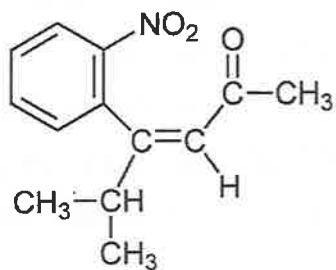


化 学

「解答上の注意」

各問の解答は、解答用紙の指定されたところに記入せよ。必要ならば原子量には、 $H = 1.0$, $C = 12$, $N = 14$, $O = 16$, $Na = 23$, $Cl = 35$ を用いよ。

構造式は、下記の例にならって記せ。



例

第 1 問 以下の問 1, 問 2 に答えよ。

問 1

元素の原子番号は原子核中の (ア) の数と等しく, (イ) は (ア) の数と中性子の数の和に等しい。原子核のまわりに存在する電子のうち, 原子がイオンになったり結びついたりするときに重要な役割を果たすものは (ウ) とよばれる。同一元素で (イ) の異なる場合には, これらの原子は (エ) とよばれ, 化学的性質はほぼ同じである。

銅の安定な (エ) には 2 種類あり, それらの (イ) は 63 と 65 であって相対質量はそれぞれ 62.9 と 64.9 である。単体の銅は (オ) 結合により (カ) 格子の結晶をつくり, 単位格子中の銅原子の数は 4 個である。この単位格子の体積を $4.8 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$, 銅の密度を 8.8 g/cm^3 とすれば, 銅の原子量は (A) となり, (イ) が 63 の銅の割合 (存在比) は (B) % となる。

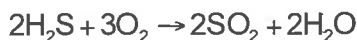
(1) (ア) ~ (カ) に入る適切な語句を記せ。

(2) (A), (B) に入る数値を記せ。A は小数第 2 位を四捨五入して小数第 1 位まで記せ。B は A の値を用いて計算し, 整数で答えよ。ここでアボガドロ数は 6.0×10^{23} とする。

問2

気体の状態方程式から、温度一定のときの理想気体の体積は、圧力に（ あ ）し、また（ い ）に比例する。理想気体の混合気体では、分圧の比は各成分気体の（ い ）の比に等しく、混合気体の全圧は各成分気体の分圧の和に等しい。

硫化水素 H_2S と酸素 O_2 から、二酸化硫黄 SO_2 と水 H_2O が生成する、以下の反応を考える。



この反応において、酸素原子 O の酸化数は（ ア ）から -2 となり、硫黄原子 S の酸化数は（ イ ）から $+4$ となる。

上記の反応は不可逆反応であって、反応物を入れた体積一定の容器中で起こり、反応が完結したとき過剰の反応物は生成物とともに容器内に残るものとする。反応前と反応後の容器内の圧力は同じ温度で測定する。 H_2S 、 O_2 、 SO_2 はいずれも理想気体とみなすことができる。また、 H_2O は液体であり、その体積と蒸気圧は無視できる。さらに、いずれの気体の H_2O への溶解度も 0 と仮定する。

反応前の容器内の圧力を p 、このときの H_2S と O_2 のモル分率をそれぞれ x および $1-x$ とすると、反応前の O_2 の分圧は（ A ）と表される。もし、 $x <（ウ）$ ならば、 H_2S はすべて反応し、反応後の O_2 の分圧は（ B ）となる。一方、 $x >（ウ）$ ならば、 O_2 はすべて反応し、反応後の H_2S の分圧は（ C ）となる。

(1) （ あ ）, （ い ）に入る適切な語句を記せ。

(2) （ ア ）～（ ウ ）に入る数値を記せ。（ ウ ）は既約分数, その他は整数である。

(3) （ A ）～（ C ）に入る式を記せ。

第2問 以下の問1，問2に答えよ。

問1

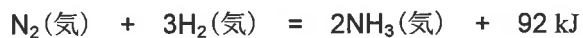
金属の単体は，水溶液中で電子を①(失って・受け取って)，②(陽・陰)イオンになろうとする性質がある。これを金属の(**ア**)という。亜鉛は銅よりも(**ア**)が大きいので，硫酸銅水溶液中に亜鉛板を浸すと，その亜鉛は③(酸化・還元)され**A**となる。

異なる2種類の金属を電解質溶液に浸し導線で結ぶと，(**ア**)の大きな金属から小さな金属へ(**イ**)が移動して電池ができる。電池は(**ウ**)反応に伴って放出される(**エ**)エネルギーを(**オ**)エネルギーとして取り出す装置である。

- (1) 下線部①～③の括弧内の語句から，適切なものを選んで記せ。
- (2) (**ア**)～(**オ**)に入る適切な語句を記せ。なお，(**ア**)～(**オ**)にはすべて異なる語句を用いること。
- (3) **A** を化学式で記せ。

問2

アンモニア合成反応は可逆反応であり，熱化学方程式は次式で表される。
窒素と水素を混合し，密閉容器内で反応させたところ，アンモニアを生成して
平衡状態に達した。



アンモニアの生成率を大きくするためには，(ア)の原理より，容器内の
(イ)を高くし，(ウ)を低くするとよい。工業的には，(ウ)を低
くすると平衡状態に達するまでの時間が長くなるので，(エ)として働く物
質を加える。

