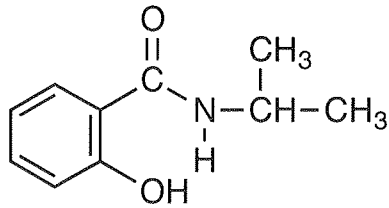


化 学

「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。指定のない限り、原子量には、 $H = 1.0$ 、 $C = 12$ 、 $O = 16$ 、 $Cu = 64$ を用いよ。

構造式は、下記の例にならって記せ。



例

第1問

問1

単体金属の代表的な結晶構造として、体心立方格子、面心立方格子、六方最密構造がある。半径 r の球形の原子が隣り合う原子と接触していると考え、体心立方格子の金属結晶では、単位格子の1辺の長さ a を用いて $r = \frac{(\text{あ})}{4} a$ 、同様に面心立方格子の金属結晶では $r = \frac{(\text{い})}{4} a$ と表すことができる。また、単位格子中に原子が占める体積の割合（充填率）は、体心立方格子で $\frac{(\text{あ})}{(\text{う})} \pi \times 100 (\%)$ 、面心立方格子で $\frac{(\text{い})}{(\text{え})} \pi \times 100 (\%)$ と表すことができる。ここで、 π は円周率である。

金属には、水素と反応し水素化物を生成することで、水素を取り込むものが多い。単体金属の水素化物が比較的容易に生成するのに対して、単体金属の水素化物から水素を取り出すためには大きなエネルギーが必要である。異なる金属元素を組み合わせることで、水素の取り込みと取り出しの双方が容易になる場合がある。このような多量の水素を吸蔵・放出できる合金は、水素吸蔵合金とよばれる。ニッケルを主成分とする合金では、合金の体積 1.0 L あたり約 100 mol の水素原子を取り込むことができる。一般的に、市販の水素ガスボンベには、大気圧の約 150 倍の圧力で水素ガスが充填されている。50 mol の水素ガス (H_2) の体積は、 0°C 、150 atm では約① $(4.5 \cdot 7.5 \cdot 22.4 \cdot 100 \cdot 1120)$ L になる。これより、水素吸蔵合金は、小さな体積で非常に多くの水素を吸蔵していることがわかる。

- (1) (あ) ~ (え) にあてはまる適切な数値を、次の数値群の中から選んで記せ。

数値群 : 1, $\sqrt{2}$, $\sqrt{3}$, 2, 3, 4, 6, 8, 10

- (2) 下線部①の括弧内の数値から、適切なものを選んで記せ。ただし、水素ガスは理想気体とみなし、標準状態における理想気体 1.0 mol あたりの体積は 22.4 L とする。

- (3) 面心立方格子の構造をもつ単体金属 M の結晶がある。この金属 M の結晶に、金属原子 1.0 mol あたり、1.0 mol の水素原子が結晶中に取り込まれて、水素化物 MH が生成したとする。このとき、金属 M の結晶 1.0 L あたり何 mol の水素原子が取り込まれたか。有効数字 2 桁で記せ。ただし、金属 M の結晶の単位格子の体積を $1.2 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$ とし、水素原子が取り込まれた際に、単位格子中の金属原子の数と単位格子の体積は変化しなかったとする。また、アボガドロ数を 6.0×10^{23} とする。

問 2

金属が水または水溶液中で陽イオンになろうとする性質を、金属のイオン化傾向といい、反応性を説明する際に役に立つ。イオン化傾向の (あ) カルシウムは、(い) 作用が強く、①常温の水と反応して気体が発生する。また、(う) は、常温の水とは反応せず、高温の水蒸気と反応して気体が発生する。

水素よりもイオン化傾向の (え) (お) は、塩酸や希硫酸には溶けないが、水素よりもイオン化傾向の (か) ②亜鉛は、塩酸と反応して気体が発生する。

- (1) (あ) ~ (か) にあてはまる適切な語句を、次のア〜クから選び記号で記せ。同じ記号を繰り返し選んでもよい。

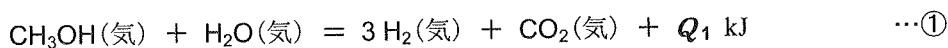
ア	大きな	イ	小さな	ウ	酸化	エ	還元
オ	アルミニウム	カ	ナトリウム	キ	銅	ク	スズ

