

問題訂正紙

教科（科目）名 【 化学 】

問題訂正

問題冊子の 20ページ 15行目

（ 誤 ）

炭素原子間の結合角と近い結合角 $\angle HCC$ を…

（ 正 ）

炭素原子間の結合角と最も近い結合角 $\angle HCC$ を…

化 学

必要のある場合には次の数値を用いよ。

原子量：H = 1.0 C = 12.0 N = 14.0 O = 16.0 Na = 23.0

Mg = 24.3 Si = 28.1 S = 32.1 Cl = 35.5 K = 39.1

Ca = 40.1 Ti = 47.9 Fe = 55.9 Br = 79.9 I = 126.9

気体定数： $R = 8.31 \times 10^3 \frac{\text{Pa}\cdot\text{L}}{\text{K}\cdot\text{mol}}$

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

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

対数： $\log_{10} 2 = 0.30$ $\log_{10} 3 = 0.48$ $\log_{10} 7 = 0.85$

$\log_e 10 = 2.30$ ($e = 2.718$)

数値を計算して答える場合は、結果のみではなく途中の計算式も書き、計算式には必ず簡単な説明文または式と式をつなぐ文をつけよ。

1 次の文を読み、以下の問に答えよ。

病院をはじめとする医療機関では、産業用ガスの他に、医薬品として医療用ガスが用いられる。ガスボンベ中の気体は、高圧下にあるため、産業用、医療用に関係なく理想気体の状態方程式 $PV = nRT$ の式には従わない。ここで、 P は圧力 (Pa)、 V は体積 (L)、 n は物質量 (mol)、 R は気体定数、 T は温度 (K) である。実在気体を取り扱う際に、理想気体からのずれを示す指標として

$$Z = \frac{PV}{nRT} \quad \text{①}$$

が用いられる。この Z を圧縮率因子という。300 K における窒素、メタン、ヘリウムの圧縮率因子と圧力との関係は、図 1-1 に示すように、それぞれの気体でそのふるまいが異なることがわかる。図 1-2 にはいくつかの温度条件でのメタンの圧縮率因子が圧力によって変化する様子を示す。

実在気体を取り扱う方法の 1 つとして、次のファンデルワールスの状態式が知

られている。実在気体では、A があること、分子自身の B があることを考慮して、

$$\left\{ P + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right\} (V - nb) = nRT \quad (2)$$

で表される。ここで、 a 、 b をファンデルワールス定数といい、その値は気体ごとに異なる。式②を変形すると、

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \quad (3)$$

となるので、式③の P を式①に代入すると、

$$Z = \frac{V}{V - nb} - \frac{an}{VRT} \quad (4)$$

が得られる。

医療用ガスのファンデルワールス定数を表1-1に示す。酸素と窒素は混合し、人工空気(合成空気)として使用される。二酸化炭素は手術室にて内視鏡手術に使われる。一酸化窒素は血管拡張物質として、亜酸化窒素は麻酔剤として用いられる。また、キセノンはエックス線CTスキャナーの造影剤として使用される。

表1-1 医療用ガスのファンデルワールス定数

医療用ガス	$a \left(\frac{\text{L}^2 \cdot \text{Pa}}{\text{mol}^2} \right)$	$b(\text{L/mol})$
酸素	1.4×10^5	0.032
窒素	1.4×10^5	0.039
二酸化炭素	3.7×10^5	0.043
一酸化窒素	1.5×10^5	0.029
亜酸化窒素	3.8×10^5	0.044
キセノン	4.2×10^5	0.052

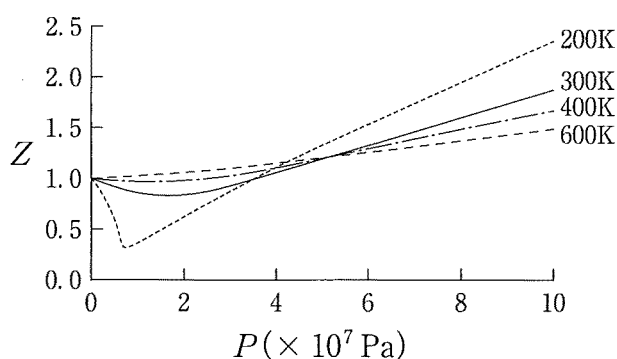
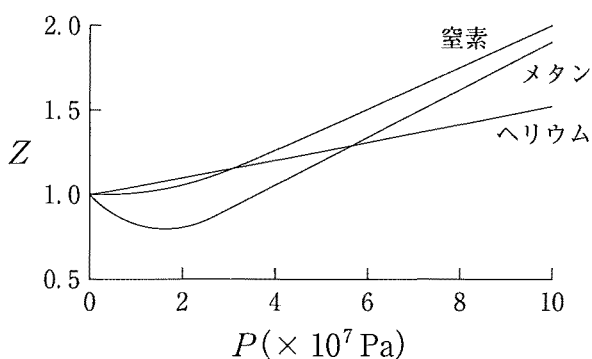


