの電離によって生じた CH_3COO^- が加えられると、式①の平衡は左へ移動する。したがって、(b)酢酸と酢酸ナトリウムの混合水溶液中では、酢酸はほとんど電離せず、 $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ は加えた酢酸の濃度にほぼ等しいとみなせる。 また、 $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ は加えた酢酸ナトリウムの濃度にほぼ等しいとみなせる。 これらの近似を用いて、緩衝液の pH を計算することができる。

問 1 と に当てはまる最も適切な語をそれぞれ記せ。

問 2 と に当てはまる最も適切な原子もしくは原子団を、それぞれ元素記号あるいは化学式で記せ。

問 3 下線部(a)に関して、以下の問い (i) と (ii) に答えよ。

(i) 水溶液が酸性を示す正塩を、後の (あ) ~ (く) からすべて選び、記号で答えよ。該当するものがない場合は「なし」と答えよ。

(ii) 水溶液が塩基性を示す酸性塩を、次の (あ) ~ (く) からすべて選び、記号で答えよ。該当するものがない場合は「なし」と答えよ。

(あ) NaCl (い) NaHCO₃ (う) MgCl(OH) (え) Na₂CO₃
(お) CH₃COONa (か) NH₄Cl (き) NaHSO₄ (く) (NH₄)₂SO₄

問 4 と に当てはまる最も適切な式をそれぞれ記せ。

問 5 0.30 mol/L の酢酸水溶液について、酢酸の電離度を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、酢酸の電離定数 K_a を 2.7×10^{-5} mol/L とする。また、必要であれば、 $\sqrt{2} = 1.41$ 、 $\sqrt{5} = 2.24$ を用いよ。

問 6 下線部(b)に関して、0.30 mol/L の酢酸水溶液 0.50 L と 0.15 mol/L の酢酸ナトリウム水溶液 0.50 L を混合して緩衝液を 1.00 L をつくった場合を考える。この緩衝液の pH を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、酢酸の電離定数 K_a を 2.7×10^{-5} mol/L とする。また、必要であれば、 $\log_{10}2 = 0.30$ 、 $\log_{10}3 = 0.48$ を用いよ。計算過程も記せ。

〔Ⅱ〕 次の問 1～問 4 の答えを解答欄に記入せよ。

問 1 純物質に関する以下の問い (i) と (ii) に答えよ。

(i) 一定の圧力のもとで、ある純物質に時間あたり一定量の熱を加え続けたところ、固体から液体、さらに気体へと変化した。このときに予想される温度と加熱時間の関係を図示せよ。ただし、比熱容量は固体が最も大きく、液体、気体の順に小さくなるものとし、蒸発熱は融解熱より大きいものとする。

(ii) 次の①～④のうち、正しいものをすべて選び記号を記せ。

- ① 臨界温度よりも高い温度では気体を凝縮することはできない。
- ② 一般に、共有結合の結晶の方が分子結晶よりも融点が低い。
- ③ 液体の沸点は、外圧が高くなると低下する。
- ④ 三重点ではその物質の気体、液体、固体が平衡状態で共存する。

問 2 液体 1 mol 当たりの蒸発熱 H [kJ/mol] と、その液体の沸点 T_b [K] の間には、経験的に次の関係が成り立つことが知られている (トルートンの規則)。

$$\frac{H}{T_b} = 85 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$$

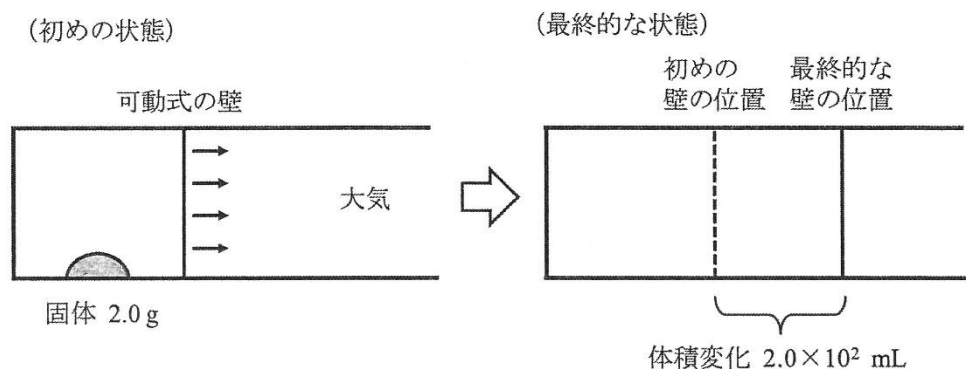
下の表に示す五つの物質について H/T_b の値がトルートンの規則から大きくずれる物質の名称をすべて記し、それらに共通する特徴を答えよ。

