

化学基礎・化学 (4 問)

注 意 事 項

- 1 計算に必要な場合には、次の原子量をもちいよ。

H : 1.00 C : 12.0 N : 14.0 O : 16.0

F : 19.0 Ne : 20.2 Al : 27.0 Cl : 35.5

Ar : 40.0

- 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。

〔 I 〕 次の問 1 と問 2 の答えを解答欄に記入せよ。

問 1 次の文章を読み、以下の(i)~(iv)の問いに答えよ。

1 種類の元素のみからなる純物質は単体とよばれ、自然界にも多く存在する。単体の中には、同じ元素からなるが、異なる性質をもつ物質があり、互いに とよばれる。

の例として、16 族元素には と があり、いずれも常温常圧で気体である。これらの気体は、色や臭い、酸化力などに違いがあり、 は淡青色で特異な臭気をもち強い酸化作用を示すが、 は無色・無臭である。固体の例として、14 族元素にはフラーレンとダイヤモンドがあり、これらの固体は異なる分類の結晶をつくる。フラーレンの結晶は、分子どうしが分子間力^(a)によって配列した分子結晶に分類される。一方、ダイヤモンドの結晶は、原子どうしが三次元的に結びついた の結晶に分類される。

同じ 14 族元素のケイ素の化合物である二酸化ケイ素の結晶は、 で結びついた物質であり、非常に硬く融点が高い。二酸化ケイ素は水に溶けにくい安定な物質であるが、酸性酸化物であるため、塩基と加熱すると塩を生じる。この塩に水を加えて加熱すると、 とよばれる粘性の大きな液体となる。これに塩酸を加えると、弱酸の が得られる。この過程においては、反応の進行とともに通常^(c)の分子やイオンよりも大きな粒子が形成される。 を加熱・脱水することで、最終的には多孔質の固体が得られる。

- (i) ～ にあてはまる最も適切な語句または物質名を記せ。
- (ii) 下線部(a)について、分子間力は固体だけでなく、液体や気体の状態でもはたらき、物質の性質に深く関わっている。Ar, CH₄, F₂, HCl, Ne について、これらの中で沸点が最も高い物質を答えよ。
- (iii) 下線部(b)について、二酸化ケイ素と水酸化ナトリウムの反応を化学反応式で記せ。
- (iv) 下線部(c)に関連した次の文章中の ～ にあてはまる最も適切な語句を記せ。

直径が $10^{-9} \sim 10^{-7}$ m 程度の粒子が、ほかの物質に均一に分散している状態を といい、特に液体中に分散しているとき、 溶液という。これらの中には、加熱あるいは冷却されると流動性を失って固まるものがある。流動性のある状態を , 流動性を失った状態を という。 を乾燥させた固体を という。

問 2 次の文章を読み、以下の(i)と(ii)の問いに答えよ。必要に応じて次の数値をもちいよ。ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$

アルミニウムの単体は軽量で加工性がよく、熱や電気の伝導性にも優れる。空気中では、表面に形成される薄くて緻密な酸化被膜によって内部の酸化が妨げられるために、耐食性が高い金属素材として利用できる。この被膜を人工的に厚くして耐食性をさらに高めたものを **サ** という。アルミニウムに少量の銅、マグネシウム、マンガンなどを加えた合金は **シ** といい、高い強度をもつことから航空機の機体などにもちいられる。

アルミニウムの製錬には、**ス** とよばれる鉱石がもちいられる。ここから精製した **セ** とよばれる純粋な酸化アルミニウムを氷晶石とともに高温^(d)で溶かし、電気分解することによって単体が得られる。

(i) **サ** ~ **セ** にあてはまる最も適切な語句を、次の(あ)~(せ)からそれぞれ一つ選び、記号で答えよ。

- | | | |
|------------|------------|------------|
| (あ) ステンレス鋼 | (い) コークス | (う) ブロンズ |
| (え) アルミナ | (お) グラファイト | (か) カーバイド |
| (き) アルマイト | (く) トタン | (け) プリキ |
| (こ) ジュラルミン | (さ) エボナイト | (し) ポーキサイト |
| (す) ベークライト | (せ) 真ちゅう | |

(ii) 下線部(d)に関して、次の文章を読み、以下の(1)~(3)の問いに答えよ。

十分な量の酸化アルミニウムを満たした電解炉に、炭素電極(陽極・陰極)をもちいて 2.00×10^5 A の電流を 3 時間 13 分流した。陰極からはアルミニウムの単体が析出し、陽極からは CO と CO₂ の混合気体が常に一定の組成比で発生した。発生した気体の 500 mL を捕集し、これに 500 mL の O₂ を加えて完全燃焼させたところ、燃焼後の気体の体積は 800 mL であった。