- (2) 下線部①でカルシウムと常温の水との反応を化学反応式で記せ。
- (3) 下線部②で生じる気体は、亜鉛と水酸化ナトリウム水溶液との反応によっても生じる。亜鉛と水酸化ナトリウム水溶液との反応を化学反応式で記せ。

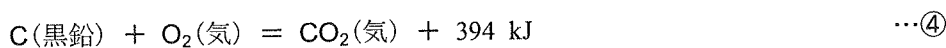
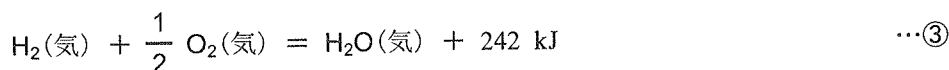
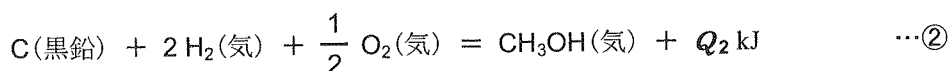
第2問

問1

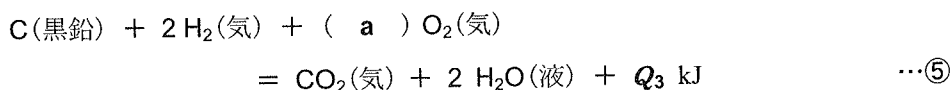
メタノールと水から、水素を製造する方法がある。この製造方法では、気化させたメタノールと水蒸気を、触媒を用いて反応させて、水素と二酸化炭素を得る。この反応を熱化学方程式で表すと、



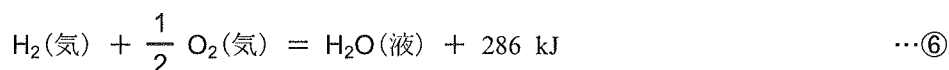
となる。 Q_1 は発熱の場合は正、吸熱の場合は負の値となる。以下の熱化学方程式も同様である。 Q_1 を求めるためには、式中に示された物質の生成熱がそれぞれ必要である。 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{気})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{気})$ 、 $\text{CO}_2(\text{気})$ の生成熱は、それぞれ次の熱化学方程式で表される。なお、 $\text{H}_2(\text{気})$ のような(あ)の生成熱は0である。



Q_2 は、(い)の法則により、式②の反応物(酸素を除く)が完全燃焼する際の反応熱と、式②の生成物である $\text{CH}_3\text{OH}(\text{気})$ の燃焼熱から間接的に求めることができる。まず、式②の反応物(酸素を除く)が完全燃焼するときの反応熱 Q_3 は、次の熱化学方程式で表される。



Q_3 は、式④で示した $\text{CO}_2(\text{気})$ の生成熱と、次の熱化学方程式で表した $\text{H}_2\text{O}(\text{液})$ の生成熱から求められる。



また、式②の生成物である $\text{CH}_3\text{OH}(\text{気})$ の燃焼熱は、次のように表される。



(1) (あ), (い) にあてはまる適切な語句を以下のア～クからそれぞれ選び記号で記せ。

ア	化合物	イ	希ガス	ウ	単体	エ	非金属
オ	ヘンリー	カ	ヘス	キ	化学平衡	ク	ラウール

(2) (a), (b) にあてはまる数値を、整数または既約分数で記せ。

(3) Q_3 の値を求めよ。

(4) Q_2 の値を求めよ。

(5) 式①の反応により水素 1.2 kg を得た。この反応で発生した、あるいは吸収された熱量は何 kJ か。発熱の場合は+、吸熱の場合は-の符号をつけて、有効数字 2 桁で記せ。

(6) 式①の反応により水素 1.2 kg を得た。この反応に必要な水蒸気を液体の水から得るとき、液体の水の蒸発によって発生する、あるいは吸収される熱量は何 kJ か。発熱の場合は+、吸熱の場合は-の符号をつけて、有効数字 2 桁で記せ。ただし、水および水蒸気の温度変化は無視できるものとする。

