

化 学 (4 問)

注 意 事 項

- 〔Ⅰ〕, 〔Ⅱ〕, 〔Ⅲ〕は必須問題である。問題〔Ⅳ〕は選択問題であり, 〔Ⅳ—a〕または〔Ⅳ—b〕のいずれか一つを選択し解答せよ。解答用紙の選択問題記入欄に, 選択した問題の番号(〔Ⅳ—a〕または〔Ⅳ—b〕)を○で囲み示すこと。
- 計算に必要な場合には, 次の値を用いよ。
原子量 : H = 1.0 C = 12 O = 16 S = 32
 Cl = 35 Ca = 40 Pb = 207
気体定数 : $R = 8.3 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$
- 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。
また, 必要に応じて単位を付して答えること。
- 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。

〔 I 〕 次の問 1～問 6 に答えよ。答えは解答欄に記入せよ。

問 1 次の文章を読み、文章中の ～ にあてはまる最も適切な語句を記入せよ。

一般に、原子のイオン化エネルギーは同一周期において原子番号が増えるにしたがって なる傾向にある。Na⁺、Mg²⁺ のように同一の電子配置をもつイオンの場合、原子番号が大きくなるほどイオン半径は なる。

また、原子が最外殻に電子を受けとって陰イオンになるときに放出されるエネルギーを原子の といい、異なる 2 原子間の共有結合において、それぞれの原子が共有電子対を引きつける強さを表した数値を という。原子が陰イオンになると、半径は なる。

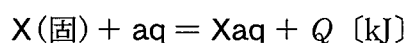
問 2 共有結合からなる水および二酸化炭素の電子式を例にならって記せ。また、それらの分子はどのような形をしているか答えよ。

(例)

アンモニア	
(電子式)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{N}:\text{H} \\ \vdots \end{array}$
(分子の形)	三角錐形

問 3 分子からなる物質では、分子と分子の間に分子間力がはたらいており、沸点などの性質に影響を与える。塩素分子、臭素分子、フッ素分子の沸点を高いものから順に並べよ。答えは、分子式で示すこと。

問 4 溶解熱 Q は 1 mol の物質 X が多量の溶媒に溶けるときに出入りする熱量であり、物質 X が水へ溶解する場合の熱化学方程式は次のように表される。

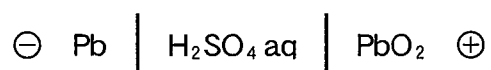


Q が負の値をもつ物質 X が水に溶けたとき、溶液の温度はどうか答えよ。

問 5 メタン(気体)の完全燃焼の熱化学方程式を記せ。ただし、生成する水は液体であるとし、メタン(気体)、二酸化炭素(気体)および水(液体)の生成熱はそれぞれ 74.9 kJ/mol, 394 kJ/mol, 286 kJ/mol とする。

問 6 次の文章を読み、(i)と(ii)の問いに答えよ。

自動車などで利用されている鉛蓄電池は、正極に PbO_2 、負極に Pb 、電解液に濃度約 30 % の希硫酸を用いており、鉛蓄電池の構成は次のように表わされる。



(i) 鉛蓄電池を放電しているとき、正極および負極で進行する反応を表す化学反応式を記せ。

(ii) この電池を 1930 秒間放電させた。放電中の電流値は、常に 2.00 A であった。この放電により負極の質量は、何 g 増加または減少するか答えよ。ただし、ファラデー定数は $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ とする。

〔Ⅱ〕 次の文章を読み、問 1 と問 2 の答えを解答欄に記入せよ。

一般に、溶液の凝固点は純溶媒の凝固点より低い。この現象は「溶液の凝固点降下」とよばれている。希薄溶液の凝固点降下は、溶質の種類に関係がなく、一定質量の溶媒に溶けている溶質粒子の物質量(質量モル濃度)に比例する。純溶媒の凝固点を t [K]、希薄溶液の凝固点を $(t - \Delta t)$ [K] とするとき、この凝固点の差 Δt [K] は凝固点降下度とよばれ、以下の式で表される。ここで、 K_f [K·kg/mol] は溶媒のモル凝固点降下、 m [mol/kg] は溶質粒子の質量モル濃度である。

$$\Delta t = K_f \times m$$

問 1 p -ジクロロベンゼンにナフタレンを溶解させて凝固点を測定する実験を行ったところ、表 1 の結果が得られた。

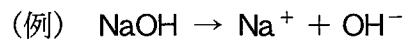
表 1 ナフタレンの質量モル濃度 [mol/kg] と凝固点降下度 [K]