もちいた電気エネルギーのすべてが酸化アルミニウムの電気分解に消費され、この電気分解以外の副反応は無視できるものとする。また、反応に関わるすべての気体は理想気体とみなし、体積は同じ温度、圧力下で測定したものとする。

- (1) 陰極で析出したアルミニウムの質量[kg]を有効数字 3 桁で記せ。
- (2) 陽極で発生した混合気体中の CO のモル分率を有効数字 3 桁で記せ。
- (3) 電気分解により減少した陽極(炭素)の質量[kg]を有効数字 3 桁で記せ。

〔Ⅱ〕 次の問1と問2の答えを解答欄に記入せよ。

問1 次の文章を読み、以下の(i)~(v)の問いに答えよ。

ダイヤモンドと黒鉛は、どちらも炭素原子だけから構成されているが、原子の配列が異なる。ここでは、単位格子の構造から、それぞれの結晶の密度の違いを考える。以下では、炭素のモル質量を M [g/mol]、アボガドロ定数を N_A [/mol] とする。

ダイヤモンドでは、図1左に模式的に示すように、炭素原子が正四面体形の立体的な構造をつくる。図1右には単位格子を抜き出して示す。単位格子には、面心立方格子における原子位置、およびそのすき間の一部(一つの単位格子あたり4箇所)に炭素原子が配列されている。この単位格子(立方体)の一辺の長さを l [cm]、隣接する炭素原子間の距離(原子を球としたときの中心間の距離)を a [cm] とする。

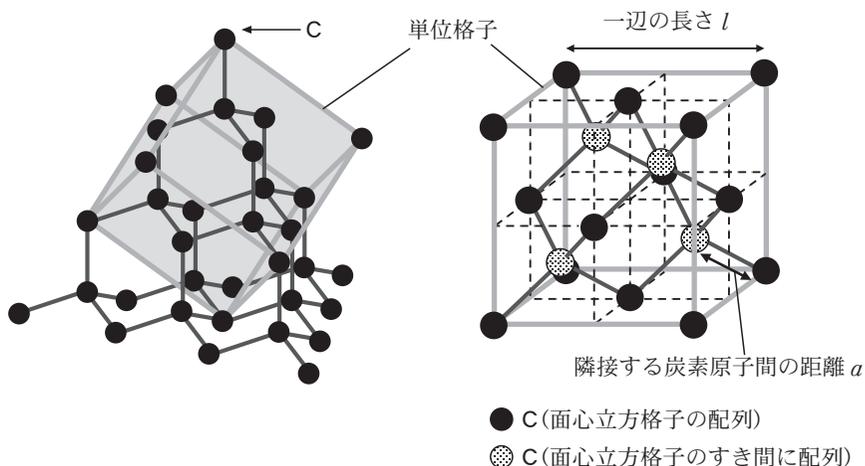


図1 ダイヤモンドにおける炭素原子の配列と単位格子

- (i) ダイヤモンドの単位格子に含まれる炭素原子の個数を記せ。
- (ii) ダイヤモンドの結晶の密度 d_D [g/cm³] を l , M , N_A を使った式で記せ。
- (iii) ダイヤモンドの結晶の密度 d_D [g/cm³] を a , M , N_A を使った式で記せ。

黒鉛は、図2左に模式的に示すように、炭素原子がつくる正六角形の網目でできた層が重なった構造をしている。図2右には単位格子を抜き出して示しており、層内の隣接する炭素原子間の距離を b [cm]、層どうしの間隔を c [cm] とする。

