

# 化 学

解答はすべて各問題の指示にしたがって解答用紙の該当欄に記入せよ。必要があれば、次の数値を用いよ。

原子量：H = 1.0, C = 12, N = 14, O = 16, Na = 23, P = 31,

S = 32, Ca = 40, Cu = 63.5, Ag = 108

アボガドロ定数： $N_A = 6.02 \times 10^{23}/\text{mol}$

ファラデー定数： $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$

気体定数： $R = 8.3 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$

$\log_{10} 2 = 0.30, \log_{10} 3 = 0.48, \log_{10} 5 = 0.70$

**1** I, IIに答えよ。

I 次の問1, 問2に答えよ。

問1 次の文章を読み, (1)~(3)に答えよ。

(1) 水の電気分解を説明した以下の文章の空欄  ~  に入る最も適切な語句を, (あ)~(せ)から選び記号で答えよ。

純水はイオン濃度が  ため, 非常に高い電圧をかけないと電気分解ができない。したがって水の電気分解を行うときは, イオン濃度を上げるために  を加えた水溶液を用いる。水酸化ナトリウム水溶液を電気分解すると,  $\text{Na}^+$  イオンは陰極に引き寄せられるが, 非常に  されにくい。従って陰極では  $\text{Na}^+$  イオンは反応せず,  $\text{H}_2\text{O}$  が  される。硝酸銀水溶液を電気分解すると, 銀は水素に比べて  が小さいため,  で銀が析出する。

- |           |            |            |
|-----------|------------|------------|
| (あ) 分解    | (い) 還元     | (う) 酸化     |
| (え) 電気陰性度 | (お) 電子親和力  | (か) イオン化傾向 |
| (き) 化合物   | (く) 不揮発性溶質 | (け) 電解質    |
| (こ) 陽極    | (さ) 陰極     | (し) 高い     |
| (す) 低い    | (せ) 同じ     |            |

(2) 2.0 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液の電気分解を行い、27 °C、 $5.0 \times 10^7$  Pa で 100 L の水素を 1 時間で製造したい。この場合に必要な電流 [A] を有効数字 2 桁で計算せよ。ただし、27 °C、 $5.0 \times 10^7$  Pa における水素の圧縮因子  $Z$  は 1.3 である。圧縮因子は、実在気体 1.0 mol の体積  $V_r$  と理想気体 1.0 mol の体積  $V_i$  の比率、 $Z = \frac{V_r}{V_i}$  で定義される。

(3) 原子数比で 20.0 % の銀および 80.0 % の銅からなる質量 100 g の合金棒、および炭素棒をそれぞれ陽極および陰極に用いて硫酸銅水溶液を 0.2 V 一定電圧で電気分解した。この結果、どちらの電極からも気泡は発生しなかったが、陰極の質量が 12.7 g 増加した。このときの合金棒の質量変化 [g] を、符号をつけて有効数字 3 桁で答えよ。ただし、電気分解前後で合金棒の銀および銅の原子数比は変化しないものとする。

