

化 学

解答はすべて各問題の指示にしたがって解答用紙の該当欄に記入せよ。必要があれば次の数値を用いよ。

原子量 : H = 1.0, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0

気体定数 : $8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

$\log_{10} 2.0 = 0.30$, $\log_{10} 3.0 = 0.48$, $\log_{10} 7.0 = 0.85$

0 °C の絶対温度 : 273 K

1

I, IIに答えよ。

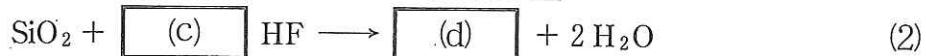
I 炭素とケイ素に関する次の文章を読み、問1～問4に答えよ。

炭素 C の酸化物である二酸化炭素 CO₂ は、C と酸素 O からおのおの 2 個の価電子を出し合い、それを共有することで、それぞれ K 裂に (ア) 個、L 裂に (イ) 個の安定な電子配置になる。共有される価電子が 2 個で 1 つの結合になるから、炭素とその両側の 2 つの酸素との結合には、それぞれ (ウ) 個の電子が使われている。また、酸素の L 裂には結合に関与しない (エ) 個の電子が存在する。

ケイ素 Si の酸化物である二酸化ケイ素 SiO₂ は、Si 原子の周囲を (オ) 個の O 原子が取り囲み、Si 原子と O 原子が交互に結びついた三次元網目構造である。SiO₂ は、水酸化ナトリウムとともに加熱すると融解し、ケイ酸ナトリウムになる。一方、SiO₂ はフッ化水素 HF の水溶液にヘキサフルオロケイ酸として溶解することが知られている。また、ケイ酸ナトリウムに水を加えて加熱すると、粘性の大きな (カ) とよばれる透明な液体になり、それに塩酸を加え、熱して脱水すると乾燥剤に使われるシリカゲルが得られる。

問 1 (ア) ~ (カ) にあてはまる適切な語句または数字を答えよ。

問 2 下線(i), (ii)の反応は、それぞれ、以下の反応式(1), (2)のように示される。 (a) ~ (d) に入る係数あるいは化学式を答えよ。



問 3 酸化物は、その種類によって、酸、塩基との反応性に違いがある。以下に示す酸化物の中から、両性酸化物をすべて選び、記号で答えよ。

(A) CO₂

(B) Al₂O₃

(C) Na₂O

(D) MgO

(E) SO₂

(F) ZnO

問 4 乾燥剤のはたらきをするシリカゲルを使った以下の実験について、

(1) , (2) に入る適切な数字を有効数字 2 桁で答えよ。ただし

し、 27°C での水の飽和蒸気圧を $3.60 \times 10^3 \text{ Pa}$ とする。また、連結パイプ、シリカゲル、水滴の体積は無視できるものとする。

温度を 27°C に保った部屋の中に、図 1 に示すパイプで連結された A, B の 2 つの容器を、中央の栓が閉められた状態で設置した。左右の容器の容積は、ともに 500 L である。容器 A にはシリカゲルが入れてあり、容器 A の内部の気体には水分が全く含まれていない。一方、容器 B の内部は水蒸気が飽和した状態であり、 1.415 g の水滴が容器の内壁に付着している。このときの容器 B 内部の気体中に存在する水の物質量は (1) mol である。

次に、中央の栓を開けて十分に長い時間が経過して平衡に達した。このとき、容器 B の内壁の水滴が完全に消失し、容器内の水の蒸気圧は $0.50 \times 10^3 \text{ Pa}$ になったことから、シリカゲル中に取り込まれた水の物質量は (2) mol である。