問 2

発泡ポリスチレン製の容器に水 46.0 g を入れ、よくかき混ぜながら尿素(分子量 60) 4.0 g を加えてすべて溶解させた。このとき、液温の変化を調べたところ、図 1 のような結果が得られた。①点 A で尿素の溶解を開始し、点 B ですべての尿素が溶解した。この間、液温は低下した。②点 B から点 C の間では、液温は時間に対して一定の割合で上昇した。容器周囲の温度は 20.0°C、点 A, B, C, D, E の温度はそれぞれ、20.0°C、15.8°C、16.4°C、15.2°C、15.5°C であった。

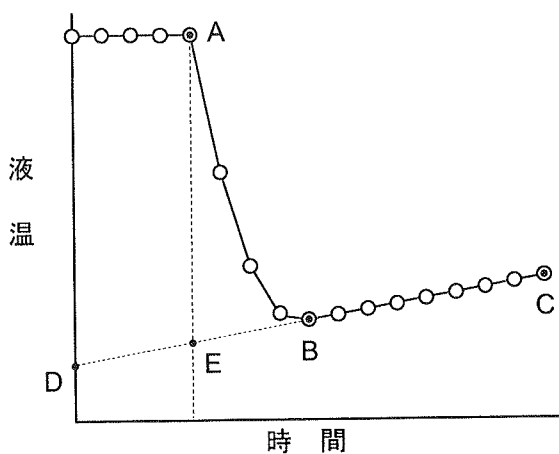


図 1 尿素の水への溶解における液温の変化

- (1) 下線部①, ②に関して、図 1 中の点 A から点 B の間、および点 B から点 C の間でそれぞれ起こっていることとして、適切な記述を以下のア～オからすべて選び、記号で記せ。同じ記号を繰り返し選んでもよい。

- ア 液の周囲への熱の放出
- イ 液の周囲からの熱の吸収
- ウ 尿素の水への溶解による発熱
- エ 尿素の水への溶解による吸熱
- オ 中和による発熱

- (2) この実験結果から尿素の水への溶解熱を求めると何 kJ/mol となるか。発熱の場合は+，吸熱の場合は-の符号をつけて，有効数字 2 桁で記せ。ただし，液の比熱を $4.20 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$ とする。

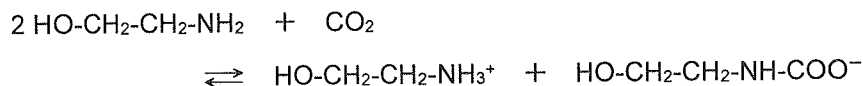
第3問

問1

化石燃料の燃焼などの人類の活動により、温室効果ガスである二酸化炭素(CO₂)の大気内濃度は年々上昇しており、2016年には 4.03×10^{-2} % (体積百分率)に到達している。大気内のCO₂濃度の上昇と連動し、①海水や湖沼水のCO₂濃度も上昇していると考えられる。

地球温暖化への対策として、CO₂排出量の削減に向けた取り組みが国際協定(パリ協定)に基づき各国で進められている。特に火力発電所や工場から排出されるCO₂を、一度溶媒に吸収させてから取り出すことで回収する技術が重要視されており、その有力な方法として②アミン水溶液を用いた化学的吸収法がある。

- (1) 下線部①に関して、CO₂濃度が 4.03×10^{-2} % (体積百分率)である大気(20℃, 1.01×10^5 Pa)中に水10.0Lがあり、気液平衡状態になっているとする。この水に含まれるCO₂の質量は何gか。有効数字2桁で記せ。ただし20℃において、CO₂の圧力が 1.01×10^5 Paのとき、水1LへのCO₂の溶解度は 3.90×10^{-2} molである。大気中の気体成分はすべて理想気体とみなし、水の体積変化や蒸気圧は無視できるものとする。
- (2) 下線部②に関して、CO₂を吸収するアミンの代表的なものとしてモノエタノールアミン(HO-CH₂-CH₂-NH₂)がある。CO₂はモノエタノールアミン水溶液に溶解し、次のように可逆的に反応する。



この反応式における左辺から右辺への反応はCO₂の吸収であり、発熱反応である。また、図2は60℃, 100℃, 140℃におけるCO₂の分圧とモノエタノールアミン水溶液へのCO₂の溶解度の関係を表している。