問 2 次の図と文章を参考に、(1)～(4)に答えよ。

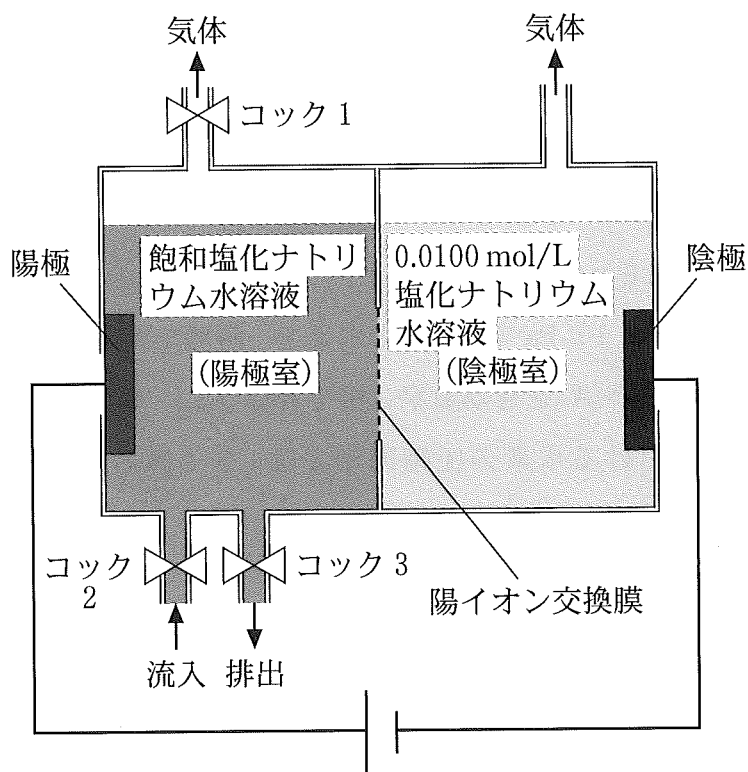


図1 塩化ナトリウム水溶液の電気分解に用いた電解槽

図1に、塩化ナトリウム水溶液を電気分解して水酸化ナトリウム水溶液を生成する電解槽を示す。陽極室および陰極室の間は陽イオン交換膜で仕切られている。陰極室は0.0100 mol/Lの塩化ナトリウム水溶液1Lで満たされており、陰極で発生した気体は外部に放出される。陽極室は気体および液体流路のコック1～3が最初全て開かれており、陽極で発生した気体は外部に放出され、また飽和塩化ナトリウム水溶液が体積を1Lに保ったまま常に入れ替えられている。この電解槽を用いて塩化ナトリウム水溶液を10.0 Aで電気分解したところ、発生した気体は塩素および水素のみであった。ここでは、陽イオン交換膜を通過するのは $\text{Na}^+$ イオンのみとみなし、また電気分解による陰極室の水溶液の体積変化は無視してよい。

(1) 電気分解を始めてから1時間毎に陰極室の水溶液を1.00 mL採取し、純水で10倍に希釈した後、pH指示薬を添加した。この試料溶液に対して、0.100 mol/Lの塩酸を滴下して中和滴定を行い、水酸化ナトリウム水溶液の濃度を調べた。この実験で観察されるpH指示薬の色変化として、最も正しいものを(そ)～(て)から選び記号で答えよ。また使用したpH指示薬を答えよ。

- (そ) 無色から青色に変化                      (た) 無色から桃色に変化  
(ち) 赤色から黒色に変化                      (つ) 赤色から橙色に変化  
(て) 青色から黄色に変化

(2) (1)の中和滴定において水酸化ナトリウム水溶液の濃度を正確に決定するために、塩酸の滴下量を10 mL以上にしたい。その条件を満たすのは、電気分解を開始してから最短で何時間後に採取した試料か。(と)～(ね)から選び記号で答えよ。ただし、試料の採取による陰極室の水溶液の体積変化は無視してよい。

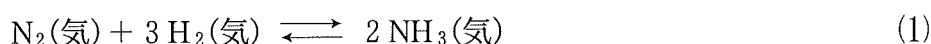
- (と) 2時間                      (な) 3時間                      (に) 4時間  
(ぬ) 5時間                      (ね) 6時間

(3) 180秒間の電気分解後、陰極室の水溶液と同じ浸透圧を示すグルコース水溶液の濃度[mol/L]を有効数字2桁で答えよ。

(4) 陽極室のコック1～3をすべて閉じて電気分解を行うと、陽極で発生した気体が水溶液に溶解し、pHが低下した。この化学反応式を記せ。

II 次の文章を読み、問1～問5に答えよ。ただし、気体は理想気体として扱えるものとする。

反応熱は、反応の経路によらず反応のはじめの状態と終わりの状態で決まることが知られており、これを  の法則という。反応熱は、気体分子内の共有結合を切断するのに必要なエネルギーである結合エネルギーを用いて求めることができる。窒素、水素からアンモニアを生成する反応(反応式(1))は可逆反応であり、窒素が1 mol 反応するときの反応熱は92.2 kJである。