	T_b [K]	H [kJ/mol]
四塩化炭素	350	30
プロパン	231	19
水	373	41
トルエン	384	34
エタノール	352	39

問3 溶液の凝固点が純溶媒の凝固点よりも低くなる現象を凝固点降下という。以下の問い (i) ~ (iii) に答えよ。ただし、すべての操作は $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ の大気圧のもとで行われ、水の凝固点を 0.00°C 、水のモル凝固点降下を $1.85 \text{ K}\cdot\text{kg/mol}$ とする。

- (i) 水 0.10 kg にグルコース ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) を溶かしたところ、この水溶液の凝固点は -0.30°C であった。溶解させたグルコースの質量 $[\text{g}]$ を、有効数字2桁で答えよ。
- (ii) 水 0.10 kg に NaCl を溶かしたところ、この水溶液の凝固点は -0.30°C であった。溶解させた NaCl の質量 $[\text{g}]$ を、有効数字2桁で答えよ。ただし、 NaCl は水溶液中で完全に電離するものとする。
- (iii) 不揮発性の溶質 A をある純溶媒に溶かしたところ、そのうち60%が二量体を形成した。純溶媒の凝固点を $T_f(0) [\text{K}]$ 、この溶液の凝固点を $T_f(s) [\text{K}]$ とするとき、 $T_f(0) - T_f(s) [\text{K}]$ を、溶質 A の質量モル濃度 $m [\text{mol/kg}]$ と、純溶媒のモル凝固点降下 $K_f [\text{K}\cdot\text{kg/mol}]$ を用いて表せ。

問4 下図のように、ある物質の固体 2.0 g を可動式の壁をもつ容器に密閉したところ、固体が完全に昇華して壁内の体積が $2.0 \times 10^2 \text{ mL}$ 増加した。温度を 27.0°C 、大気圧を $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ として、この物質のモル質量 $[\text{g/mol}]$ を有効数字2桁で求めよ。ただし、気体は理想気体であるとし、固体の体積変化は無視する。また、可動式の壁に重さはなく、なめらかに動くものとする。気体定数は $8.31 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ とする。計算過程も記せ。



図

〔Ⅲ〕 次の文章を読み、問 1～問 8 の答えを解答欄に記入せよ。必要であれば、ファラデー定数を $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ として計算に用いよ。

希硫酸に鉛 (Pb) の電極と酸化鉛 (IV) (PbO_2) の電極を浸してできる電池を、鉛蓄電池という。電球を導線で両極に接続して一定時間光らせたところ、 PbO_2 電極に硫酸鉛 (II) の固体が析出し、^(a)質量が 2.40 g 増加していた。そのあと電球をはずし、外部電源の 極を Pb 電極に、 極を PbO_2 電極につなぎ、流れる電流を 2.50 A に保って を行うと、^(b)硫酸鉛 (II) の固体は徐々に溶解して電極から消失した。

鉛蓄電池では、質量パーセント濃度 30 % 程度の希硫酸が使われる。質量パーセント濃度 95 % 程度以上の高濃度の硫酸は濃硫酸とよばれ、用途に応じて希硫酸と使い分けられる。濃硫酸と希硫酸と同じように、塩酸と硝酸も濃度によって異なる名称が使われ、^(c)それぞれ異なる化学的性質をもつ。

問1 文章中の と に当てはまる最も適切な語をそれぞれ記せ。

問2 文章中の に当てはまる最も適切な語を次の①～⑦から選び、番号を記せ。

- ① 水和 ② 充電 ③ 放電 ④ 中和
⑤ 発電 ⑥ 精錬 ⑦ 分極

問3 電球が光っているときに Pb 電極で起こる反応と PbO_2 電極で起こる反応を、それぞれ電子 (e^-) を含むイオン反応式で記せ。

問4 PbO_2 電極に下線部 (a) で示す質量の変化があったとき、Pb 電極の質量の変化が増加であれば「+」、減少であれば「-」の符号を記せ。また、Pb 電極の質量の変化 [g] を有効数字2桁で求めよ。計算過程も記せ。

問5 下線部 (b) に関して、析出した固体が完全に消失するのにかかる時間 [秒] を、有効数字2桁で求めよ。ただし、析出した固体は電極からはがれることはなく、電極反応によってのみ増減するものとする。計算過程も記せ。

問6 下線部(c)に関して、次の(あ)～(お)の記述に対して、硫酸に当てはまる記述には「硫」を、塩酸に当てはまる記述には「塩」を、硝酸に当てはまる記述には「硝」を記せ。

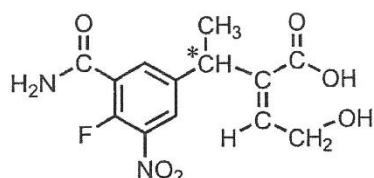
- (あ) 工業的には接触法によりつくられる。
- (い) 工業的にはオストワルト法によりつくられる。
- (う) 高濃度の溶液は不揮発性で粘度が大きい。
- (え) 濃度によらず強い酸化力をもつ。
- (お) 濃度によらず酸化力は弱い。

