

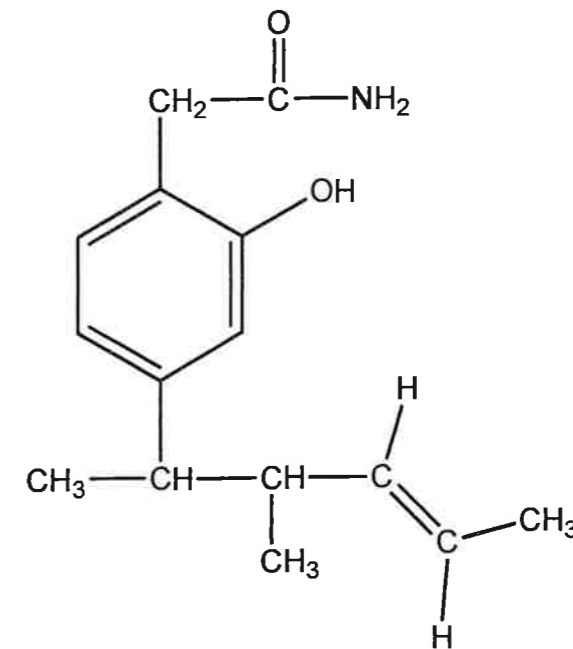
化 学

「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, Cu = 63.5 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 少量の粒状の酸化マンガン(IV) MnO_2 に 0.890 mol/L の過酸化水素水 10.0 mL を加えると、①過酸化水素の分解反応が起こり、酸素が気体として発生する。

気圧 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、温度 27°C の条件下で発生した酸素を、図1に示す装置で、②反応開始より 30 秒間捕集し、その体積を測定したところ $V[\text{mL}]$ であった。 この時に反応した過酸化水素の物質量は $2.35 \times 10^{-3} \text{ mol}$ であった。

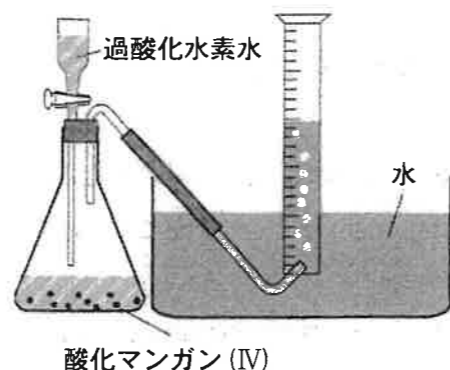


図1 実験装置

- (1) 下線部①の反応を表す反応式を記せ。
- (2) 下線部②の体積 V にあてはまる数値を求め、有効数字2桁で記せ。気体定数 $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ 、 27°C での水の飽和蒸気圧を $3.57 \times 10^3 \text{ Pa}$ とし、酸素は水に溶解しないものとする。
- (3) 反応の開始より 30 秒間での平均の反応速度 $\bar{v} [\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})]$ を求め、有効数字2桁で記せ。
- (4) 実験に用いた粒状の酸化マンガン(IV)をすりつぶして細かくし、粉末状にした同じ質量の酸化マンガン(IV)を用いて実験した場合、反応開始より 30 秒間の平均の反応速度はどうか。以下の語句から選んで記し、その理由を30字以内で記せ。

増加する 変わらない 減少する

- (5) この反応における酸化マンガン(IV)のように反応前後でそれ自身は変化せず、それを用いない場合と比べて反応速度を増加させる働きをする物質を何とよぶか、名称を記せ。また、その物質を用いることにより反応速度が増加する理由を30字以内で記せ。

問2 陽イオンと陰イオンが (①) 力で引き合って結びつき、各イオンが規則正しい配列構造をとるイオン結晶がある。陽イオンと陰イオンの数の比が1:1であるイオン結晶の構造のひとつである塩化セシウム CsCl 型の単位結晶格子中には陽イオン (ア) 個、陰イオン (イ) 個が含まれる。また、配位数は陽イオンが (ウ)、陰イオンが (エ) である。

このイオン結晶のように、物質を構成する原子、イオン、あるいは分子が規則正しい配列構造をとる固体物質は結晶質とよばれる。固体物質の融点は、粒子間に働く分子間力や化学結合の結合力の大きさに依存する。その力の大きさを比較すると、