質量モル濃度 [mol/kg]	0.00	0.20	0.30	0.40	0.50
凝固点降下度 [K]	0.0	1.4	2.1	2.8	3.5

- (i) p -ジクロロベンゼンのモル凝固点降下 [K·kg/mol] を有効数字 2 桁で求めよ。
- (ii) ナフタレンの質量モル濃度が 0.35 mol/kg のとき、凝固点降下度は何 K になると予想されるか。有効数字 2 桁で求めよ。

問 2 寒冷地では、冬季に塩化カルシウムを道路に散布することがある。これは、道路上の水に塩化カルシウムを溶解し凝固点を降下させることにより、道路の凍結を防ぐためである。電解質溶液の凝固点降下は、溶液中に生じたイオン全体(すべての陽イオンおよび陰イオン)の質量モル濃度に比例する。

(i) 以下に示す水酸化ナトリウムの例にならって、塩化カルシウムの水溶液中における電離を表す式を記せ。

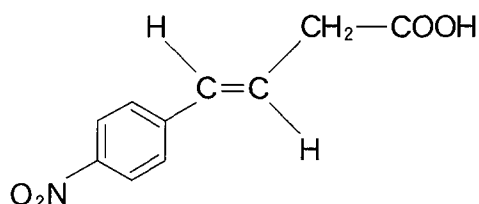


(ii) 電解質水溶液の凝固点降下度を 2.0 K にするためには、水溶液中のイオン全体の質量モル濃度 $[\text{mol/kg}]$ をいくらにすればよいか、有効数字 2 桁で求めよ。なお、水のモル凝固点降下を $1.9 \text{ K}\cdot\text{kg/mol}$ とし、計算の過程も記すこと。

(iii) 塩化カルシウムにより道路上の水の凝固点降下度を 2.0 K にするためには、水 1.0 kg あたり何 g の塩化カルシウムを散布すればよいか、有効数字 2 桁で求めよ。なお、塩化カルシウムは水溶液中で完全に電離するものとする。また、水のモル凝固点降下を $1.9 \text{ K}\cdot\text{kg/mol}$ とし、計算の過程も記すこと。

〔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簡略化して記せ。

構造式の例：



問1 次の文章を読み、以下の(i)~(iv)の問いに答えよ。

多種多様な化学製品を共通の原料から生産することは効率的であり、石油や天然ガスの有効利用の観点からも重要である。分子中の炭素間に三重結合^(a)を一つ含む鎖式不飽和炭化水素は、さまざまな化合物と付加反応を起こす。アセチレンはその鎖式炭化水素の代表的な化合物であり、多くの化学製品の共通原料として使用されている。たとえば、アセチレン1 molは、触媒(Pt^(b)またはNi)存在下で水素1 molと付加反応しエチレンを与える。エチレンの付加重合を行うことによりポリエチレンを合成することができる。また、アセチレン1 molは、触媒 HgSO_4 の存在下で水1 molと付加反応し、防腐剤や酢酸の原料となる化合物に変換できる^(c)。さらに、Fe触媒を用いると、アセチレン3分子が重合した化合物に誘導することができる^(d)。そのアセチレンの3分子重合体は芳香族化合物であり、医薬品や染料などの化学製品の共通の原料となる。

- (i) 下線部(a)にあてはまる化合物群の名称を答えよ。
- (ii) 下線部(b)と同様の付加反応をプロピン1 molに対して行った際の生成物の構造式を例にならって記せ。また、その付加反応で得られる鎖式不飽和炭化水素が属する化合物群の名称を答えよ。
- (iii) 下線部(c)の反応で生じる化合物の構造式を例にならって記せ。
- (iv) 下線部(d)の反応で生じる化合物の名称を答えよ。また、その化合物と濃硫酸との加熱反応で生成する芳香族化合物の構造式を例にならって記せ。