- a) 20% (体積百分率) の CO_2 と 80% の窒素 (N_2) からなる気体を、 100°C 、 400 kPa においてモノエタノールアミン 20% (質量パーセント) 水溶液に接触させ、 CO_2 を十分に吸収させた。次のア～エの中で、この水溶液から CO_2 を最も多く放出させることができる方法を選び、記号で記せ。ただし、気体中の CO_2 と N_2 の体積比は吸収・放出の前後で変化しないとみなしてよい。

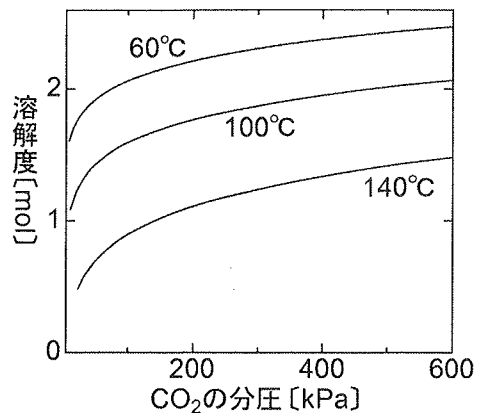


図2 モノエタノールアミン水溶液 (20%) 1 L への CO_2 の溶解度

- ア 圧力を一定に保ちながら、温度を 140°C に上げる。
- イ 圧力を一定に保ちながら、温度を 60°C に下げる。
- ウ 温度を一定に保ちながら、圧力を 600 kPa に上げる。
- エ 温度を一定に保ちながら、圧力を 200 kPa に下げる。

- b) 一般的に、効率のよい CO_2 の回収を実現するためには、吸収時には短時間で多くの CO_2 を吸収し、放出時には少ない熱エネルギーで多くの CO_2 を放出するアミンを用いる必要がある。このような機能を果たすアミンの性質、あるいはアミン水溶液の性質としてふさわしいものを、次のア～エからすべて選び、記号で記せ。

- ア アミン水溶液への CO_2 の溶解度が小さい。
- イ 吸収時と放出時のアミン水溶液への CO_2 の溶解度の差が大きい。
- ウ アミンと CO_2 の反応の活性化エネルギーが小さい。
- エ アミンと CO_2 の反応の反応熱が大きい。

問2

エネルギーの効率的な貯蔵手段の1つとして、充電によりくり返し電気エネルギーを蓄え、使用することができる（あ）電池が使われている。（あ）電池の代表的なものとして、リチウムイオン電池があげられる。リチウムイオン電池では、主に正極活物質にコバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）などの金属酸化物、負極活物質にリチウムを含む炭素が用いられている。炭素には、無色・透明で3次元の立体網目構造をもつ（い）、筒状構造のカーボンナノチューブ、あるいは、すす（煤）や木炭のように不規則な化学構造をもつ（う）など、数種の（え）があるが、導電性が高く安価な黒鉛が主に負極に利用されている。電池の充電時には、リチウムイオンが電解液を經由して正極から負極に移動し、放電時には逆向きに移動する。

(1) （あ）にあてはまる適切な語句を次のア～エから選び、記号で記せ。

ア 一次 イ 二次 ウ 乾 エ 燃料

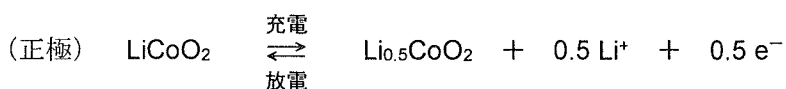
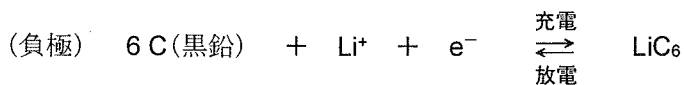
(2) （い）、（う）にあてはまる適切な語句を次のア～オから選び、記号で記せ。

ア 黒鉛 イ ダイヤモンド ウ グラフェン
エ 無定形炭素 オ フラーレン

(3) （え）にあてはまる適切な語句を記せ。

(4) 標準的なリチウムイオン電池の負極では、充電時に黒鉛（C）にリチウムイオンが入り、充電率100%（満充電）で LiC_6 になる。また、正極では充電により LiCoO_2 からリチウムイオンが抜け出す。満充電になるまでに正極の約半分のリチウムが出て負極に移動するが、残りの約半分は満充電でも正極に残った状態になる。正極から負極に移動するリチウムと正極内に残

