

# 化 学

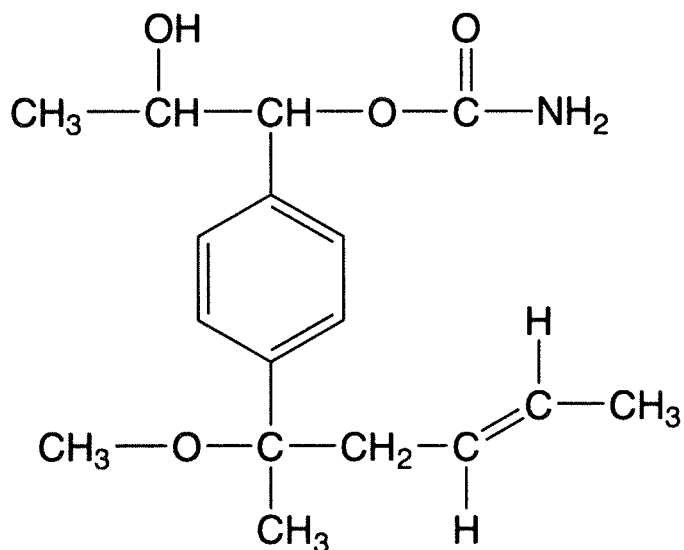
## 「解答上の注意」

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 = 1.00, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0, Na = 23.0,

Fe = 56.0 を用いよ。

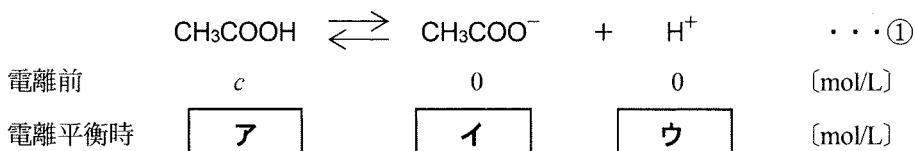
構造式は、指定のない限り、下記の例にならって記せ。



例

## 第1問

問1 酢酸  $\text{CH}_3\text{COOH}$  の水溶液のモル濃度を  $c$  mol/L、電離度を  $\alpha$  とすると、平衡時のモル濃度の関係は次のようになる。



したがって、酢酸の電離定数  $K_a$  は  $c$  と  $\alpha$  を用いて以下の式②で表すことができる。

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{\boxed{\text{イ}} \boxed{\text{ウ}}}{\boxed{\text{ア}}} = \boxed{\text{エ}} \dots \textcircled{2}$$

式②で  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ ,  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ ,  $[\text{H}^+]$  は、それぞれ酢酸、酢酸イオン、水素イオンのモル濃度である。ここで電離度  $\alpha$  は 1 に比べて非常に小さく、 $1 - \alpha$  を 1 とみなすことができる。したがって、 $\alpha$  は以下の式③で表すことができる。

$$\alpha = \boxed{\text{オ}} \dots \textcircled{3}$$

式③より、温度が一定ならば、濃度  $c$  が低くなると電離度  $\alpha$  は ( あ ) ことがわかる。すなわち、式①の酢酸の電離平衡は ( い )。電離平衡状態における  $[\text{H}^+]$  は  $\boxed{\text{ウ}}$  なので、これに式③を代入すると、 $[\text{H}^+]$  は以下の式④で表すことができる。

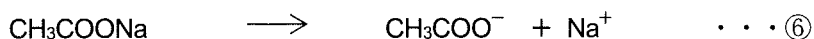
$$[\text{H}^+] = \boxed{\text{カ}} \dots \textcircled{4}$$