問 2 次の文章を読み、下線部(e)と(f)に該当するそれぞれの化合物の構造式を例にならって記せ。

分子式 $C_7H_{10}O_2$ の中性化合物を水酸化カリウム水溶液で加水分解したのち、エーテルを加えて有機層と水層を分離した。その分離操作で得られた水層にゆっくりと希硫酸を加えると酢酸が生じた。有機層には、不斉炭素を一つもち三重結合を一つ含む分子式 C_5H_8O の中性化合物が存在していた。その中性化合物 1 mol は触媒 (Pt または Ni) 存在下で水素 2 mol と反応し、不斉炭素原子をもたない化合物を与えた。

〔IV〕 選択問題

次の〔IV—a〕または〔IV—b〕のいずれか一つを選択し解答せよ。解答用紙の選択問題記入欄に、選択した問題の番号(〔IV—a〕または〔IV—b〕)を○で囲み示すこと。

〔IV—a〕 次の問1と問2の答えを解答欄に記入せよ。

問1 ポリエチレンはエチレンを付加重合して作られる代表的な合成高分子である。温度 300 K において、内容積 0.83 L の容器に 3.0×10^6 Pa のエチレンを導入し、触媒を加えて完全に重合したところ、物質量 3.0×10^{-4} mol のポリエチレンを得た。次の(i)と(ii)の問いに有効数字 2 桁で答えよ。いずれの問いも計算の過程を記すこと。

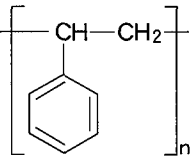
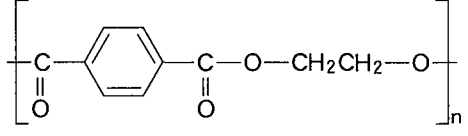
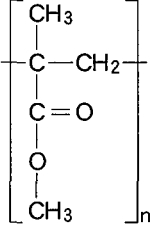
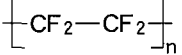
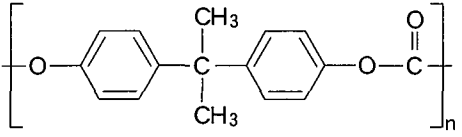
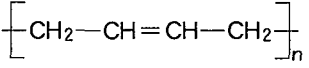
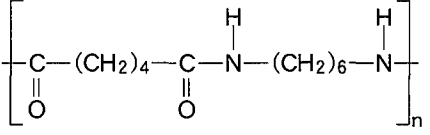
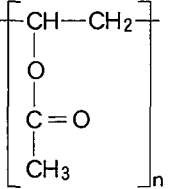
- (i) 用いたエチレンの物質量を求めよ。ただし、エチレンは理想気体とみなしてよい。
- (ii) 一般に、合成高分子は小さな単位構造が繰り返し結合してできている。一分子の高分子を構成する単位構造の数(重合度)にはばらつきがあるため、平均の値が用いられる。平均の取り方にはいくつかの方法があるが、単純に分子の数で平均した重合度を数平均重合度といい、(単位構造の総数)÷(合成した高分子の分子数)で表される。上述の重合で得られたポリエチレンの数平均重合度を求めよ。

問2 表1はさまざまな合成高分子の性質や用途およびこれらを合成する際に用いる重合方法をまとめたものである。高分子(a)~(e)に対応する構造式として最も適切なものを表2の①~⑧の中から一つ選び、番号で答えるとともにそれらの名称を答えよ。

表1 合成高分子の性質，用途および重合方法

高分子	性質	用途	重合方法
(a)	有機溶媒に溶けやすい， 低軟化点	<ul style="list-style-type: none"> ・ ビニロン繊維原料 ・ 接着剤 ・ 塗料 	付加重合
(b)	絹のような感触， 低吸湿性	<ul style="list-style-type: none"> ・ ストッキング ・ 傘地 	縮合重合
(c)	耐熱性，耐光性，透明性	<ul style="list-style-type: none"> ・ 清涼飲料水用容器 ・ ワイシャツ 	縮合重合
(d)	透明性，耐候性	<ul style="list-style-type: none"> ・ 光ファイバー ・ 板材料 ・ 風防ガラス 	付加重合
(e)	耐摩耗性，耐寒性，弾力性	<ul style="list-style-type: none"> ・ タイヤ 	付加重合