この反応には、反応速度を大きくすることができる触媒が用いられる。密閉した容器内に窒素と水素の混合気体と触媒を入れ、ある一定の温度  $T$  に保ち放置するとアンモニアが生成する。アンモニアの生成量は時間の経過とともに増加し、一定時間経過すると見かけのアンモニア生成量は変化しなくなる。この状態を化学平衡の状態(あるいは平衡状態)という。気体が反応する可逆反応では、平衡状態での各成分気体の分圧を用いて平衡定数を表すことができ、この平衡定数を圧平衡定数  $K_p$  という。

平衡状態において、ある操作をおこない条件を変化させると、変化の影響を和らげる方に反応が進み新しい平衡状態になる。これを  の原理という。

問1 空欄  ,  にあてはまる人名を答えよ。

問2 下線部(i)に関して、H—N結合の結合エネルギーを求め、有効数字3桁で答えよ。ただし、H—H結合、N≡N結合の結合エネルギーはそれぞれ436.0 kJ/mol, 945.8 kJ/mol とする。

- 問 3 下線部(ii)に関して、ある触媒 X を用い温度  $T_1$  でこの反応を行ったところ、アンモニア生成量と時間の関係は図 2 の実線のようにになった。以下の (1), (2) のように条件を変化させたところ、アンモニア生成量と時間の関係は変化した。アンモニア生成量と時間の関係として最も適切なものを図 2 の(A)~(E)から選び記号で答えよ。ただし、他の条件は同じとする。
- (1) 触媒 X を用い、 $T_1$  より高い温度で反応を行った。
- (2) 触媒 X に比べ反応速度をより大きくすることができる触媒 Y を用い、温度  $T_1$  で反応を行った。

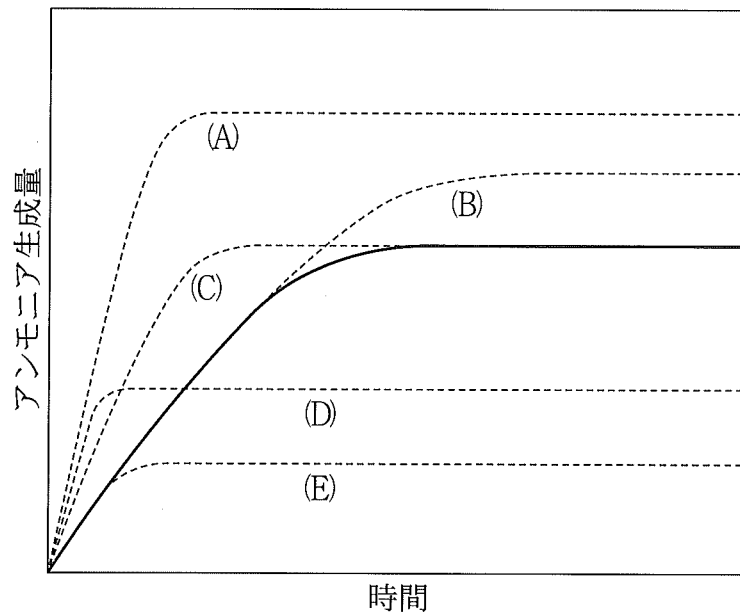


図 2 アンモニア生成量と時間の関係

問 4 下線部(iii)に関して、次の(1)～(3)に答えよ。

- (1) 圧平衡定数  $K_p$  を窒素，水素，アンモニアの分圧を用いて表せ。窒素，水素，アンモニアの分圧はそれぞれ  $a$ ， $b$ ， $c$  とする。
- (2) 温度  $T$  [K] における圧平衡定数  $K_p$  を，モル濃度で表した濃度平衡定数  $K_c$  を用いて表せ。気体定数は記号  $R$  で表せ。
- (3) 1.8 L の密閉容器内に窒素 2.0 mol と水素 4.0 mol の混合気体と触媒を入れ一定温度に保ったところ，アンモニアが生成し化学平衡の状態になった。平衡状態における容器内のアンモニアのモル分率は 15.4 % であった。反応した窒素の物質質量 [mol] と濃度平衡定数  $K_c$  [ $\text{L}^2/\text{mol}^2$ ] を有効数字 2 桁で答えよ。ただし，触媒の体積は無視できるものとする。

問 5 下線部(iv)に関して、反応式(1)の平衡状態において、ある操作を行うとアンモニア量が増加し新しい平衡状態に達した。この操作方法として適切なものを以下の(の)～(ふ)からすべて選び記号で答えよ。