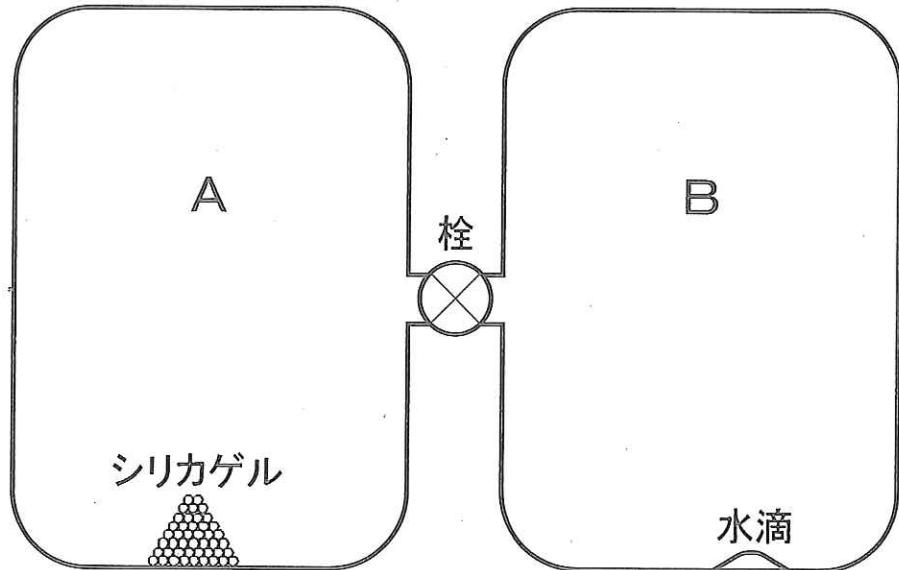


図 1

II 次の文章を読み、問1～問7に答えよ。

鉄Feは、金属元素の中では13族に属する (あ) の次に地殻中に多く存在し、資源量が豊富である。また、比較的加工しやすい金属であるため、人類は古くから鉄をさまざまな形で利用してきた。鉄は、溶鉱炉内でコークスから発生する一酸化炭素で鉄鉱石を還元して製造される。⁽ⁱ⁾ 溶鉱炉で得られる鉄は

(A) とよばれ、約4%の (い) や微量の不純物を含むため、もうい。(A) を転炉に移して酸素を吹き込み (い) を燃焼させて、(い) の質量比を0.04~1.7%にしたものは (B) とよばれる。

純粋な鉄Feは、図2に示す一辺の長さ a [cm]の単位格子からなる結晶構造をとる。この構造は (C) 格子とよばれ、その単位格子中には (X) 個のFe原子が含まれる。

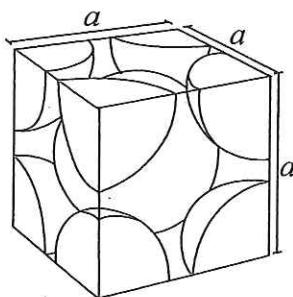


図2

問1 (あ) , (い) に入る適切な元素を、元素記号で記せ。

問2 (A) ~ (C) にあてはまる適切な語句を記せ。

問3 (X) に入る数値を答えよ。

問4 下線部(i)において、赤鉄鉱 Fe_2O_3 から鉄Feが生成する反応の化学反応式を記せ。

問 5 10 g の鉄 Fe からなる金属結晶の体積[cm³]を表す式として適切なもの
を次の(ア)～(キ)から選び、記号で記せ。ただし、Fe のモル質量
 $M[\text{g/mol}]$ 、単位格子の一辺の長さ $a[\text{cm}]$ 、アボガドロ定数 $N_A[/\text{mol}]$ と
する。

(ア) $\frac{Ma^3}{5N_A}$

(イ) $\frac{N_Aa^3}{5M}$

(ウ) $\frac{5M}{N_Aa^3}$

(エ) $\frac{5N_Aa^3}{M}$

(オ) $\frac{5N_A}{Ma^3}$

(カ) $\frac{1}{5N_Aa^3M}$

(キ) $5N_Aa^3M$

問 6 赤鉄鉱 Fe_2O_3 と磁鉄鉱 Fe_3O_4 のみからなる混合物 100 g を量りとり、
空気中で質量が変化しなくなるまで加熱したところ、質量が 2.0 g 増加し
た。反応前の混合物に含まれていた Fe_3O_4 の質量[g]を、有効数字 2 桁で
求めよ。ただし、 Fe_2O_3 および Fe_3O_4 の式量は 160 および 232 とする。