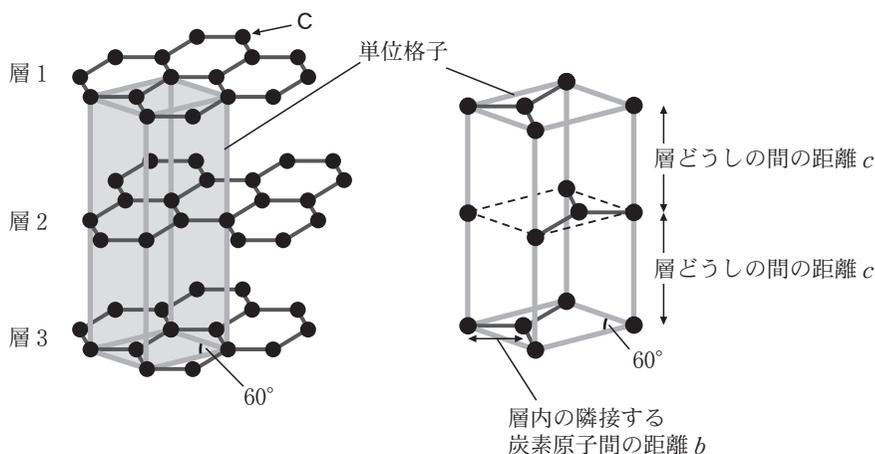


図2 黒鉛における炭素原子の配列と単位格子

(iv) 黒鉛の単位格子に含まれる炭素原子の個数を記せ。

(v) 黒鉛の結晶の密度 d_G [g/cm³] を b , c , M , N_A を使った式で記せ。

問 2 次の文章を読み、以下の(i)と(ii)の問いに答えよ。

強酸や強塩基は、水溶液中でほぼ完全に電離している。一方、弱酸や弱塩基は水溶液中で一部しか電離しておらず、電離して生じたイオンと電離していない分子が共存して平衡状態にある。これを電離平衡の状態という。

電離平衡における平衡定数を電離定数といい、一定温度では一定の値になる。純粋な水も、弱酸や弱塩基と同様に水分子の一部が電離して、式①の電離平衡に達している。このときの電離定数 K は、式②で表される。



$$K = [\text{H}^+][\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}] \quad \text{②}$$

水に酸を溶かすと、水溶液中の $[\text{H}^+]$ は なる。このとき、式①に示す水の電離平衡が に移動して、 $[\text{OH}^-]$ は なる。一方、水に塩基を溶かすと $[\text{OH}^-]$ は なるが、水の電離平衡が に移動して、 $[\text{H}^+]$ は なる。

水分子は、ごく一部だけが電離するので、 $[\text{H}_2\text{O}]$ は一定とみなすことができ、一定温度では $K[\text{H}_2\text{O}]$ も一定となる。これを K_w とすると、式③が得られる。

$$K_w = K[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad \text{③}$$

したがって、 $[\text{H}^+]$ と $[\text{OH}^-]$ の積は一定の値となる。この K_w を水のイオン積という。25℃の純粋な水では、 $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-7} [\text{mol/L}]$ であり、 K_w は式④の値となる。

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14} [\text{mol}^2/\text{L}^2] \quad \text{④}$$

塩化水素の水溶液(塩酸)中では、式①に示した水の電離による水素イオン H^+ と、式⑤に示す塩化水素 HCl の電離による水素イオン H^+ が生じている。



このため、塩酸中の水素イオンの濃度 $[H^+]$ は、式⑥のように、水の電離で生じる水素イオンの濃度 $[H^+]_{\text{水}}$ と、HCl の電離で生じる水素イオンの濃度 $[H^+]_{\text{HCl}}$ の合計となる。

$$[H^+] = [H^+]_{\text{水}} + [H^+]_{\text{HCl}} \quad \text{⑥}$$

塩酸の濃度がある程度大きいときは $[H^+]_{\text{HCl}}$ が大きく、 $[H^+]_{\text{水}}$ を無視できる。一般に塩酸の濃度が 10^{-5} mol/L より大きければ、 $[H^+]_{\text{HCl}}$ をそのまま $[H^+]$ の値とみなしてよい。しかし、塩酸の濃度が 10^{-6} mol/L より小さくなると $[H^+]_{\text{HCl}}$ が小さいため、 $[H^+]_{\text{水}}$ が無視できなくなる。

(i) ア カ にあてはまる正しい言葉を選び、解答欄の適切な方を○で囲め。

ア (大きく / 小さく) イ (左向き / 右向き) ウ (大きく / 小さく)
エ (大きく / 小さく) オ (左向き / 右向き) カ (大きく / 小さく)

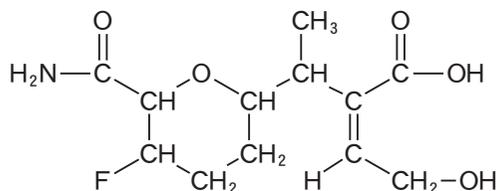
(ii) 以下の(1)~(3)の水溶液の、25℃における水素イオン濃度 $[H^+]$ [mol/L]を、それぞれ有効数字2桁で記せ。ただし、水溶液中のHClは完全に電離しているものとする。必要に応じて次の数値をもちいよ。 $\sqrt{5} = 2.24$