したがって、酢酸水溶液の pH は  $K_a$  と  $c$  を用いて以下の式⑤で表すことができる。

$$\text{pH} = \boxed{\text{キ}} \dots \textcircled{5}$$

式①の電離平衡が成り立つ酢酸水溶液に、酢酸ナトリウム  $\text{CH}_3\text{COONa}$  の結晶を

$c_s$  mol/L になるように加えて溶かした。その時、酢酸ナトリウムは以下の式⑥のように完全に電離する。



そのため、式①の電離平衡は（ う ）。酢酸ナトリウム添加による溶液の体積変化はないものとする、この混合溶液中には、酢酸と酢酸イオンがそれぞれ  $c$  mol/L と  $c_s$  mol/L ずつ存在していると考えてよい。したがって、水溶液の pH は  $c$ 、 $c_s$  および  $K_a$  を用いて以下の式⑦で表すことができる。

$$\text{pH} = -\log_{10} K_a + \boxed{\text{ク}} \quad \dots \textcircled{7}$$

この混合溶液において  $c \approx c_s$  の場合、少量の酸や塩基を加えても、pH が大きく変化せず、ほぼ一定に保たれる。このような作用を（ え ）作用といい、このような作用を示す水溶液は（ え ）液と呼ばれている。

(1)  $\boxed{\text{ア}} \sim \boxed{\text{ク}}$  に入る適切な式を  $c$ 、 $c_s$ 、 $\alpha$  および  $K_a$  の中から適切なものを用いて記せ。

(2) （ あ ）～（ え ）にあてはまる語句として適切なものを、次の a～i の中から1つずつ選び、記号で記せ。

- |          |          |         |
|----------|----------|---------|
| a 小さくなる  | b 大きくなる  | c 変化しない |
| d 右に移動する | e 左に移動する | f 移動しない |
| g 緩衝     | h 浸透     | i コロイド  |

(3) 0.20 mol/L の酢酸水溶液 1.0 L に、酢酸ナトリウムの結晶 0.30 mol を溶かした溶液がある。この時、結晶の溶解による溶液の体積変化はないものとする。この溶液の pH を有効数字 2 桁で求めよ。なお、酢酸の電離定数  $K_a$  は  $2.7 \times 10^{-5}$  mol/L とする。また、 $\log_{10} 2 = 0.30$ 、 $\log_{10} 3 = 0.48$ 、 $\log_{10} 2.7 = 0.43$  として計算せよ。

問2 標準大気圧は  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  で、これは1気圧である。1気圧のときの酸素および窒素の水に対する溶解度を表1に示した。

表1 水1 mLに対する酸素および窒素の溶解度

| 温度    | 酸素                              | 窒素                              |
|-------|---------------------------------|---------------------------------|
| 20 °C | $3.1 \times 10^{-2} \text{ mL}$ | $1.6 \times 10^{-2} \text{ mL}$ |

表1では、水1 mLに溶ける酸素および窒素の物質量を標準状態(0 °C, 1気圧)における体積に換算してある。気体は理想気体とし、標準状態における気体のモル体積は  $22.4 \text{ L/mol}$ 、気体定数  $R$  は  $8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$  とする。また、気体の溶解度と圧力の間にはヘンリーの法則が成り立つものとする。

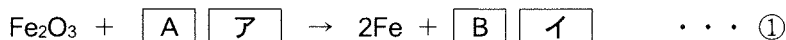
- (1) 20 °Cにおいて、1気圧の空気が水1.0 Lに接しているとき、溶けている酸素と窒素はそれぞれ何 g か。有効数字2桁で求めよ。なお、空気は、窒素と酸素の体積比が4 : 1の混合気体とする。
- (2) 容積が1.1 Lの容器に水1.0 Lと酸素  $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$  を入れ、容器を密閉したまま20 °Cに保った。溶解平衡に達したときの酸素の圧力は何 Pa か。また、水に溶けている酸素は何 mol か。それぞれを有効数字2桁で求めよ。なお、酸素の水への溶解にともなう水の体積変化、および水の蒸気圧は無視できるものとする。また、密閉容器の体積は変化しないものとする。