- (の) 温度，全圧を一定に保ちながらアルゴンを加えた。
- (は) 温度，体積を一定に保ちながらアルゴンを加えた。
- (ひ) 温度，体積を一定に保ちながら窒素を加えた。
- (ふ) 温度を一定に保ちながら容器体積を小さくした。

2 I, IIに答えよ。

I 次の文章を読み、問1～問4に答えよ。

塩化ナトリウムの結晶は、ナトリウムイオンと塩化物イオンによって構成されるイオン結晶である。イオン結晶は一般に融点と沸点が高く、硬い。塩化ナトリウムを原料として、炭酸ナトリウムが工業的に合成されている。その合成法はアンモニアソーダ法と呼ばれており、その合成経路を図1に示す。

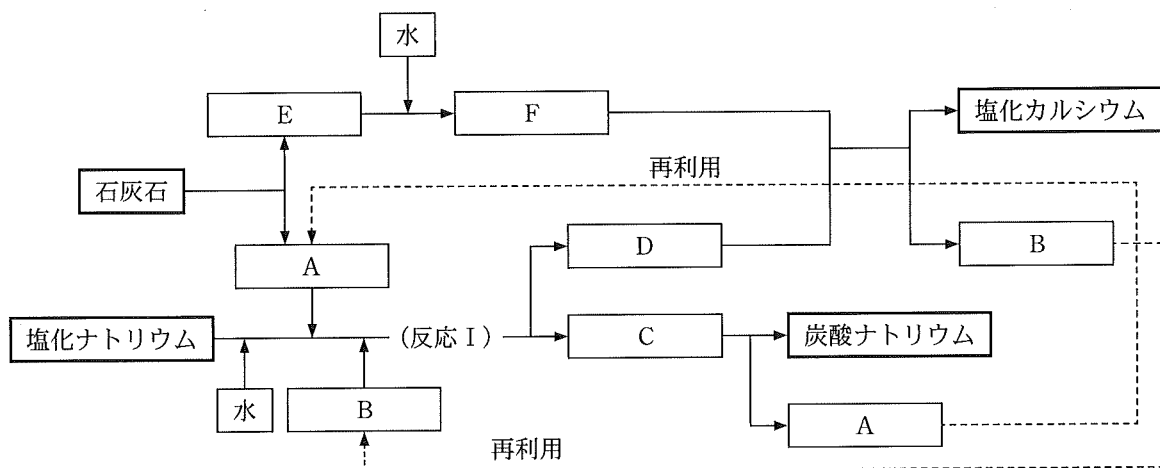


図1

問1 塩化ナトリウムの結晶に関する以下の記述について、空欄 (ア) ~ (オ) にあてはまる適切な語句、数字、または数式を以下の(あ)~(た)から選び記号で答えよ。なお、同じ記号を繰り返し使用してもよい。

(1) ナトリウムイオンと塩化物イオンは (ア) によって結びついている。

(2) ナトリウムイオンおよび塩化物イオンの配位数は (イ) であり、単位格子内に含まれるナトリウムイオンの数は (ウ) である。



(3) 塩化ナトリウムの単位格子の長さを  $a$  [cm], モル質量を  $M$  [g/mol] とした場合, その密度  $d$  [g/cm<sup>3</sup>] はアボガドロ定数  $N_A$  [/mol] を用いて  $d = \boxed{\text{エ}}$  [g/cm<sup>3</sup>] と表すことができる。

(4) ハロゲンの原子番号が大きくなるとハロゲン化ナトリウムの融点は  $\boxed{\text{オ}}$ 。

- |                         |                         |                         |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| (あ) 共有結合                | (い) 配位結合                | (う) 金属結合                |
| (え) クーロン力               | (お) 2                   | (か) 4                   |
| (き) 6                   | (く) 8                   | (け) 10                  |
| (こ) 12                  | (さ) $\frac{4M}{a^3N_A}$ | (し) $\frac{a^3N_A}{4M}$ |
| (す) $\frac{6Ma^3}{N_A}$ | (せ) $\frac{6M}{a^3N_A}$ | (そ) 低くなる                |
| (た) 高くなる                |                         |                         |