問7 濃硫酸はヒドロキシ基をもつ有機化合物に対して脱水作用を示す。スクロース($C_{12}H_{22}O_{11}$)が、濃硫酸によって完全に脱水されるとき化学反応式を記せ。

問8 硫酸は分子中に酸素を含むオキソ酸である。同一元素のオキソ酸は、中心原子の酸化数の大きさと酸の強さに、ある傾向を示すことが知られている。たとえば、過塩素酸($HClO_4$)は、塩素酸($HClO_3$)より強い酸性を示す。この塩素のオキソ酸の傾向をもとに、亜硫酸(H_2SO_3)と硫酸の中の硫黄原子の酸化数をそれぞれ記し、亜硫酸と硫酸とを比べて、より強い酸である方の物質名を記せ。

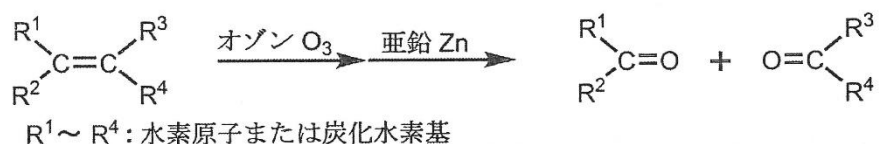
〔IV〕 次の問 1 と問 2 の答えを解答欄に記入せよ。ただし、構造式および不斉炭素原子 (C*) の表示を解答する場合は、例にならって記せ。鏡像異性体 (光学異性体) が存在する場合、それらを区別して記す必要はない。

構造式の例：



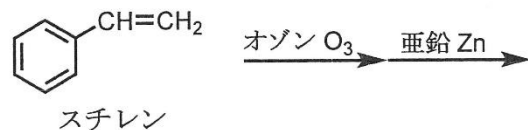
問 1 次の文章を読み、以下の問い (i) ~ (iv) に答えよ。

下図のように、アルケンを低温でオゾンと反応させたあとに、亜鉛などの還元剤で処理すると、二重結合が開裂して、カルボニル化合物が得られる (オゾン分解)。

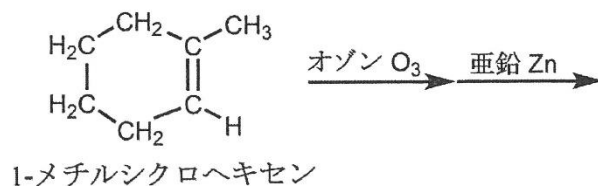


図

- (i) 1 mol のアルケン X をオゾン分解すると、アセトン 2 mol のみが得られた。アルケン X の構造式を記せ。
- (ii) 1 mol のアルケン Y をオゾン分解すると、アセトン 1 mol とアセトアルデヒド 1 mol が得られた。アルケン Y の構造式を記せ。
- (iii) スチレンのオゾン分解で得られるカルボニル化合物の構造式を記せ。



- (iv) 1-メチルシクロヘキセンのオゾン分解で得られるカルボニル化合物の構造式を記せ。



問 2 次の (1) ~ (7) の文章を読み、以下の問い(i)~(iv)に答えよ。

- (1) 化合物 **A** は炭素、水素、酸素からなる分子量 116 のエステルで、不斉炭素原子を一つもつ。
- (2) 化合物 **A** 17.4 mg を乾燥した酸素中で完全燃焼させた。発生した燃焼ガスを、塩化カルシウム管、ソーダ石灰管の順に通過させたところ、塩化カルシウム管の質量が 16.2 mg、ソーダ石灰管の質量が 39.6 mg 増加した。
- (3) 化合物 **A** を完全に加水分解したところ、化合物 **B** と化合物 **C** が得られた。化合物 **B** は不斉炭素原子を一つもつ。
- (4) 化合物 **C** をおだやかに酸化したところ、化合物 **D** が生じ、さらに酸化すると、最終的に化合物 **E** が得られた。化合物 **D** と化合物 **E** それぞれを、アンモニア性硝酸銀水溶液と反応させると、銀が析出した。
- (5) 化合物 **F** は化合物 **A** の構造異性体であり、エステル結合をもつが、不斉炭素原子をもたない。
- (6) 化合物 **F** を完全に加水分解したところ、化合物 **G** と化合物 **H** が得られた。
- (7) 化合物 **H** をおだやかに酸化したところ、化合物 **I** が生じ、さらに酸化すると、最終的に化合物 **G** が得られた。
 - (i) 下線部において、燃焼ガスを最初に塩化カルシウム管、次にソーダ石灰管の順に通過させなくてはならない理由を簡潔に説明せよ。
 - (ii) 化合物 **A** の分子式を記せ。
 - (iii) 化合物 **A** ~ **I** の構造式を記せ。また、化合物 **A** と化合物 **B** については、不斉炭素原子に*印を記せ。
 - (iv) 化合物 **H** の構造異性体の構造式をすべて記せ。

このページは白紙です。

このページは白紙です。