## 第2問

鉄とその性質に関して、以下の問1～問3に答えよ。

問1 鉄の製錬についての次の文章を読み、以下の(1)～(4)に答えよ。

溶鉱炉に鉄鉱石とコークス、石灰石を入れ、下から熱風を吹き込む。すると炉内で生じた **ア** が鉄鉱石と反応し、鉄が遊離して下にたまる。



このようにして得られた鉄は銑鉄と呼ばれ、**ウ** を約4%含んでいるため、硬くてもろい。この銑鉄を転炉の中に入れて **エ** を吹き込み、**ウ** の含有量を2～0.02%に減らしたものが鋼である。

(1) 空欄 **ア** ～ **エ** に化学式を、**A**、**B** に数字を入れて、文章を完成させよ。

(2) 溶鉱炉に石灰石を投入する主たる目的を、20字程度で記せ。

(3) 標準状態における式①の反応熱を、表1の生成熱のデータから計算せよ。

表1 標準状態における生成熱

| 化合物                            | 生成熱 (kJ/mol) |
|--------------------------------|--------------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 824          |
| CaO                            | 635          |
| CaCO <sub>3</sub>              | 1207         |
| CO                             | 111          |
| CO <sub>2</sub>                | 394          |

(4) 鉄に鉄以外の金属元素を添加してさびにくくしたものにステンレス鋼がある。ステンレス鋼に添加されている主な金属元素を2つあげ、元素記号で記せ。

問2 鉄の結晶構造についての次の文章を読み、以下の(1)～(5)に答えよ。

なお、必要があれば $\sqrt{2} = 1.41$ 、 $\sqrt{3} = 1.73$ の値を用いて計算せよ。

常温の鉄は、 $\alpha$ -Feとよばれ体心立方の結晶格子をとるが、910℃以上では $\gamma$ -Feとよばれる面心立方へと結晶格子が変化する。 $\alpha$ -Feと $\gamma$ -Feの結晶格子を比較すると、 $\alpha$ -Feの単位格子中に含まれる鉄原子は **A** 個であるのに対し、 $\gamma$ -Feの単位格子中に含まれる鉄原子は **B** 個となる。

次に、 $\alpha$ -Feと $\gamma$ -Feの各結晶格子における隙間の大きさを考える。ここで隙間の大きさとは、周囲を原子で囲まれた空隙に入ることができる球の最大半径と定義する。図1に、それぞれの結晶格子について最も大きな隙間の形を示す。 $\alpha$ -Feの隙間は4個の鉄原子に囲まれており、一方、 $\gamma$ -Feの隙間は6個の鉄原子に囲まれている。鉄原子は半径 $R$ の硬い球体であり、隣り合う鉄原子は互いに接しているとする、 $\alpha$ -Feの隙間の大きさは $0.29R$ となり、同様に $\gamma$ -Feの隙間の大きさは **C**  $R$ となる。すなわち、 $\gamma$ -Feの隙間の大きさは $\alpha$ -Feの隙間の大きさ(あ)ことがわかる。

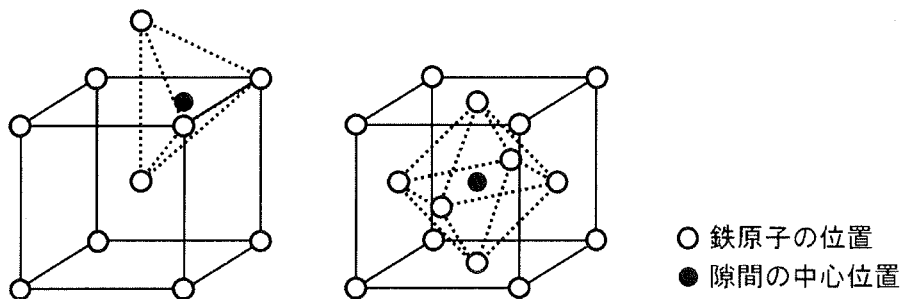


図1 体心立方格子と面心立方格子における“最も大きな隙間”の形

- (1)  $\alpha$ -Feと $\gamma$ -Feのように、同じ元素の単体でも構造や性質が異なるもののことを何というか。
- (2) 空欄 **A**、**B** にあてはまる適切な数字を入れよ。