問 2 図 1 の空欄  $\boxed{\text{A}}$  ~  $\boxed{\text{F}}$  にあてはまる物質を化学式で答えよ。

問 3 図 1 の反応 I では複数のイオン種が存在しているが,  $\boxed{\text{C}}$  が効率よく回収できる。 $\boxed{\text{C}}$  と  $\boxed{\text{D}}$  を分離するのに利用される物質固有の性質を 5 字以内で答えよ。

問 4 図 1 の化学反応に従い, 質量基準で 80.0 % の炭酸カルシウムを含む石灰石 250 kg から得られる炭酸ナトリウムの理論的な収量 [kg] を有効数字 3 桁で答えよ。なお,  $\boxed{\text{A}}$  と  $\boxed{\text{B}}$  は石灰石が完全に反応するまで供給され, 石灰石に含まれる不純物は反応に影響を与えないものとする。

Ⅱ 次の文章を読み、問 1～問 5 に答えよ。

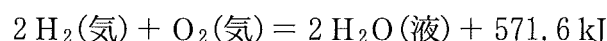
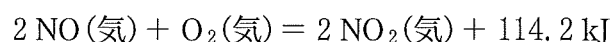
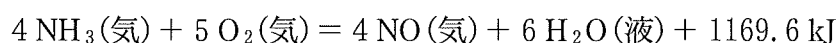
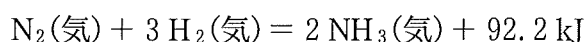
窒素、リン、カリウムの三つの元素は植物の成長に欠かせない必須元素であり、肥料の三要素と呼ばれる。窒素肥料の原料となる硝酸は、窒素分子からアンモニア、一酸化窒素、二酸化窒素を経て製造される。<sup>(i)</sup>リンは、過リン酸石灰などとして肥料に用いられる。

肥料は植物の生育に不足した元素を補うために効果的であるが、硝酸塩やリン酸塩は河川や湖沼の富栄養化の原因にもなるため、肥料を過剰に使用してはならない。また、窒素肥料を製造する工程で生成する窒素酸化物は大気汚染の原因物質であるため、窒素酸化物を大気に放出しない取り組みが必要である。

問 1 窒素およびリンに関する以下の記述(ち)～(に)から、誤っているものをすべて選び記号で答えよ。

- (ち) 硫酸アンモニウムと水酸化ナトリウムの混合物を加熱すると、アンモニアが生成する。
- (つ) 窒素酸化物は $\text{NO}_x$ (ノックス)と呼ばれ、酸性雨の原因物質を含む。
- (て) 硝酸は酸化力があり、銀を溶解する。
- (と) 鉄は濃硝酸に溶解しない。
- (な) リンには同素体がある。
- (に) リン原子は 5 個の価電子をもち、不対電子は 2 個である。

問 2 下線部(i)について、窒素分子に含まれる窒素はまず水素で還元され、その後酸素との反応により二酸化窒素まで酸化される。以下の熱化学方程式から、二酸化窒素の生成熱[kJ/mol]を、符号をつけて有効数字3桁で答えよ。



問 3 単体のリンは、リン鉱石にけい砂とコークスを混ぜ、それを加熱して製造される。これに関して、リン酸カルシウム、二酸化ケイ素および炭素から黄リン、ケイ酸カルシウムおよび一酸化炭素が生成する化学反応の反応式を答えよ。ただし、黄リンおよびケイ酸カルシウムの化学式をそれぞれ  $\text{P}_4$ 、 $\text{CaSiO}_3$  とする。

問 4 リン酸について、以下の(1)、(2)に答えよ。

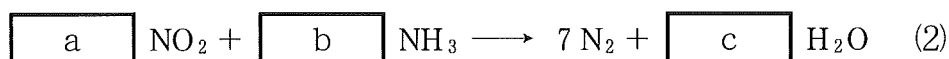
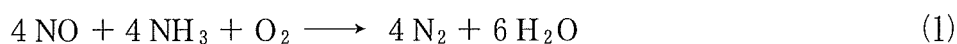
(1) リン酸はリンのオキソ酸である。次のオキソ酸(ぬ)～(は)を、中心原子の酸化数が大きい方から順に並べ、記号で答えよ。