(②) > (イオン結合, 金属結合) ≫ (③) > (④)

の順となる。

一方、原子、イオン、あるいは分子の配列に規則性をもたず、構造に周期性のない固体物質は (⑤) とよばれる。

- (1) 文章中の (①) ~ (⑤) にあてはまる適切な語句を記せ。
- (2) 文章中の (ア) ~ (エ) にあてはまる適切な数値を以下から選び、記せ。同じ数値を複数回選択してもよい。

$\frac{1}{8}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{2}$ 1 4 6 8 12

- (3) 塩化セシウム CsCl 型のイオン結晶において、陽イオン半径を r_+ 、陰イオン半径を r_- とし、陽イオンが中心となる単位格子を考える。この単位格子で陰イオンどうしが接するときのイオン半径比 r_+/r_- の求め方について、以下の説明の にあてはまる適切な数式、および数値を記せ。

陰イオンどうしが接するときには、単位格子の一辺の長さ l は、

$$l = \text{} \quad (\text{i})$$

となる。この単位格子を図2に示す面 ABCD で切断すると、陽イオンと陰イオンが接している点是对角線 AC, BD 上にあるので、次の式 (ii) が成立する。

$$2r_+ + 2r_- = \text{} \quad (\text{ii})$$

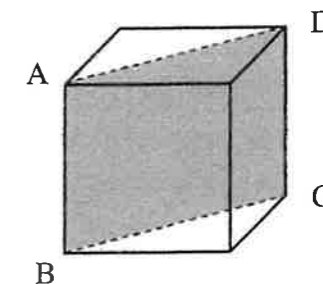


図2 陰イオンの中心をむすんだ立方体

式 (i) と式 (ii) より、単位格子で陰イオンどうしが接するときのイオン半径比 r_+/r_- は、 $\sqrt{3} = 1.732$ とすると有効数字3桁の数値で

$$\frac{r_+}{r_-} = \text{}$$

となる。

第2問

金属は単体としてのみならず、様々な合金として利用されている。黄銅は、銅 Cu と亜鉛 Zn の合金、白銅は、銅とニッケル Ni との合金である。ステンレスは、鉄 Fe とクロム Cr の合金である。ジュラルミンは、アルミニウム Al を主とする合金である。はんだは、スズ Sn と鉛 Pb を主に含む合金であるが、現在では環境問題から鉛を用いない合金（無鉛はんだ）が利用されている。これらの金属や合金について、以下の問1～問3に答えよ。

問1 銅について、以下の(1)～(4)に答えよ。

- (1) 銅は、濃硝酸や希硝酸と反応し、気体を発生して溶ける。それぞれの反応式を記せ。
- (2) 銅 0.635 g が濃硝酸と反応して発生する気体は何 g か。有効数字2桁で記せ。
- (3) 銅と希硝酸との反応で発生する気体の色、および、水への溶解性について記せ。また、その気体と空気との反応について記せ。
- (4) 銅、スズとともに無鉛はんだの主成分となる金属を以下から1つ選び、元素記号で記せ。

Fe Au Ag Ti W

問2 アルミニウムについて、以下の(1)と(2)に答えよ。

- (1) アルミニウムは、その表面に酸化被膜が形成されるため、内部への酸化が進行しにくくなる。この性質を利用して人工的に厚い酸化被膜を形成したアルミニウム製品を何とよぶか、名称を記せ。
- (2) アルミニウムは、希塩酸や水酸化ナトリウム水溶液と反応して溶ける。それぞれの反応式を記せ。

問3 亜鉛イオン Zn^{2+} 、銅イオン Cu^{2+} 、銀イオン Ag^+ 、鉄イオン Fe^{3+} をそれぞれ含む水溶液と4種すべてのイオンを含む水溶液 A がある。これらの水溶液について、以下の(1)～(4)に答えよ。