表2 高分子の構造式

①		②	
③		④	
⑤		⑥	
⑦		⑧	

〔IV—b〕 次の文章を読み、問1～問4の答えを解答欄に記入せよ。

人体の構成成分のうち、約70%が水であり、約15%が **ア** である。
温度110℃において、**ア** を6 mol/L 塩酸中で20時間程度反応させると、**ア** の **イ** とよばれる立体構造の変化を引き起こすと同時に **ウ** 分解が起こって α -アミノ酸が生じる。生体中での **ア** の **ウ** 分解は、**エ** の触媒作用によって起こるもので、この **エ** 自身も **ア** の一種である。個々の **エ** はきわめて基質特異性が高く、特定の化学構造をもつ物質にのみ作用し、光学異性体の識別もする。

ア を構成する α -アミノ酸は、分子内の α 位の炭素原子に弱塩基性のアミノ基と弱酸性のカルボキシル基が結合した化合物である。最も簡単な構造の α -アミノ酸はグリシンで、次に簡単な構造の α -アミノ酸は分子式 $C_3H_7NO_2$ のアラニンである。アラニンおよびそれ以上に複雑な α -アミノ酸では、 α 位の炭素が不斉炭素原子となって光学異性体が存在する可能性がある。天然の **ア** の生合成に用いられる α -アミノ酸は、可能な光学異性体のうちの一方向のL型である。

通常の化学合成では、L型アラニンとその鏡像関係にある光学異性体D型アラニンの混合物ができる。この混合物に対して無水酢酸を反応させ、生成物のうちL型誘導体のみを **ウ** 分解作用を示す **エ** ^(a) を加えると、L型アラニンを復元できる。D型アラニン誘導体とL型アラニンはイオンになる性質の違いで容易に分離できる。

問1 文章中の **ア** ～ **エ** にあてはまる最も適切な語句を記入せよ。

問2 アラニンの光学異性体のL型とD型両方の立体構造を、互いに区別できるように四面体形で書け。ただし、どちらがL型かD型かを示す必要はない。

問3 下線部(a)の反応生成物の構造式を記せ。また、新たに生じた化学結合の一般名称を書き、酸・塩基の性質がどう変化するかを15字以内で述べよ。

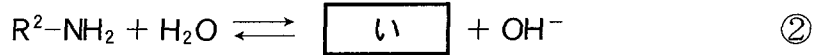
問 4 グリシンの希薄水溶液に関する次の文章を読み、以下の(i)と(ii)の問いに答えよ。ただし、 R^1 と R^2 はグリシンの構造式の一部を表している。

グリシンのカルボキシル基の電離平衡を表す化学反応式は、次の式①で表される。



カルボキシル基の酸の電離定数は $K_a = 10^{-2.34}$ である。

一方、グリシンのアミノ基の電離平衡の反応は、次の式②で表される。



- (i) $\boxed{\text{あ}}$ と $\boxed{\text{い}}$ にあてはまる適切な化学式を記入せよ。
- (ii) 下図の 3 本の曲線(1)~(3)は、(A)グリシン分子全体としての電荷、(B)アミノ基の電荷、(C)カルボキシル基の電荷を表している。曲線(1)~(3)がそれぞれ、(A)~(C)のいずれに相当するか答えよ。

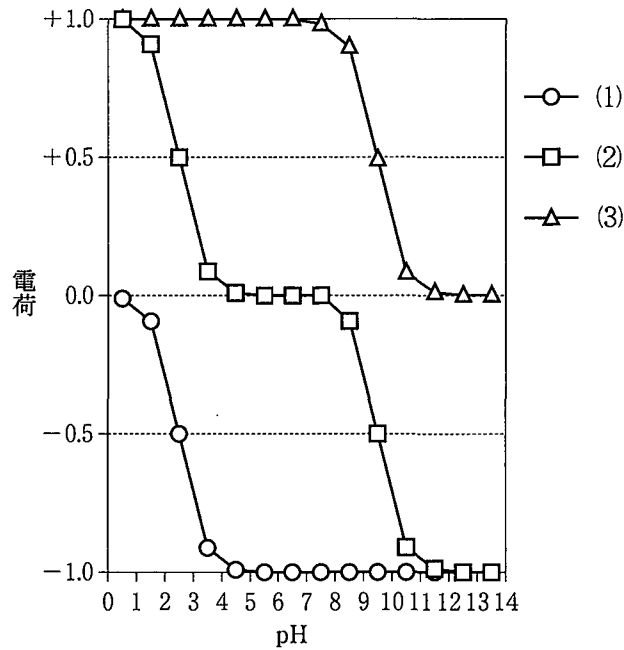


図 1 水溶液の pH と電荷の関係