(ぬ) リン酸      (ね) 亜硝酸      (の) 過塩素酸      (は) 硫酸

(2) 水溶液中でリン酸は三価の酸となる。水溶液中でのリン酸の第一、第二、第三段階の電離の電離定数はそれぞれ  $7.5 \times 10^{-3}$ 、 $6.0 \times 10^{-8}$ 、 $2.0 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$  である。 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  イオンのモル濃度が  $\text{HPO}_4^{2-}$  イオンのその 4.0 倍となる時の水溶液の pH を有効数字2桁で答えよ。なお、水の電離を無視してよい。

問 5 窒素酸化物は自動車のエンジンで燃料を燃焼する際にも生成するため、現在普及している自動車には窒素酸化物を窒素分子に変える排ガス浄化システムが搭載されている。これについて、以下の(1)，(2)に答えよ。

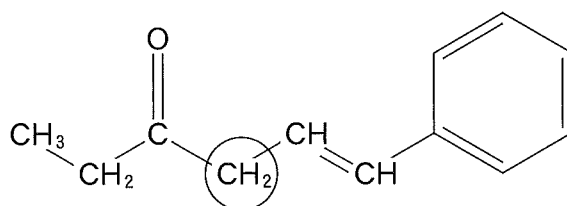
(1) 窒素酸化物をアンモニアと反応させて窒素分子に変換する化学反応として、以下の二つの反応がある。反応式(2)が完成するように、係数  ~  にあてはまる適切な整数を答えよ。



(2) 実際の自動車には尿素水溶液が載せられており、尿素の加水分解によって生成するアンモニアを窒素酸化物と反応させている。一酸化窒素  $1.06 \times 10^{-1} \text{ mol}$  および二酸化窒素  $3.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$  が生成した場合、上記二つの反応によってこれらの窒素酸化物をすべて窒素分子に変えるために必要な尿素水溶液の体積(L)を有効数字2桁で答えよ。なお、尿素水溶液の質量パーセント濃度は40%，密度は1.1 g/mLとする。

- 3 I, IIに答えよ。構造式の記入，ならびに炭素原子の○印表記が求められた場合は，下記の記入例にならって答えよ。なお，他の炭素原子にまたがるような○印の囲み方は不正解とする。

(記入例)



○印の記入例

I 次の文章を読み，問1～問5に答えよ。

化合物A, BとCは構造異性体の関係にあり，炭素，水素と酸素のみからなる化合物であり，ナトリウムと反応し水素を発生する。化合物AとBはともにヨードホルム反応に陽性を示し，化合物Aの炭素骨格は枝分かれ構造，化合物Bの炭素骨格は直鎖構造を有する。化合物Cは不斉炭素を有し，硫酸酸性の二クロム酸水溶液中でカルボン酸を与えた。化合物A, B, Cの分子量は100以下である。

炭素，水素および酸素からなる有機化合物は，その物質を完全燃焼することにより元素分析が可能である。本実験に用いる実験装置の概要を図1に示す。図1の左側のガラス管より乾燥した酸素を導入し，元素分析したい化合物を燃焼させる。この際に発生した気体が最初に通過する部分には，完全燃焼を促進させるために  が封入されている。次に完全燃焼にともなって発生した気体から水を吸収させるため，  が封入されたガラス管Xを通過させる。最後に発生した気体から  を吸収させるために  が封入されたガラス管Yを通過させる。ガラス管X内の物質の質量増加を測定することで完全燃焼により発生した水，ガラス管Y内の物質の質量増加を測定することで完全燃

焼により発生した  の質量が、それぞれ判明する。燃焼に用いた化合物の質量、発生した気体の質量から、燃焼した化合物の  が判明する。さらに分子量がわかると、燃焼した化合物の  が判明し、さらに分子内の官能基がわかるように  を示すと  が得られる。実際に、264 mg の化合物 A を完全燃焼させたところ、660 mg の  , 324 mg の水が発生した。