問 7 次の記述(ク)～(セ)のうちから誤りを含むものをすべて選び、記号で記せ。

- (ク) 硫酸鉄(II) FeSO_4 は水に良く溶け、その水溶液は淡緑色をしている。この水溶液を酸性にし、過酸化水素水を加えると溶液の色は黄褐色に変化する。
- (ケ) 硫酸鉄(II) FeSO_4 の水溶液に、過剰量のシアン化ナトリウム NaCN を加えると、6つのシアン化物イオンが Fe^{2+} に配位結合した錯イオンが生成する。
- (コ) 純粋な鉄 Fe は、希硝酸には水素を発生しながら溶けるが、濃硝酸中では表面が不動態化されるため溶けない。
- (サ) 鉄 Fe にスズ Sn をめっきしたものはブリキと呼ばれる。Sn は Fe よりもイオン化傾向が大きいので、ブリキ表面が傷ついても Sn が陽イオンとなり溶け出すので、鉄はさびない。
- (シ) 鉄 Fe とコバルト Co、亜鉛 Zn の合金はステンレス鋼とよばれ、さびにくく、家庭用品に広く用いられている。
- (ス) 鉄 Fe の表面をあらかじめ酸化して不動態化し、さびにくくしたものはアルマイトとよばれる。
- (セ) 鉄 Fe は、アンモニアを酸化して硝酸を製造するための触媒の主成分である。

2

I, IIに答えよ。

I 次の文章を読み、問1～問7に答えよ。

水に強酸や強塩基を少量加えるだけで、pHは大きく変化する。例えば、25°Cの純粋な水のpHは7.0であるが、1.0Lの水に1.0mol/Lの塩酸1.0mLを加えるとpHは3.0となる。また、1.0Lの水に1.0mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液1.0mLを加えるとpHは (あ) となる。

一方、弱酸とその塩の混合水溶液、あるいは弱塩基とその塩の混合水溶液は、その中に酸または塩基が少量混入しても、pHの値がほぼ一定に保たれる作用(緩衝作用)がある。そのような水溶液を緩衝液と呼び、一定に保ちたいpHの値に応じてさまざまな緩衝液を用いることができるが、ここでは酢酸と酢酸ナトリウムからなる緩衝液のはたらきについて考えてみる。

酢酸は水溶液中で、式(1)の電離平衡にあり、その電離定数 K_a は式(2)で表される。



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (2)$$

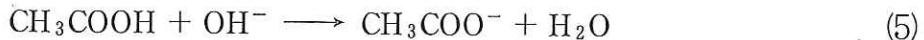
酢酸の濃度を c [mol/L]、電離度を α とすると、 K_a は式(3)で表すことができる。酢酸は弱酸であり、 K_a は 2.0×10^{-5} mol/Lと小さく、電離度 α も1に比べて十分に小さい。(ii)

$$K_a = \frac{\boxed{(a)}}{1 - \alpha} [\text{mol/L}] \quad (3)$$

式(2)から、 K_a が一定のときは、水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ が $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ と $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ の比で決まることがわかる。ここで $pK_a (= -\log K_a)$ を用いると、pHは式(4)で表される。

$$\text{pH} = \boxed{(b)} + \log \frac{\boxed{(c)}}{\boxed{(d)}} \quad (4)$$

酢酸水溶液に水酸化ナトリウムのような強塩基を少量加えると、式(5)の反応が進み、



加えた塩基の量に応じて $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ が増大し、 $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ が減少する。酢酸水溶液では $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ の値は非常に小さく、塩基を加えることで pH が大きく変化する。

式(1)の電離平衡および式(2)と式(4)は酢酸水溶液に酢酸ナトリウムを加えた混合水溶液でも成り立つ。この混合水溶液中では、酢酸ナトリウムはほぼ完全に電離し、酢酸はほとんど電離していないと考えてよい。酢酸 $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$
(iii) 酢酸ナトリウム $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ を含む 1.0 L の混合水溶液に塩基を加えると式(5)の反応が進む。逆に、酸を加えると式(6)の反応が進み、加えた酸が酢酸イオンによって消費される。



加えた酸および塩基の量に比べて、溶液中にあらかじめ存在する酢酸イオンおよび酢酸の量が十分多い場合には、 $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ の変化、つまり pH の変化が小さくなるので緩衝液として機能する。

問 1 (a) にあてはまる値を小数第一位まで示せ。ただし、水酸化ナトリウム水溶液を加えたときの溶液の体積変化は無視してよい。

問 2 下線部(i)について、次の(a)～(d)に示す 2 成分を 1 : 1 の物質量の比で含む混合水溶液のうち、緩衝液に分類できるものはどれか、全て選んで記号で答えよ。

- | | |
|--|---|
| (a) $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{HCl}$ | (b) $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ |
| (c) $\text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{CO}_3$ | (d) KCl/KOH |