るリチウムが等量であるとした場合、この電池の負極と正極の反応について、それぞれ反応式で示すと以下ようになる。



上式では、それぞれ左辺が充電率 0%、右辺が充電率 100% (満充電) の状態に対応している。以上の前提に基づいて、以下の設問 a)~c) に答えよ。ただし、ここでは原子量には Li=7.00, C=12.0, O=16.0, Co=59.0 を用いよ。

- a) リチウムイオン電池を使用していたところ、充電率が 50%まで減少したため、満充電になるまで充電した。この電池の充電率 50%から満充電までの充電について、負極の反応式を記せ。ただし、充電率 50%における負極の組成式は LiC_{12} ($\text{Li}_{0.5}\text{C}_6$ と表記してもよい) であり、満充電のときの組成式は LiC_6 であるとする。
- b) 設問 a) で用いた電池において、負極の炭素 (黒鉛) の質量が 1.44 g であった場合、充電率 50%から満充電までの充電操作により電池に充電された電気量は何クーロン (C) か。整数で答えよ。ただし、ファラデー定数を $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ とする。
- c) 一般的に、リチウムイオン電池は正極と負極の充電容量 (蓄えることができる電気量) が正確に一致するように、それぞれの電極活物質の質量を決めてつくられている。負極として黒鉛 1.44 g を用いた場合、正極活物質として LiCoO_2 を何 g 用いれば正極と負極の充電容量が等しくなるか。有効数字 3 桁で記せ。

第4問

2つのエステル結合を含む分子式 $C_{14}H_{18}O_4$ の化合物を加水分解すると、ジカルボン酸 **A**、光学異性体をもたない化合物 **B**、光学異性体の等量混合物（ラセミ体）である化合物 **C** が生成した。

ジカルボン酸 **A** を加熱すると、分子式 $C_8H_4O_3$ の化合物 **D** が生成した。化合物 **D** は、酸化バナジウム(V)を触媒として、*o*-キシレンを酸素と反応させることにより、工業的に製造されている。

化合物 **B**、**C** をそれぞれ水酸化ナトリウム水溶液中でヨウ素と反応させると、いずれからも特異臭をもつ黄色の沈殿が生じた。化合物 **B** を硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液と反応させると、銀鏡反応を示す化合物 **E** が生成した。化合物 **E** は、塩化パラジウム(II)と塩化銅(II)を触媒として、エチレンを酸素と反応させることにより、工業的に製造されている。化合物 **C** を加熱した濃硫酸と反応させると、アルケン **F**、**G**、**H** が生成した。

アルケン **F** と **G** は互いに立体異性体の関係であり、アルケン **F** と **H** は互いに構造異性体の関係であった。アルケン **F**、**G** をそれぞれ硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液と反応させると、いずれからも単一の化合物 **I** が生成した。

①アルケン **H** を白金を触媒として、水素と反応させると、化合物 **J** が得られ、
②アルケン **H** を臭素と反応させると、ラセミ体の化合物 **K** が得られた。また、
③アルケン **H** を臭化水素と反応させると、ラセミ体の化合物 **L** が主生成物として得られた。

問1 化合物 **B**、**C**、**D**、**E**、**I**、**J**、**K**、**L** の構造式を記せ。なお、光学異性体を区別して記す必要はない。

問2 次のア～カに記した下線部①～③の反応物のうち、酸化されるもの、および還元されるものをそれぞれすべて選び、記号で記せ。なお、化合物中の臭素原子の酸化数は、 -1 として考えよ。

- ア 下線部①のアルケン H
- イ 下線部①の水素
- ウ 下線部②のアルケン H
- エ 下線部②の臭素
- オ 下線部③のアルケン H
- カ 下線部③の臭化水素