(1) 0.22 mol/L の亜鉛イオンを含む水溶液に硫化水素を加え、硫化亜鉛を沈殿させる場合を考える。亜鉛イオンの 99.9% が硫化亜鉛として沈殿するときの水素イオン濃度 X [mol/L] を求め、有効数字2桁で記せ。
ただし、硫化水素の電離平衡
 $H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-}$
の電離定数を 1.3×10^{-21} 、硫化水素の濃度を 0.10 mol/L、硫化亜鉛の溶解度積を 2.2×10^{-18} とする。なお、 $\sqrt{1.3} = 1.1$ として計算すること。
また、水素イオン濃度が X より高いとき、溶解している亜鉛イオン濃度がどのように変化するか。以下の語句から選んで記せ。

増加する 変わらない 減少する

(2) 銅イオンを含む水溶液に少量の水酸化ナトリウム水溶液を加えて塩基性になると沈殿が生じた。沈殿の化学式を記せ。また、沈殿の色として最も適切なものを、以下のア～オの中から選び、記号で記せ。

ア 黒色 イ 青白色 ウ 赤褐色 エ 淡赤色 オ 白色

つぎに、この沈殿を生じた水溶液に過剰のアンモニア水を加えたところ、錯イオンを形成して沈殿は溶解した。この錯イオンの名称を記せ。

(3) 水溶液 A について、以下の操作1～操作3による金属イオンの系統分離を行った。

操作1 金属イオンを含む水溶液に希塩酸を加え、生じる沈殿をろ過し、沈殿1とろ液1に分離する。
操作2 ろ液1に硫化水素を吹き込む。生じる沈殿をろ過し、沈殿2とろ液2に分離する。
操作3 ろ液2を煮沸した後、希硝酸を加える。さらに、過剰のアンモニア水を加える。生じる沈殿をろ過し、沈殿3とろ液3に分離する。

この系統分離で得られる沈殿1、沈殿3の化学式を記せ。

また、ろ液3に存在する錯イオンを化学式で記すとともに、その形状を以下の語句から選び、記せ。

直線形 正方形 正四面体形 正八面体形

(4) 水溶液 A に以下の4種の金属イオン ア～エ を加え、水溶液 B を調製した。この水溶液 B について、(3)で示した操作1～操作3による系統分離を行った。この4種の金属イオンのうち、操作3で得られたろ液3に含まれるものをすべて選び、記号で記せ。該当するものがない場合は「なし」と記せ。

ア Ca^{2+} イ Na^+ ウ Al^{3+} エ Pb^{2+}

第3問

次の文章を読み、以下の問1～問6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。鏡像異性体を区別する必要はない。シス・トランス異性体は区別せよ。

$C_8H_{16}O_2$ の分子式をもつエステル **A** を加水分解すると、化合物 **B**、**C** が得られた。176 mg の化合物 **B** を完全に燃焼させたところ、440 mg の二酸化炭素と 216 mg の水が生じた。

化合物 **D**、**E**、**F**、**G** は、化合物 **B** のすべての構造異性体のうちの4種類である。
化合物 **B**、**D**、**E**、**F**、**G** は、金属ナトリウムと反応して気体を生じた。

化合物 **B** は、硫酸酸性の二クロム酸カリウム $K_2Cr_2O_7$ 水溶液によって酸化されにくかった。

化合物 **D** は、不斉炭素原子をもつ。化合物 **D** に濃硫酸を加え $170^\circ C$ で加熱したところ、1種類のアルケンが生成した。

化合物 **E** は、不斉炭素原子をもつ。化合物 **E** に濃硫酸を加え $170^\circ C$ で加熱したところ、2種類のアルケンが生成した。

化合物 **F** は、不斉炭素原子をもつ。化合物 **F** に濃硫酸を加え $170^\circ C$ で加熱したところ、3種類のアルケンが生成した。

化合物 **G** は、不斉炭素原子をもたない。化合物 **G** に濃硫酸を加え $170^\circ C$ で加熱したところ、2種類のアルケンが生成した。

問1 化合物 **B** の分子式を記せ。また、この分子式をもつすべての構造異性体のうち、最も沸点が高い化合物の構造式を記せ。

問2 下線部で生じた気体の名称を記せ。

問3 化合物 **B** の構造式を記せ。

問4 化合物 **D**、**E**、**F**、**G** の構造式を記せ。

問5 化合物 **B**、**D**、**E**、**F**、**G** のうち、ヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて反応させると黄色沈殿が生じる化合物をすべて選び、構造式で記せ。ない場合は「なし」と記せ。