問 3 (iv) に c と α を用いた適切な式を入れよ。

問 4 下線部(ii)を考慮して, 5.0×10^{-2} mol/L 酢酸水溶液中の酢酸の電離度 α を有効数字 2 桁で求めよ。

問 5 式(4)を完成させるために, (5) ~ (9) にあてはまるものを次の(a)~(f)の中から一つずつ選んで記号で記せ。

- | | | |
|-------------------|--------------|------------------|
| (a) $[H^+]$ | (b) $[OH^-]$ | (c) $[CH_3COOH]$ |
| (d) $[CH_3COO^-]$ | (e) pK_a | (f) $-pK_a$ |

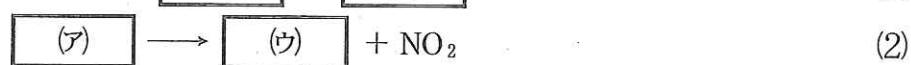
問 6 下線部(iii)の水溶液の pH を小数第一位まで求めよ。

問 7 下線部(iv)の水溶液に, 1.0 mol/L の塩酸 10 mL, あるいは 1.0 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 10 mL を加えたときの pH をそれぞれ小数第一位まで求めよ。

II 次の文章を読み、問1～問5に答えよ。

五酸化二窒素は窒素酸化物の一種であり、その化学式は N_2O_5 で表される。

この五酸化二窒素は硝酸と十酸化四リンとの反応により生成する。⁽ⁱ⁾ 五酸化二窒素は気体の状態において以下の分解反応機構が提案されている。



五酸化二窒素の分解反応は多段階であり、この分解反応で生成する二酸化窒素は産業排出ガスによる大気汚染物質の一成分として知られている。式(1)から式(3)を組み合わせると、



となるが、式(1)の反応は式(2)および式(3)の反応に比べて非常に遅い。このため、五酸化二窒素の分解の反応速度は $\boxed{\text{(エ)}}$ の濃度に比例すると考えられる。つまり、式(4)の反応速度は式(1)の反応速度によって決まる。上記の分解反応における式(1)のことを律速段階という。

容積一定の容器の中で五酸化二窒素 $1.85 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ を 43°C で放置して分解反応を行った。そのときの五酸化二窒素の濃度 $c \text{ [mol/L]}$ 、測定時間ごとの間隔における五酸化二窒素の平均の濃度 $\bar{c} \text{ [mol/L]}$ 、平均の反応速度 $\bar{v} \text{ [mol/(L·s)]}$ を表1に示す。

表1 測定時間ごとの五酸化二窒素の濃度変化

測定時間 [s]	0	1400	2500	4000	5000	6900
$c \text{ [mol/L]}$	1.85×10^{-2}	9.20×10^{-3}	5.42×10^{-3}	2.82×10^{-3}	1.85×10^{-3}	7.50×10^{-4}
$\bar{c} \text{ [mol/L]}$		1.4×10^{-2}	7.3×10^{-3}	4.1×10^{-3}	(オ)	1.3×10^{-3}
$\bar{v} \text{ [mol/(L·s)]}$		6.6×10^{-6}	3.4×10^{-6}	1.7×10^{-6}	(カ)	5.8×10^{-7}

表1の平均の濃度 \bar{c} と平均の反応速度 \bar{v} の関係を図1に示す。この図1から、 \bar{c} と \bar{v} は比例関係にあることがわかり、その比例関係から得られる直線を用いて反応速度定数を見積もることができる。

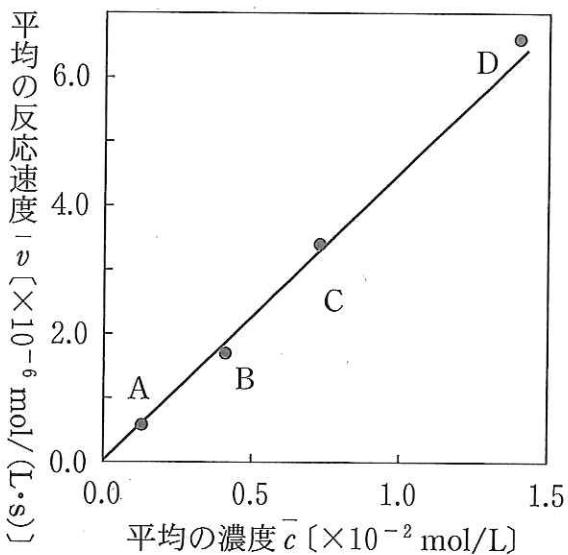
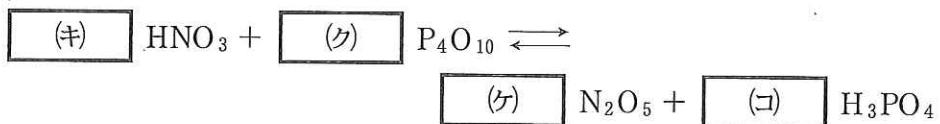