- (1) (ア)～(エ)に入る適切な語句を記せ。
- (2) (エ)の一般的な特徴について，最も適切な記述を次のあ～えより，
1つ選び，記号で記せ。

- あ 反応の平衡定数を大きくする。
い 反応速度を大きくする。
う 反応の前後で自身が変わる。
え 反応熱を小さくする。

第3問 次の文章を読み、以下の問1～問6に答えよ。

3種類の金属 **A～C** は次の**ア～ウ**のいずれか1つに、3種類の酸 **D～F** は次の**エ～カ**のいずれか1つにそれぞれ対応する。

ア	金	イ	銀	ウ	銅
エ	濃硝酸	オ	希硝酸	カ	希硫酸

金属 **A～C** の単体からなる小片、酸 **D～F** の溶液とアンモニア水を用いて次の実験1～5を行った。

実験1 金属 **A～C** をそれぞれ酸 **D** に加えたところ、金属 **A** と金属 **B** はいずれも無色の同じ気体を発生して溶解した。金属 **C** は反応しなかった。

実験2 金属 **A～C** をそれぞれ酸 **E** に加えたところ、金属 **A** と金属 **B** はいずれも赤褐色の同じ気体を発生して溶解した。金属 **C** は反応しなかった。

実験3 金属 **A～C** をそれぞれ酸 **F** に加えたところ、金属 **A～C** はいずれも反応しなかった。

実験4 **実験1** において、金属 **A** が溶解した後の溶液に、少量のアンモニア水を加えると沈殿が生成した。さらに、アンモニア水を過剰に加えると沈殿が溶けて深青色の溶液が得られた。

実験5 **実験1** において、金属 **B** が溶解した後の溶液に、少量のアンモニア水を加えると沈殿が生成した。さらに、アンモニア水を過剰に加えると沈殿が溶けて (**a**) の溶液が得られた。

問1 金属 **A～C** および酸 **D～F** に対応する金属および酸を**ア～カ**から選び、それぞれ記号で記せ。

問2 **実験1** および**実験2** で発生した気体をそれぞれ化学式で記せ。

問3 実験2で発生した気体の捕集方法として最も適切なものを次のあ～うから1つ選び記号で記せ。

あ 水上置換 い 上方置換 う 下方置換

問4 実験4および実験5で生成した沈殿をそれぞれ化学式で記せ。

問5 実験4の沈殿の溶解により、金属Aのイオンに1種類の配位子が複数結合した正方形の錯イオンが生成する。生成した錯イオンを化学式で記せ。

問6 実験5の(a)に入る最も適切な語句を次のあ～えから1つ選び記号で記せ。

あ 淡緑色 い 黄褐色 う 赤紫色 え 無色

第4問 次の文章を読み、以下の問1～問4に答えよ。

芳香族化合物は、香料や医薬品などとして幅広く利用されており、置換基の数や種類によって異なる化学的諸性質を示す。以下の化合物 **A**～**H** は、いずれもベンゼンに置換基が結合した芳香族化合物である。これらのうち、化合物 **A**, **B**, **C** は、炭素、水素、酸素から構成される分子量 108 の構造異性体である。化合物 **A** と **B** はナトリウムと反応して水素を発生するが、化合物 **C** はナトリウムと反応しない。化合物 **A** には置換基の位置が異なる2つの異性体（位置異性体）が存在する。化合物 **A** とその位置異性体は、消毒用セッケン液の成分として病院などで利用されている。①ベンゼン環にニトロ基を1つ導入する反応で、化合物 **A** は2種類の生成物を与える可能性がある。同様の反応を行った場合、化合物 **A** の2つの位置異性体は、それぞれ4種類の生成物を与える可能性がある。化合物 **B** を穏やかな条件で酸化すると、銀鏡反応を示す化合物 **D** が生成し、さらに酸化すると有機酸である化合物 **E** を生じる。

柳の樹皮は熱を下げ、痛みを和らげる生薬として古くから使われていた。この柳の樹皮に含まれる活性成分も芳香族化合物である。この成分は、体内でまず加水分解を受けて化合物 **F** に変換され、さらに酸化を受けて解熱などの作用を示す化合物 **G** となる。化合物 **G** は、ナトリウムフェノキシドを二酸化炭素と高温・高圧のもとで反応させ、その後、希硫酸で処理することにより工業的に生産される。化合物 **G** は、経口摂取すると胃に炎症を起こすなどの副作用を示す。そこで、内服可能な解熱鎮痛薬として化合物 **H** が開発された。化合物 **H** は、化合物 **G** に無水酢酸を作用させてつくられる。

問1 下線部①について、2種類の生成物の構造式を「解答上の注意」の例にならって記せ。

問2 化合物 **F** 31 mg を正確に秤量し、元素分析装置で完全に燃焼させると、二酸化炭素 77 mg と水 18 mg が生じる。化合物 **F** の組成式を記せ。

問3 化合物 **C**~**H** の構造式を「解答上の注意」の例にならって記せ。

問4 化合物 **A**~**H** のうち塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えると呈色反応を示す化合物をすべて選び、記号で記せ。