問6 エステル **A** の構造式を記せ。

第4問

問1 コンピューター内のデータをもとに立体物をつくる3Dプリンティングには、高温で軟化する(あ)樹脂を積み重ねる方法がある。この方法ではポリ乳酸やABS(エービーエス)樹脂といった樹脂が用いられる。ポリ乳酸は、まず乳酸2分子が脱水縮合して環状化した①ラクチドをつくり、次にラクチドを(い)重合させることで合成される。②ポリ乳酸は、自然界で微生物によって分解されやすい。このような樹脂を(う)樹脂という。ABS樹脂は、アクリロニトリル、1,3-ブタジエン、③スチレンの3種類の単量体を原料として合成される。このように2種類以上の単量体を混合して重合することを(え)重合という。④ABS樹脂の原料である3種類の単量体とそれらの組み合わせにより、さまざまな性質をもつ高分子化合物を合成することができる。

- (1) (あ), (い), (う), (え)にあてはまる適切な語句を記せ。
- (2) 下線部①のラクチドの構造式を記せ。なお、立体異性体を区別する必要はない。
- (3) 下線部②について、平均分子量3600のポリ乳酸の重合度を、有効数字2桁で記せ。また、このポリ乳酸6.0gが微生物によって完全に分解された場合、発生する二酸化炭素の体積は標準状態で何Lか、有効数字2桁で記せ。
- (4) 下線部③のスチレンの構造式を記せ。

- (5) 以下の文章ア～オは、下線部④で得られる高分子化合物のうち、5種類に関する説明文である。これを参考にして、スチレンのみが重合した高分子化合物、および、アクリロニトリルと1,3-ブタジエンが混合して重合した高分子化合物をA～Eから選び、それぞれ記せ。

- ア Aは、透明で硬い樹脂であり、燃やすと多くのすすを発生する。
イ B, C, Dに硫黄を加えて加熱すると弾性、強度、耐久性が増す。
ウ Cは、極性の大きい官能基をもつため、耐油性が高い。
エ Dは、分子間力が強く働く官能基をもつため、機械強度が大きい。
オ Eは、柔軟で軽く保湿性に優れた繊維である。

問2 生体高分子のうち、酵母の一種がつくるプルランは、① α -グルコースが、1,4-グリコシド結合、1,4-グリコシド結合、1,6-グリコシド結合の順序で規則正しく結合した多糖である。プルランの特徴的な構造は、「階段状の分子構造」と表現されることもある。②プルランの1,4-グリコシド結合をすべて加水分解すると、 α -グルコースと二糖 **A** を生じる。また、③プルランのヒドロキシ基は無水酢酸と反応する。

- (1) 下線部①について、解答欄の図に原子または置換基を記入して、 α -グルコースの構造式を完成させよ。
- (2) 下線部②で生じる、 α -グルコースと二糖 **A** のモル比を記せ。
- (3) 下線部②の二糖 **A** の性質として、以下の **a**~**f** から適切なものをすべて選び、記号で記せ。
- a** ニンヒドリン水溶液による赤紫呈色で検出される官能基をもつ。
 - b** 硫酸銅(II)、酒石酸ナトリウムカリウム (ロッシェル塩)、水酸化ナトリウムを含む水溶液による赤色沈殿で検出される官能基をもつ。
 - c** 塩基性の硫酸銅(II)水溶液による赤紫呈色で検出される化学結合をもつ。
 - d** 酢酸鉛(II)水溶液による黒色沈殿で検出される元素をもつ。
 - e** ヨウ素ヨウ化カリウム水溶液による青紫呈色で検出される構造をもつ。
 - f** アンモニア性硝酸銀水溶液による銀色沈殿で検出される官能基をもつ。
- (4) 下線部③について、平均分子量 8100 のプルラン 0.10 mol のヒドロキシ基をすべてアセチル化するために必要な無水酢酸は何 mol か、有効数字 2 桁で記せ。