図 1-1 圧縮率因子 Z と圧力 P との関係 図 1-2 メタンの圧縮率因子の圧力による変化

問 1 以下の間に答えよ。

- (1) 空欄 A, B に適切な語句を埋めよ。ただし, B は漢字 2 字で答えよ。
- (2) 気体を理想気体として扱えるとき, Z , a , b の値をそれぞれ答えよ。
- (3) 式④において n が大きくなると, Z の値はどのようにになるか説明せよ。

問 2 1 mol の気体の体積を V_m とする。式④の Z を体積 V の代わりに V_m で表せ。

問 3 メタンのファンデルワールス定数は, $a = 2.30 \times 10^5 \frac{\text{L}^2 \cdot \text{Pa}}{\text{mol}^2}$, $b = 0.0431 \text{ L/mol}$ である。1.00 L のボンベにメタンが 4.00 mol 封入されているとき, ファンデルワールスの状態式に従うものとして, 300 K における圧力と圧縮率因子をそれぞれ有効数字 3 桁で求めよ。

問 4 窒素酸化物について以下の間に答えよ。

- (1) 一酸化窒素, 亜酸化窒素, 二酸化窒素の 3 つの気体について, それぞれ 14 g の窒素と化合している酸素の質量比は, 2.0 : 1.0 : 4.0 である。亜酸化窒素の窒素含有量を % (質量百分率) で有効数字 2 桁にて求めよ。
- (2) 二酸化窒素のファンデルワールス定数 b 値は, 表 1-1 の酸素, 一酸化窒素, 亜酸化窒素の b 値の中のどれに近いと考えられるか。その理由を答えよ。

問 5 図 1-1 において, 0 Pa から $2.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ の間では, ヘリウムは圧力を上げると, Z が増えるのに対して, メタンは圧力を上げると Z が減少する理由を空欄 A, B の用語を用いて述べよ。

問 6 図 1-2 において, $4.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ 付近を境に低圧側では, メタンを低温にすると, Z が減るのに対して, 高圧側では, メタンを低温にすると Z が増えている理由を述べよ。

問 7 キセノンについて以下の問に答えよ。キセノンの三重点は 161 K , $8.2 \times 10^5 \text{ Pa}$, 臨界点は 290 K , $5.8 \times 10^6 \text{ Pa}$ である。

- (1) キセノンの基底状態における電子配置を例にならって記せ。
(例) アルゴン K: 2, L: 8, M: 8
- (2) 161 K , $8.2 \times 10^5 \text{ Pa}$ におけるキセノンの状態について説明せよ。
- (3) 300 K において圧力を $5.8 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以上に上げると, キセノンはどのような状態になるかを説明せよ。
- (4) 表 1-2 にネオンからキセノンの貴ガス(希ガス)の a , b を記す。原子番号が大きくなるにつれて a , b は大きくなる傾向がある。その理由を答えよ。

表 1-2 貴ガス(希ガス)のファンデルワールス定数

貴ガス	$a\left(\frac{\text{L}^2 \cdot \text{Pa}}{\text{mol}^2}\right)$	$b(\text{L/mol})$
Ne	2.2×10^4	0.017
Ar	1.3×10^5	0.032
Kr	2.3×10^5	0.039
Xe	4.2×10^5	0.052

2 次の文を読み、以下の問に答えよ。

カルシウム化合物は工業用や身の回りの様々な用途に用いられている。

炭酸カルシウムは、わが国が100%自給できる数少ない鉱物資源であり、その用途はセメントや鉄鋼製錬、ガラス原料など多岐に及ぶ。身の回りでも歯磨剤(歯磨き粉)やチョークをはじめ食品添加物や医薬品としても用いられる。炭酸カルシウムは、石灰石を粉砕して得られる他、水酸化カルシウムの飽和水溶液(石灰水)に二酸化炭素を通じて沈殿させる方法^(A)がある。

水酸化カルシウムに塩素を吸収させるとさらし粉が得られる。さらし粉を水に溶かすと 作用のある ^(B)イオンを生じ、漂白や消毒などに用いられる。プールの消毒などに用いられる固形の消毒剤は、さらし粉から塩化カルシウムの成分を除いた「高度さらし粉」(塩素含有率(質量百分率): 39.6%)^(C)が用いられている。

硫酸カルシウムは天然には二水和物として産出し、「セッコウ」と呼ばれる。セッコウを約140℃に加熱すると硫酸カルシウム半水和物の「焼きセッコウ」となる。焼きセッコウに適量の水を混合すると、発熱しながら膨張し、再びセッコウ^(D)になって固まる。その性質を利用して、建築材料やセッコウ像などに用いられる。セッコウを板状に成型したセッコウボードは耐火性の高い建築材料として広^(E)く用いられている。