- (1) pH 2.00 の塩酸
- (2) (1)を100倍に希釈した水溶液
- (3) (2)をさらに1000倍に希釈した水溶液

〔Ⅲ〕 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、それらを区別する必要はない。

構造式の例：



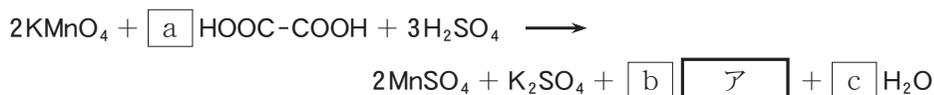
問 1 化合物 A は炭素，水素，酸素からなる化合物である。化合物 A ～ H に関する以下の(1)～(7)の文章を読み，以下の(i)～(iv)の問いに答えよ。

- (1) 元素分析の結果，化合物 A に含まれる各元素の質量の割合は，炭素が 60.00 %，水素が 13.33 %，残りは酸素であった。
- (2) 化合物 A に金属ナトリウムを加えると，水素ガスが発生した。
- (3) 化合物 A を 170 °C に加熱した濃硫酸に加えると，常温常圧で気体である化合物 B が，もちいた化合物 A と等しい物質質量生じた。
- (4) 化合物 B は臭素とただちに反応して化合物 C が生成した。
- (5) 化合物 A を穏やかに酸化すると，銀鏡反応を示す化合物 D が得られた。化合物 D をさらに酸化すると，酸性化合物 E が生成した。
- (6) 化合物 A の異性体である化合物 F は金属ナトリウムと反応しなかった。
- (7) 化合物 A の異性体である化合物 G を水酸化ナトリウム水溶液中でヨウ素と反応させると，特有の臭気をもつ黄色の化合物 H の沈殿が生じた。

- (i) 化合物 **A** の分子式を求めよ。
- (ii) 化合物 **A** ～ **H** の構造式を記せ。
- (iii) 化合物 **A** ～ **H** のうち、不斉炭素原子を含むものをすべて選び、**A** ～ **H** の記号で答えよ。該当する化合物がない場合は「なし」と記せ。
- (iv) 化合物 **A** ～ **H** のうち、炭酸水素ナトリウムと反応して二酸化炭素を発生させるものをすべて選び、**A** ～ **H** の記号で答えよ。該当する化合物がない場合は「なし」と記せ。

問 2 カルボン酸の反応に関して、以下の(i)と(ii)の問いに答えよ。

- (i) 硫酸酸性下での過マンガン酸カリウムとシュウ酸との反応は次の化学反応式で表される。以下の(1)と(2)の問いに答えよ。



- (1) $\boxed{\text{ア}}$ にあてはまる化学式を記せ。
- (2) $\boxed{\text{a}}$ ~ $\boxed{\text{c}}$ にあてはまる係数を記せ。
- (ii) 示性式 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ のジカルボン酸を適当な試薬で還元した。以下の(1)~(3)の問いに答えよ。

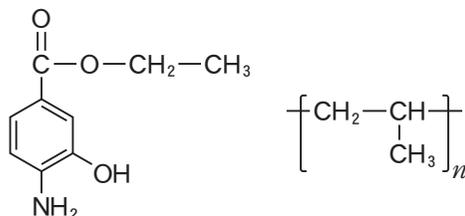
- (1) 十分な量の試薬をもちいて、十分な時間反応させると、分子式 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ で表される化合物のみが得られた。この化合物の構造式を記せ。
- (2) 反応時間を短くして反応を途中で停止させると、ジカルボン酸以外に5種類の鎖式化合物が得られた。このうち、フェーリング液を加えて加熱すると赤色沈殿を生じる化合物の数を数字で記せ。
- (3) (2)の5種類の鎖式化合物には、分子内脱水縮合により安定な環式飽和化合物を与えるものが含まれる。この分子内脱水縮合により生じるすべての環式飽和化合物の構造式を記せ。

このページは白紙です。

〔IV〕 次の問1と問2の答えを解答欄に記入せよ。

問1 次の文章を読み、以下の(i)と(ii)の問いに答えよ。ただし、構造式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、それらを区別する必要はない。