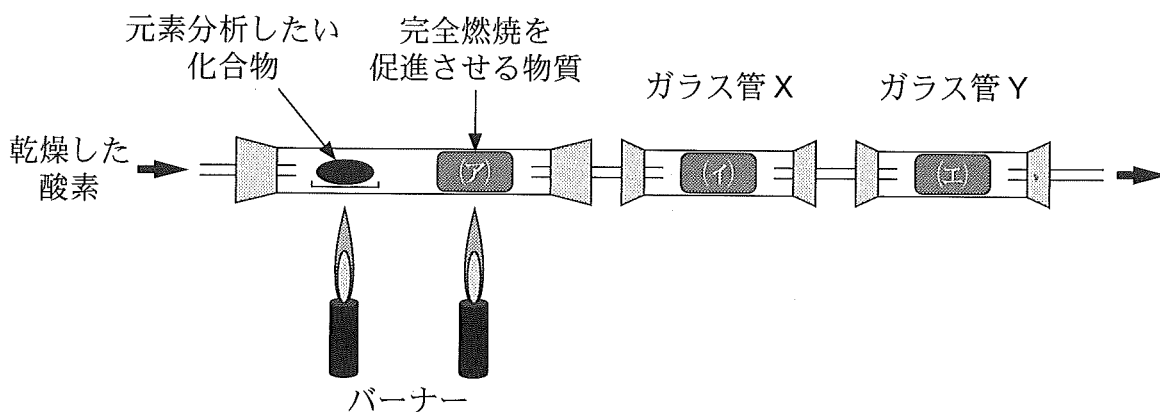


図1 元素分析に用いる実験装置の概要

問 1 問題文の空欄  ~  に当てはまる最も適切な用語を、それぞれ(あ)~(つ)から選び記号で答えよ。なお、同一の記号を複数回選択してもよい。

- |               |             |             |
|---------------|-------------|-------------|
| (あ) アルミニウム    | (い) ヘリウム    | (う) 酸化銅(II) |
| (え) 組成式       | (お) 塩化カルシウム |             |
| (か) 炭酸水素ナトリウム | (き) 示性式     | (く) 一酸化窒素   |
| (け) 二酸化炭素     | (こ) 硫化水素    | (さ) 一酸化炭素   |
| (し) 窒素        | (す) ソーダ石灰   | (せ) 分子式     |
| (そ) 金         | (た) 反応式     | (ち) ヨウ素価    |
| (つ) 次亜塩素酸     |             |             |

- 問 2 問題文の化合物 A の完全燃焼データをもとに、化合物 A の (カ) を、 $C_pH_qO_r$  の形式で答えよ。ただし、 $p$ 、 $q$ 、 $r$  は自然数であり、数字の 1 は省略してもよい。
- 問 3 化合物 A の完全燃焼データをもとに得られる (カ) で示される化合物で、ナトリウムと反応し水素を発生する異性体の総数を答えよ。また、これらの異性体の中で、硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液中に加えても、カルボン酸を与えない化合物の総数を答えよ。ただし、不斉炭素有する化合物は鏡像異性体どうしを区別せず、一つの化合物として数えること。
- 問 4 化合物 A と C の構造式を記せ。該当する化合物が不斉炭素有する場合は、問題冒頭の構造式の例に従って、不斉炭素を○印で囲め。不斉炭素が複数ある場合は、それぞれ別々に○印で囲め。
- 問 5 有機化合物はその化学構造に応じた様々な反応性を有する。下記の記述 (て) ~ (ね) から 誤っているものをすべて 選び記号で答えよ。
- (て) ギ酸はカルボン酸に分類され、還元性を示さない。
  - (と) アニリンにさらし粉を加えると赤紫色を呈する。
  - (な) フェノールと炭酸水素ナトリウム水溶液を混合すると二酸化炭素が発生する。
  - (に) ガラクトースはフェーリング液と反応すると赤色の沈澱を与える。
  - (ぬ) 塩素は紫外線照射によりメタンと反応する。
  - (ね) 臭素水に十分量のエチレンを吹き込むとエチレンへの置換反応が進行し、反応溶液は無色に変化する。