図1 平均の濃度 \bar{c} と平均の反応速度 \bar{v} の関係

問1 (ア) ~ (イ) にあてはまる化学式を下の(a)~(h)から一つ選び記号で記せ。

- (a) NO (b) NO_2 (c) N_2O_3 (d) N_2O_4
 (e) N_2O_5 (f) O_2 (g) O_3 (h) N_2

問2 下線部(i)について、硝酸と十酸化四リンとの反応により五酸化二窒素が生成する以下の化学反応式の (キ) ~ (コ) にあてはまる係数を記入せよ。ただし、係数は最も簡単な整数の比どし、係数が1の場合も1と記入すること。



問 3 表 1 の(オ)にあてはまる数値を有効数字 2 桁で求めよ。

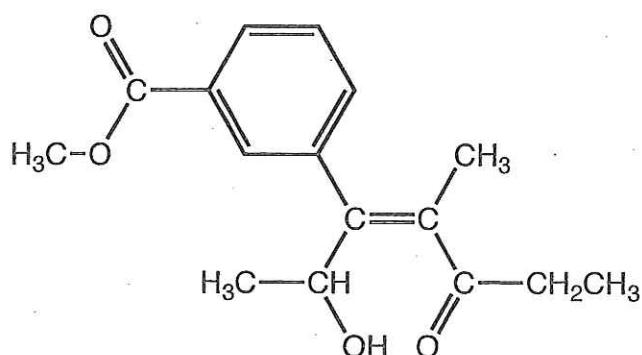
問 4 表 1 の(カ)にあてはまる数値を有効数字 2 桁で求めよ。

問 5 図 1 の点 A は直線上にある。この反応の反応速度定数 [s⁻¹] を有効数字 2 桁で求めよ。

3

I, IIに答えよ。なお、構造式は記入例にならって記せ。

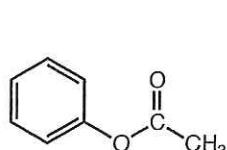
(記入例)



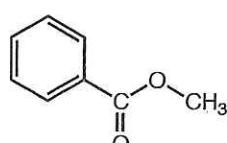
I 次の文章を読み、問1～問5に答えよ。

芳香族化合物A, B, Cは分子式 $C_8H_8O_2$ で表される。化合物AとBそれをアンモニア性硝酸銀水溶液に加えて加熱すると、容器の壁面が鏡のようになった。適切な条件下、A, Bそれぞれを酸化することでAからは化合物Dを、Bからは化合物Eを得た。Dを1,2-エタンジオールと重合することで食品容器などに広く用いられているポリマーFを得た。Eを加熱することで分子が一つとれて、化合物Gを得た。Cに水酸化ナトリウム水溶液を加え加熱することで化合物Hのナトリウム塩と化合物Iのナトリウム塩を得た。これらナトリウム塩の混合水溶液に二酸化炭素を吹き込むとHのみが遊離した。適切な条件下、Hを酸化することで化合物Jを得た。また、Jはフェノールのナトリウム塩を高温、高圧のもとで二酸化炭素と反応させた後、希硫酸を作用させることによっても合成される。

問 1 化合物A, B, Cとして適切な化合物を次の(あ)～(し)の中から選び、それぞれ記号で記せ。



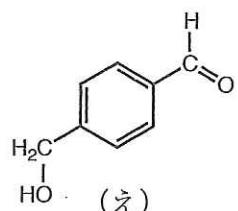
(あ)



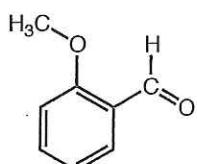
(い)



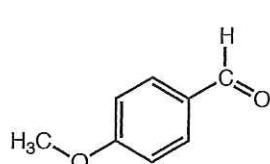
(う)



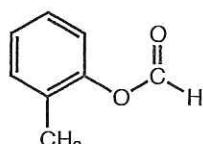
(え)



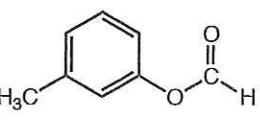
(お)