第5問

問1

合成繊維の1つである(あ)は、環状の(い)である① ϵ -カプロラク
タムを開環重合させることにより得ることができる。ポリ乳酸の合成においても、
開環重合が利用されている。ポリ乳酸は、多数の乳酸が(う)結合によって
連なった高分子化合物である。ポリ乳酸は、2分子の乳酸が脱水縮合した環状の
(う)である②ラクチドを開環重合させることにより得ることができる。ポ
リ乳酸は、生体内の酵素や微生物によって分解される(え)性高分子である。
ポリ乳酸でつくられた糸は、生体内で分解・吸収されるため、外科手術用の縫合
糸として利用されている。

(1) 下線部①, ②について、それぞれの構造式を記せ。なお、立体異性体を
区別して記す必要はない。

(2) (あ)～(え)にあてはまる適切な語句を次のア～ソから選び、
記号で記せ。

ア	エーテル	イ	エステル	ウ	酸無水物
エ	アセタール	オ	アミン	カ	アミド
キ	ナイロン6	ク	ナイロン66	ケ	ビニロン
コ	アラミド	サ	アクリル	シ	導電
ス	生分解	セ	光透過	ソ	感光

(3) 平均分子量 5.4×10^4 のポリ乳酸 10 g を完全に加水分解した。このポリ乳
酸の平均重合度を有効数字 2 桁で記せ。また、この加水分解反応で消費
された水の質量は何 g か。有効数字 2 桁で記せ。

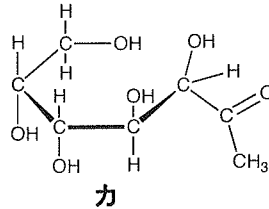
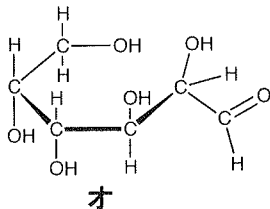
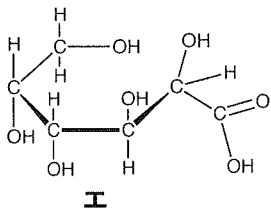
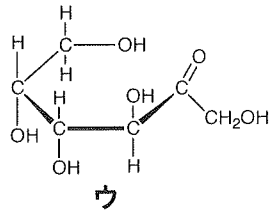
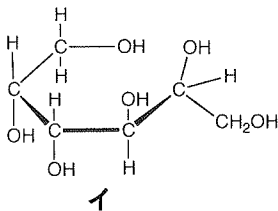
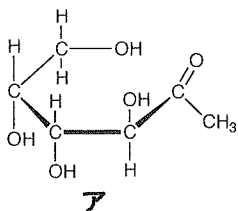
問2

グルコースは結晶中では六員環構造で存在する。この六員環構造は（ あ ）構造をもつことから、水溶液中で六員環構造の一部が開環して鎖状構造となる。そのため、水溶液中では六員環構造と鎖状構造が平衡状態にある。鎖状構造のグルコースは（ い ）基をもつため、グルコースの水溶液は還元性を示す。フルクトースは結晶中では主に六員環構造で存在し、水溶液中では六員環構造と鎖状構造、および五員環構造が平衡状態にある。フルクトースの塩基性水溶液は還元性を示す。これは、①鎖状構造のフルクトースが、塩基性水溶液中で（ い ）基をもつ②異性体 **A** へと変化するためと考えられている。スクロースに酵素インベルターゼを作用させると、スクロースが加水分解されてグルコースとフルクトースの等量混合物である（ う ）となる。

(1) （ あ ）～（ う ）にあてはまる適切な語句を次のア～ケから選び、記号で記せ。

ア	アセタール	イ	ヘミアセタール	ウ	アセテート
エ	ヒドロキシ	オ	アルデヒド	カ	カルボキシ
キ	転化糖	ク	二糖	ケ	ラセミ体

(2) 下線部①、②について、それぞれの構造式を次のア～カから1つ選び、記号で記せ。



- (3) スクロース 17.1 g を水に溶解して、酵素インベルターゼを加えて反応させた。この溶液を煮沸したのち、十分量のフェーリング液を加えて加熱したところ、酸化銅(I)が 4.32 g 析出した。このとき、スクロースの何%が加水分解されたか。整数で記せ。ただし、グルコースの分子量を 180 とし、還元糖 1.0 mol を含む水溶液と十分量のフェーリング液との反応では、酸化銅(I)が 1.0 mol 生成するものとする。