- (3)  $\alpha$ -Feの密度は  $7.9\text{ g/cm}^3$ である。 $\gamma$ -Feの密度を有効数字2桁で答えよ。ただし、鉄の原子半径は温度によって変化せず、結晶格子中の鉄原子は互いに接しているものとする。
- (4) 空欄  にあてはまる数字を、有効数字2桁で記せ。
- (5) ( あ ) にあてはまる語句を以下の選択肢から選び、記号で記せ。  
a: より小さい      b: 同じである      c: より大きい

- 問3 金属空気電池の1つとして、鉄の酸化還元反応を利用する鉄空気電池が、新しい二次電池として近年注目されている。鉄空気電池に関する、以下の(1)～(3)に答えよ。ファラデー定数は、 $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$  とする。

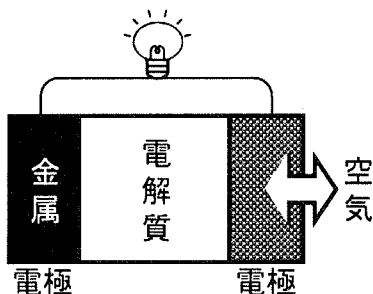
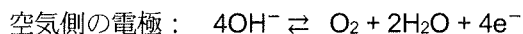


図2 鉄空気電池の構造

- (1) 充電時と放電時に各電極で生じる反応を、金属側と空気側の各電極について、それぞれ可逆反応の形で書くと



となる。

この電池が放電するとき、正極になるのは金属側または空気側のいずれの電極であるか。また、放電時の電池全体の反応を、化学反応式で記せ。

- (2) 鉄空気電池を  $1.0 \times 10^{-2} \text{ A}$  の電流で 67 時間放電させた。放電前と放電後で電池全体の重量は何 g 変化したか、有効数字 2 桁で記せ。なお、放電後に重量が増加した場合はプラス、減少した場合はマイナスの符号を付すこと。また、反応に関与する酸素はすべて空気中から取り込まれるか、あるいは空気中に放出されるものとし、それ以外の物質の出入りはないものとする。

- (3) 金属空気電池には、金属側の電極に亜鉛を使う亜鉛空気電池や、マグネシウムをつかうマグネシウム空気電池もある。鉄空気電池、亜鉛空気電池、マグネシウム空気電池を起電力の大きい順に記せ。



### 第3問

次の文章を読み、以下の問1～問5に答えよ。なお、構造式は「解答上の注意」の例にならって記せ。不斉炭素原子がある場合は、不斉炭素原子の右上に\*印をつけて示せ。立体異性体を区別して記す必要はない。

分子式が  $C_8H_{16}O_3$  で表される化合物 **A** を加水分解すると化合物 **B**, **C** 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で反応させると化合物 **D** が生じた。化合物 **C** を適当な条件で反応させると、分子内で脱水反応が起こり、化合物 **E**, **F**, **G** が生じた。

#### 問1

- (1) 化合物 **B** は分子式が  $C_4H_{10}O$  で表される化合物で、不斉炭素原子を1個もつ。化合物 **B** の構造式を記せ。
- (2) 化合物 **B** にヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて温めると特異臭をもつ化合物 **H** の黄色沈殿が生じた。化合物 **H** の分子式を記せ。
- (3) 化合物 **B** のように不斉炭素原子を1個もつ化合物には、原子または原子団の配置が立体的に異なり、互いに重ね合わせることでできない1組の異性体が存在する。このような立体異性体の名称を記せ。