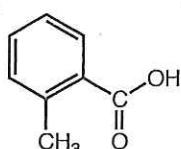
(か)



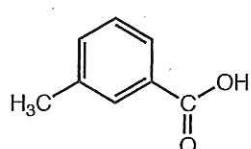
(き)



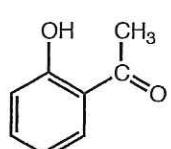
(く)



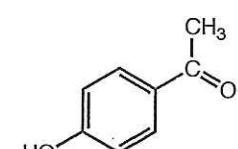
(け)



(こ)



(さ)



(し)

問 2 化合物Gの構造式を記せ。

問 3 化合物Hの適切な化合物名を記せ。

問 4 ポリマーFについてあてはまらないものを次の(ア)～(オ)の中から二つ選び記号で記せ。

- (ア) 合成繊維として利用されている。
- (イ) 熱可塑性をもたない。
- (ウ) 重合度nのポリマーFが1分子できるときに生成する水分子の数は、nである。
- (エ) エステル結合により連なった重合体である。
- (オ) ナイロン66と同様に縮合重合した高分子である。

問 5 化合物 J についてあてはまらないものを次の(カ)～(コ)の中から二つ選び記号で記せ。

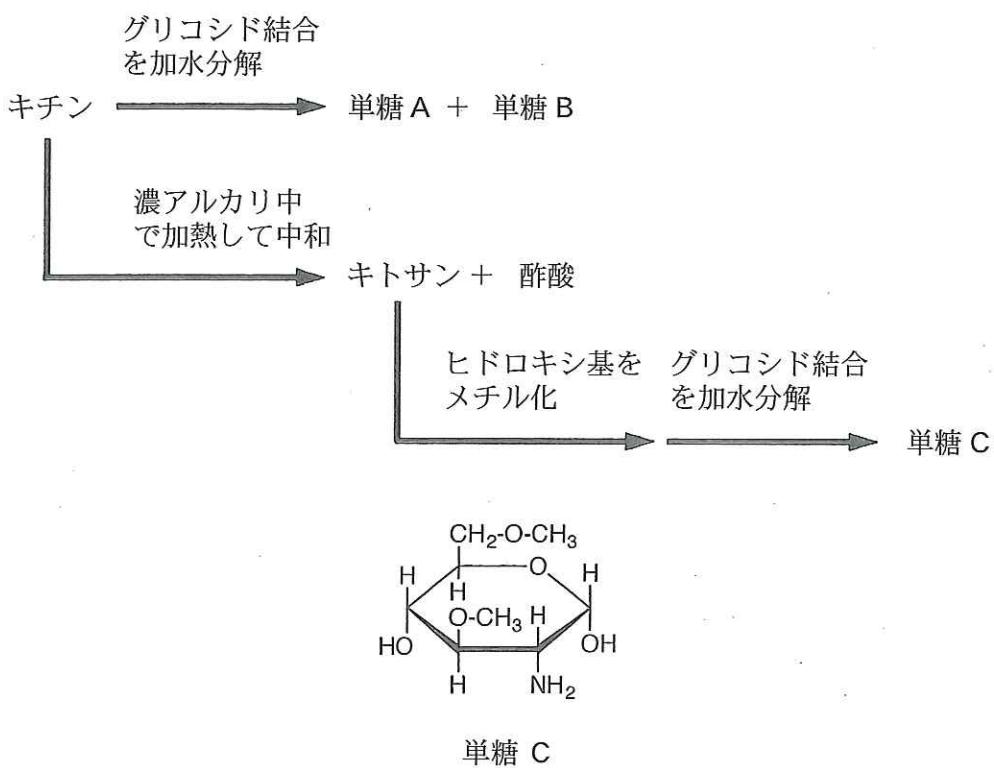
- (カ) カルボキシル基とヒドロキシ基をもっている。
- (キ) 濃硫酸存在下、メタノールと反応させると解熱鎮痛作用をもつ医薬品である白色結晶が得られる。
- (ケ) 炭酸水素ナトリウム水溶液に溶解する。
- (ケ) フェノールより弱い酸である。
- (コ) 化合物 J の分子式は、 $C_7H_6O_3$ である。