構造式の例：



合成高分子化合物を主成分とし、さまざまな形に成形できる材料を合成樹脂といい、主に石油や天然ガスからつくられる。合成樹脂のうち、加熱するとやわらかくなり、冷却すると再び硬くなるものを 性樹脂という。一方、加熱すると硬くなり、一度硬くなると再度加熱してもやわらかくならないものを 性樹脂という。^(a)ポリスチレンは 性樹脂であり、CDの透明ケースや梱包緩衝材などに利用される。^(b)ポリメタクリル酸メチルも 性樹脂であり、水槽や航空機の窓などに利用される。一方、^(c)フェノール樹脂は 性樹脂であり、加熱調理器具の持ち手や電子配線基板などに利用される。フェノール樹脂は、フェノールと から合成される。^(d)アミノ樹脂も 性樹脂である。アミノ樹脂のひとつである尿素樹脂は、尿素と から合成され、コンセントや衣服のボタンなどに利用される。

高分子化合物のうち、自然環境中で微生物などにより分解されるものを 性高分子という。ポリ乳酸は 性の合成樹脂であり、食器類やゴミ袋などに利用される。ポリ乳酸は、2分子の乳酸(CH₃CH(OH)COOH)が脱水縮合した形の環状の ^(e)ラクチドを開環重合させて合成される。

(i)

ア

 ~

エ

 にあてはまる最も適切な語句または物質名を記せ。

(ii) 下線部(a)~(e)について、以下の(1)~(3)の問いに答えよ。

(1) (a), (b)および(e)の構造式を記せ。

(2) (a)について、平均分子量が 2.6×10^6 のポリスチレンの平均重合度を有効数字2桁で記せ。

(3) (a)~(d)のうち、付加縮合で得られる高分子をすべて選び、(a)~(d)の記号で答えよ。該当する高分子がない場合は、「なし」と記せ。

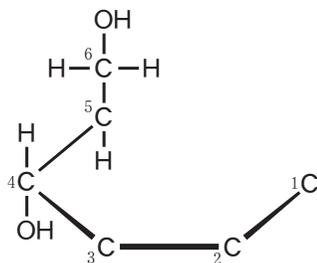
問 2 次の文章を読み、以下の(i)~(iv)の問いに答えよ。

グルコースは、水溶液中で 2 種類の環状構造(α -グルコースおよび β -グルコース)と 1 種類の鎖状構造として存在し、これら 3 種類の異性体が平衡状態にある。

デンブunやセルロースは、いずれも多数のグルコースが重合した多糖である。

(g) 料理に使われる片栗粉はデンブunを多く含む粉末であり、中華あんのとろみづけなどにもちいられるが、食べている間にあんのとろみが失われることがある。この理由として、箸やスプーンなどに付着した唾液や、会話などの際に飛散した唾液の成分があんに作用することがあげられる。このとき、唾液に含まれる酵素のアミラーゼ(α -アミラーゼ)がデンブunを加水分解して、デンブunよりも分子量の小さい多糖である オ を経て、二糖である カ が生じていると考えられる。

(i) 下図はグルコースの構造式の一部を示したものである。元素記号と結合を表す線を補って、下線部(f)の状態のグルコースの構造式を完成させよ(解答欄にある同じ図に記せ)。なお、図中の数字はグルコースの炭素の番号を示す。また、図の構造は、分子を手前上方から見て立体的に書いたもので、図中の太い線は手前側にある結合を表している。



(ii) 下線部(g)の多糖中のグルコース間の結合として、以下の(あ)～(う)の3種類がある。デンプンとセルロースではそれぞれの結合が最も多いかを、(あ)～(う)の記号で答えよ。

(あ) α -グルコース分子のC1原子のヒドロキシ基が、別のグルコース分子のC4原子のヒドロキシ基と脱水縮合することで生じる結合

(い) α -グルコース分子のC1原子のヒドロキシ基が、別のグルコース分子のC6原子のヒドロキシ基と脱水縮合することで生じる結合

(う) β -グルコース分子のC1原子のヒドロキシ基が、別のグルコース分子のC4原子のヒドロキシ基と脱水縮合することで生じる結合

(iii) と にあてはまる最も適切な物質名を記せ。また、 の性質として、以下の(あ)と(い)の説明が正しければ○を、正しくなければ×を解答欄に記せ。

(あ) 水溶液が還元性を示す。

(い) ヨウ素デンプン反応によって呈色する。

(iv) 100 g の片栗粉に適当な酸を加えて加熱したところ、デンプンは完全に加水分解され、90 g のグルコースが生じた。この片栗粉 100 g 中に含まれるデンプンの質量[g]を有効数字2桁で記せ。なお、デンプンの分子量は十分大きいものとする。また、片栗粉中のデンプン以外の成分からはグルコースは生じないものとする。

このページは白紙です。