#### 問2

- (1) 化合物 **C** の分子式は  $C_4H_8O_3$  である。この分子式で表されるヒドロキシ酸の構造異性体の数を記せ。
- (2) 問2(1)の構造異性体のうち、不斉炭素原子をもつものの数を記せ。
- (3) 化合物 **C** は不斉炭素原子をもつヒドロキシ酸である。化合物 **C** のカルボキシ基は不斉炭素原子に結合していない。化合物 **C** の構造式を記せ。

問3 化合物 **D** の構造式を記せ。

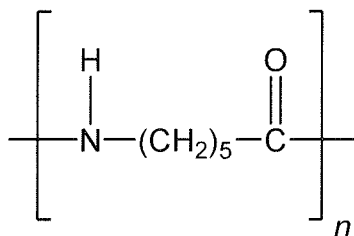
問4 化合物 **E**, **F**, **G** は、いずれも分子式が  $C_4H_6O_2$  で表される不飽和カルボン酸である。化合物 **E**, **F** はシス-トランス異性体の関係にある。化合物 **G** の構造式を記せ。

問5 化合物 **A** の構造式を記せ。

## 第4問

問1 酢酸ビニルを①付加重合させ、ポリ酢酸ビニルとする。ポリ酢酸ビニルを水酸化ナトリウム水溶液でけん化し、ポリビニルアルコールとする。ポリビニルアルコールはヒドロキシ基を多く含むので水に溶けやすく、耐久性に劣る。そこで、水に溶けにくくするために、ヒドロキシ基の一部をホルムアルデヒドでアセタール化したものがビニロンである。

- (1) 酢酸ビニルおよびポリ酢酸ビニルの構造式をそれぞれ記せ。なお、重合体については下記の例にならぬ記せ。



例：

- (2) 下線部①について、付加重合によってつくられる合成樹脂を以下の **a~g** からすべて選び、記号で記せ。

- a** アクリル樹脂      **b** フェノール樹脂      **c** メラミン樹脂  
**d** ポリエチレン      **e** ポリアミド系樹脂      **f** ポリカーボネート  
**g** ポリエチレンテレフタレート

- (3) ポリビニルアルコール 100 g を 37%ホルムアルデヒド水溶液でアセタール化したところ、質量が 5.30 g 増加した。アセタール化されたヒドロキシ基の割合(%)を求め、有効数字3桁で記せ。
- (4) (3) の反応で要した 37%ホルムアルデヒド水溶液の質量を求め、有効数字3桁で記せ。

問2 生体内で起こる化学反応の多くは、①共有結合の組み換えが起こるにもかかわらず常温付近という穏やかな条件でも速やかに進行する。これは（あ）となるタンパク質が存在するからで、このようなタンパク質を酵素という。酵素が作用する物質を基質といい、酵素はそれぞれ決まった基質にしか作用しない。この性質を、酵素の（い）という。一般の化学反応では温度が高いほど反応速度は大きく、②10℃上がるごとに約2～3倍に増える。それに対して、酵素の（あ）作用では40℃近くまでは、温度が上がると反応速度も大きくなるが、それ以上では逆に反応速度は急に低下する。これは酵素であるタンパク質の（う）が起こり、立体構造が変化するので酵素としてののはたらきを完全に失うためである。このように酵素の（あ）作用が無くなることを（え）という。

(1) （あ）～（え）にあてはまる適切な語句を記せ。

(2) 下線部①について、共有結合をもたない物質を以下のa～fからすべて選び、記号で記せ。

- |           |         |          |
|-----------|---------|----------|
| a 塩化ナトリウム | b 二酸化炭素 | c アルゴン   |
| d 塩化水素    | e メタン   | f ダイヤモンド |

(3) 下線部②について、ある化学反応は温度が10℃上がる毎に反応速度が2倍になるとする。化学反応の温度を15℃から55℃に上げたとなると、反応速度は初めの反応速度の何倍になるか、整数で記せ。