II 次の文章を読み、問1～問4に答えよ。

糖を構成成分にもつ天然有機化合物の構造を調べるために、以下の実験を行った。

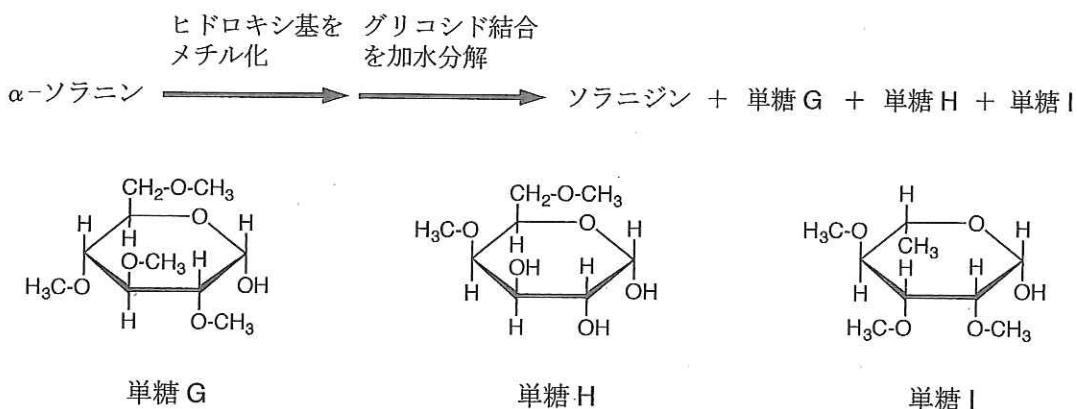
(実験1)

カニの殻には、キチンとよばれる窒素原子を含む多糖が含まれている。キチンのグリコシド結合を加水分解すると、単糖A ($C_8H_{15}NO_6$)とB ($C_6H_{13}NO_5$)が主生成物として得られた。AとBそれぞれに無水酢酸を作用させると同一の生成物が得られた。キチンを濃アルカリ中で加熱して中和すると、Bのみから構成されるキトサンとよばれる多糖と酢酸が得られた。キトサンのヒドロキシ基($-OH$)を、すべてメチル化してメトキシ基($-O-CH_3$)としてから、グリコシド結合を加水分解すると、主生成物として以下に構造を示す单糖Cが得られた。



(実験 2)

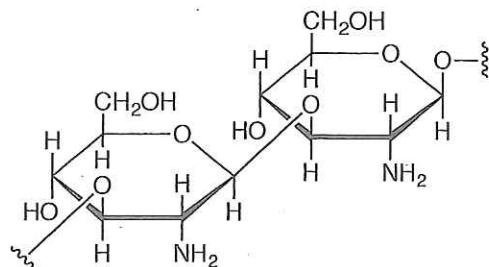
ジャガイモの新芽には、 α -ソラニンとよばれる化合物が含まれている。 α -ソラニンは、ソラニジンとよばれる化合物に、オリゴ糖がグリコシド結合でつながった化合物である。このオリゴ糖は 3 個の異なる单糖 D, E, F から構成されている。ソラニジンはヒドロキシ基を一つだけもっている。 α -ソラニンのヒドロキシ基を、すべてメチル化してメトキシ基としてから、グリコシド結合を加水分解すると、ソラニジンと以下に構造を示す单糖 G, H, I が得られた。



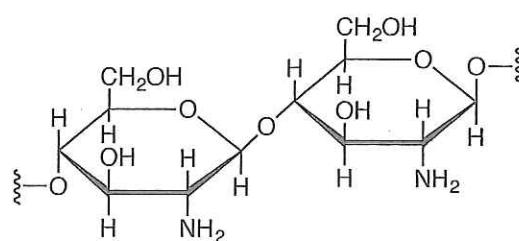
問 1 单糖 C の性質として最も適切なものを次の(あ)～(お)の中から一つ選び、記号で答えよ。

- (あ) ニンヒドリン反応により紫色に呈色する。
- (い) 塩化鉄(III)水溶液を加えると紫色に呈色する。
- (う) キサントプロテイン反応により黄色に呈色する。
- (え) ピウレット反応により紫色に呈色する。
- (お) 炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると二酸化炭素が発生する。