II 次の文章を読み、問1～問7に答えよ。

軟化点以上に加熱すると軟らかくなり、冷却すると再び硬くなる性質をもつ熱可塑性の高分子材料には、ポリエチレン<sup>(i)</sup>、ポリエチレンテレフタレート<sup>(ii)</sup>、ポリスチレン<sup>(iii)</sup>、ブタジエンゴム<sup>(iv)</sup>、ナイロン6<sup>(v)</sup>、ナイロン66<sup>(vi)</sup>、(ク)<sup>(vii)</sup>、アセテート繊維<sup>(viii)</sup>などがある。一方、加熱によって硬化し、再び軟らかくならない性質をもつ熱硬化性の高分子材料には、フェノール樹脂<sup>(ix)</sup>、尿素樹脂<sup>(x)</sup>、メラミン樹脂<sup>(xi)</sup>などがある。

問1 下線部(i)～(x)のうち、付加重合で得られる高分子材料をすべて~~~~~選び記号で答えよ。

問2 下線部(i)～(x)のうち、付加縮合で得られる高分子材料をすべて~~~~~選び記号で答えよ。

問3 空欄 (ク) はポリビニルアルコールの原料である。(ク) に当てはまる高分子材料の名称を答えよ。

問4 下線部(v)は化合物Dの開環重合によって得られる。化合物Dの構造式を記せ。



問 5 低圧, 60 °C 前後でチーグラール・ナツタ触媒を用いて得た下線部(i)の特徴について, 下記の記述(の)～(み)から正しいものをすべて選び記号で答えよ。

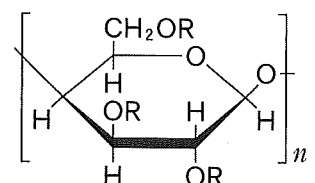
- (の) 枝分かれが多く, 結晶部分が多い。
- (は) 枝分かれが多く, 結晶部分が少ない。
- (ひ) 枝分かれが少なく, 結晶部分が多い。
- (ふ) 枝分かれが少なく, 結晶部分が少ない。
- (へ) 半透明で硬い。
- (ほ) 半透明で軟らかい。
- (ま) 透明で硬い。
- (み) 透明で軟らかい。

問 6 下線部(vi)の合成法であるヘキサメチレンジアミン水溶液とアジピン酸ジクロリドのヘキサン溶液を用いた重合には, 水酸化ナトリウムあるいは炭酸ナトリウムなどが必要となる。その理由について, 下記の記述(む)～(ゆ)から正しいものをすべて選び記号で答えよ。

- (む) 重合で発生する塩素分子を中和するため。
- (め) 重合の反応速度を遅くするため。
- (も) 酸性の性質をもっているアジピン酸ジクロリドを中和するため。
- (や) 重合で発生する塩化水素を中和するため。
- (ゆ) 重合で発生する水を取り除くため。

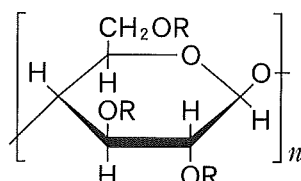
問 7 下線部(vii)の構造式として、下記の(よ)～(ろ)から正しいものをすべて選  
び記号で答えよ。

(よ)



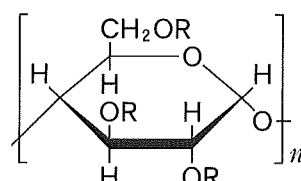
RはHとCOCH<sub>3</sub>を両方含む

(ら)



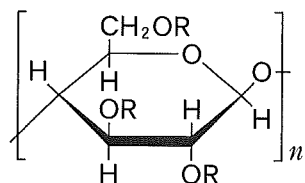
RはすべてCOCH<sub>3</sub>

(り)



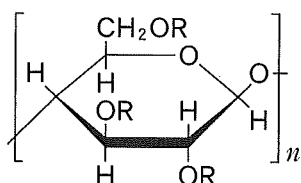
RはHとCOCH<sub>3</sub>を両方含む

(る)



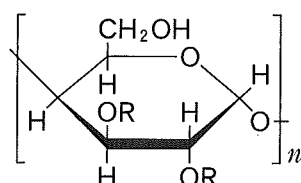
RはHとNO<sub>2</sub>を両方含む

(れ)



RはHとCOCH<sub>3</sub>を両方含む

(ろ)



RはすべてCOCH<sub>3</sub>