第5問 以下の問1, 問2に答えよ。

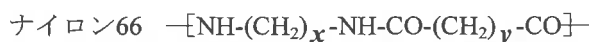
問1

化学合成繊維はモノマーの結合様式に基づいて大きく分類できる。ナイロン66に代表される(ア)系合成繊維, ポリエチレンテレフタレートに代表される(イ)系合成繊維がある。これらは縮合重合反応で合成される。一方, ポリエチレンは, (ウ)重合反応によってつくられる。レーヨンと呼ばれる再生繊維はセルロースを化学的に処理してつくられ, そのモノマーは(エ)結合と呼ばれる共有結合でつながっている。

分子間力は高分子化合物の物性に強く影響する。セルロースが水に溶けにくいのは, 直線状のセルロース分子間に多数の(オ)が形成されているためである。ヨウ素がデンプンに結合して呈色するのは, アミロースや(カ)などの多糖のらせん構造の内部にヨウ素が取り込まれるためである。①水に溶けた高濃度のタンパク質は(キ)として挙動するので, 多量の電解質を添加すると析出する。これはタンパク質の表面から水分子が奪われるためである。

(1) (ア)~(キ)にあてはまる適切な語句を記せ。

(2) ナイロン66とナイロン6の構造中の炭素鎖長を表す x, y, z に入る整数を記せ。

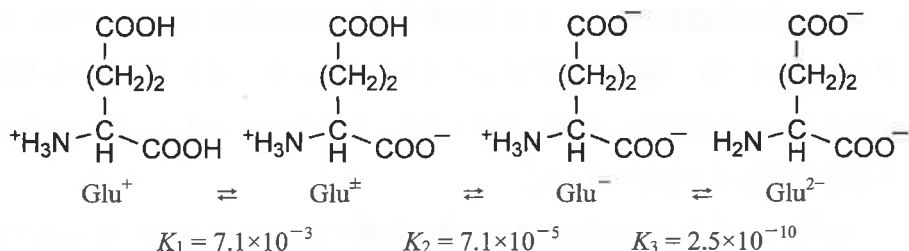


(3) 下線部①の操作の名称として最も適切な語句を下記の選択肢から1つ選び, 記号で記せ。

A 泳動 B 塩析 C 解離 D 凝析 E 透析

問 2

グルタミン酸は2つのカルボキシ基と1つのアミノ基をもち、以下の4つの電離状態をとることができる。これらの電離状態を Glu^+ 、 Glu^\pm 、 Glu^- 、 Glu^{2-} と表記して、それぞれの電離定数を K_1 、 K_2 、 K_3 とする。

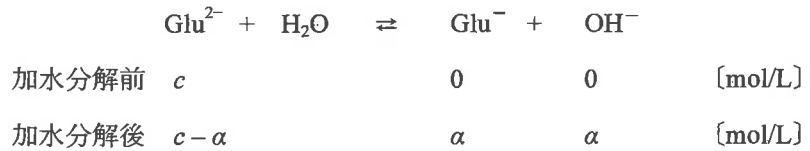


- (1) 0.10 mol/Lの Glu^+ と0.10 mol/Lの Glu^- を含む100 mLの水溶液がpH = 4.2を示した。このとき Glu^+ と Glu^{2-} の濃度は無視できるほど低いとする。この溶液に塩酸を滴下して平衡を移動させて、同じ濃度の Glu^+ と Glu^\pm のみを含む水溶液とした。このときの水溶液のpHを計算せよ。小数第2位を四捨五入して小数第1位まで記せ。必要ならば $\log_{10} 7.1 = 0.85$ を用いよ。
- (2) 1.0×10^{-2} molの Glu^{2-} の二ナトリウム塩を水に溶かして100 mLの溶液にしたとき、pHがいくらになるかを下記の手順で計算する。(あ) ~ (え)に入る適切な数値を記せ。

塩の加水分解定数 K_h を、水のイオン積 K_w を用いて次のように定義する。

$$K_h = \frac{K_w}{K_3}$$

ここで $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ の値を用いて $K_h = (\text{あ}) \times 10^{-5}$ が得られる。次に Glu^{2-} が加水分解する前の濃度 $c = (\text{い})$ mol/Lであり、塩の加水分解の平衡反応において生じる水酸化物イオンの濃度を α とすると電離平衡に達したときの各成分の濃度は次のようになる。



塩の加水分解の平衡定数 K_h を下記の式で表す。

$$K_h = \frac{\alpha^2}{c - \alpha}$$

c に対して α は十分に小さいので

$$K_h \approx \frac{\alpha^2}{c}$$

とおける。

$$\alpha > 0 \text{ なので } \alpha \approx \sqrt{K_h \cdot c} = (\text{う}) \text{ mol/L}$$

$\text{pH} = 14 + \log_{10}[\text{OH}^-]$ なので $\text{pH} = (\text{え})$ と計算できる。

pH は、小数第2位を四捨五入して小数第1位まで記せ。必要ならば $\log_{10}2 = 0.30$ を用いよ。