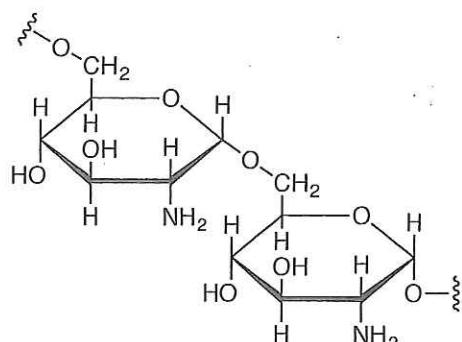
問 2 キトサンの構造の一部として最も適切なものを次の(か)～(こ)の中から
一つ選び、記号で答えよ。



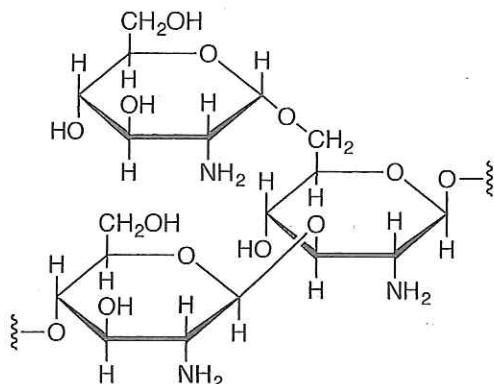
(か)



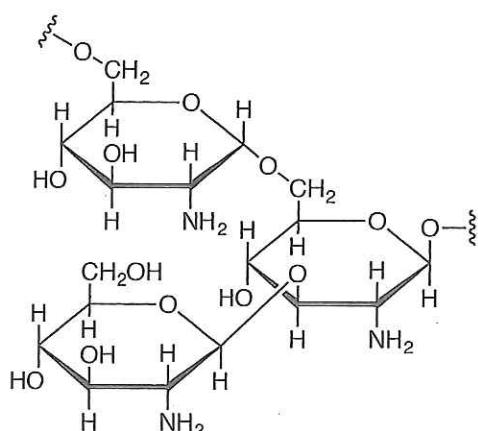
(き)



(<)



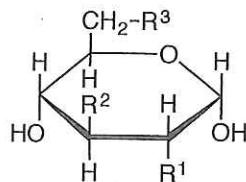
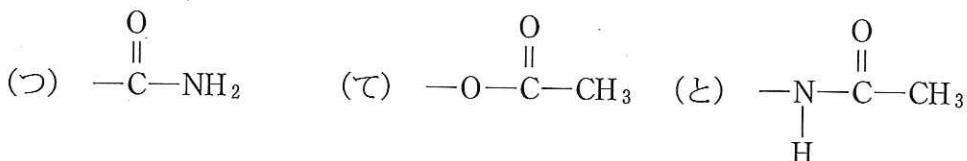
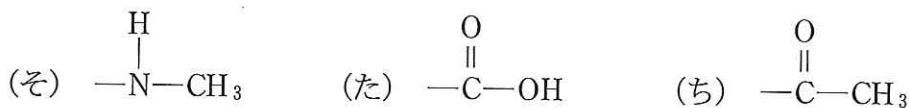
(け)



(こ)

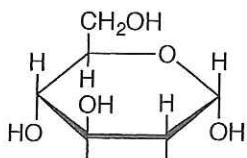
問 3 单糖Aは塩基性を示さない。以下に構造を示すAのR¹, R², R³にあてはまる水素原子または置換基を、次の(さ)～(と)の中から一つずつ選び、記号で答えよ。なお、同じ記号を複数回選んでもよい。

(さ) —H (し) —NH₂ (す) —OH (せ) —O—CH₃

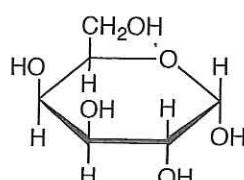


单糖 A

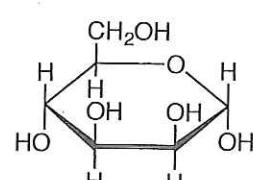
問 4 実験2の下線部(i)において、オリゴ糖は单糖Dの部分でソラニジンにグリコシド結合でつながっている。また、单糖DとEは立体異性体の関係にある。单糖D, E, Fを、次の(な)～(の)の中から一つずつ選び、記号で答えよ。



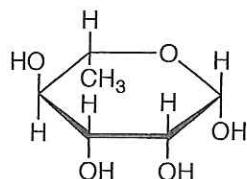
(な)



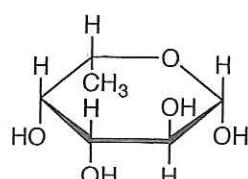
(ni)



(nu)



(ne)



(no)