カルシウムイオンやマグネシウムイオンを多く含む水は硬水と呼ばれ、欧州の多くの国の水道水はこれである。浴用や洗濯用としてセッケンと硬水を用いると、泡立ちが悪くなり洗浄力が低下する。^(F)

水や水溶液に含まれるカルシウムイオン濃度の測定は、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)^(G)を用いて行われる。EDTAは2価～4価の金属イオンと1:1で結合し、安定なキレート化合物を生成する。キレートとはギリシャ語の「カニのはさみ」に由来しており、EDTAは中心金属イオンをあたかもカニが挟むような形で配位結合し、錯イオンを形成する。

問 1 下線部(A)の反応の際に、沈殿が生じてもさらに過剰の二酸化炭素を溶液中に吹き込むとどのような反応が起こるか。反応式と起こる変化を答えよ。

問 2 (ア)に当てはまる用語を下記から選び、(イ)に当てはまる用語を答えよ。

(ア)の選択肢：酸化, 中和, 還元

問 3 下線部(B)および下線部(C)の主成分の化学式を答えよ。

問 4 下線部(D)の反応を熱化学方程式で表せ。ただし、焼きセッコウ(固)、セッコウ(固)、水(液)の生成熱は 25℃、 1.013×10^5 Pa において、それぞれ 1576 kJ/mol, 2022 kJ/mol, 286 kJ/mol である。また、100 g の焼きセッコウを完全にセッコウにするために必要な水の質量を有効数字 3 桁で求めよ。

問 5 下線部(E)について、セッコウボードの耐火性が高い理由を 50 字程度で述べよ。

問 6 下線部(F)の理由を 40 字以内で述べよ。

問 7 下線部(G)に関して、EDTA を用いて、ミネラルウォーター中のカルシウムイオン濃度を以下のように測定した。

【使用器具】 2 mL 駒込ピペット, 10 mL ホールピペット, 50 mL ホールピペット, 50 mL メスシリンダー, 100 mL コニカルビーカー, 25 mL ビュレット, ビュレット台, 安全ピペッター, ポリ瓶, 洗浄瓶(純水用)

【実験方法と結果】 約 0.05 mol/L EDTA 水溶液を純水で 10 倍希釈し、ポリ瓶に貯蔵した(これを「EDTA 標準溶液」と呼ぶ。)^①。5.00 × 10⁻³ mol/L 塩化カルシウム水溶液(塩化カルシウム標準溶液) 10 mL をとってコニカルビーカーに入れ、純水 40 mL を加えた。^② 8 mol/L KOH 水溶液 0.5 mL を加えて、よく振り混ぜ数分間放置した後、^(H) N. N. 指示薬^(注)を加えて、EDTA 標準溶液を用いて滴定したところ、終点までに 9.88 mL を要した。同様に、^④ 試料(ミネラルウォーター) 50 mL をとり、EDTA 標準溶液を用いて滴定したところ、終点までに 5.21 mL を要した。

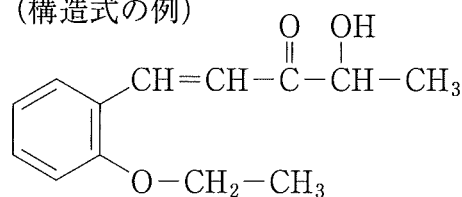
注) N. N. 指示薬: EDTA による滴定の終点の判定に用いられる指示薬で、pH 12~13 においてはカルシウムイオンと結合している状態では赤色を呈し、すべてのカルシウムイオンが EDTA と結合し終わると(終点時には)青色に変化する。

- (1) 波線部①~④のうちで、ホールピペットを用いて正確にはかり取る必要がある操作が 2 つある。該当するものを選び、番号で答えよ。
- (2) 下線部(H)の操作により、試料中に含まれるマグネシウムイオン Mg²⁺ を Mg(OH)₂ として沈殿させる。25 °C において、0.0100 mol/L Mg²⁺ を含む水溶液から Mg²⁺ の 99.9 % が Mg(OH)₂ として沈殿するときの pH を小数第 1 位まで求めよ。ただし、25 °C における Mg(OH)₂ の溶解度積は 9.0 × 10⁻¹² (mol/L)³、水のイオン積 K_w は 1.0 × 10⁻¹⁴ (mol/L)² とする。また、[Mg(OH)]⁺ の生成は無視するものとする。
- (3) 上記の実験結果から、EDTA 標準溶液のモル濃度および試料(ミネラルウォーター)中のカルシウムイオン Ca²⁺ 濃度(mg/L)をそれぞれ有効数字 3 桁で求めよ。なお、実験においてホールピペットは適切に使用されたものとする。

3 次の文を読み、以下の問に答えよ。

ただし、構造式は例にならって記せ。

(構造式の例)



有機化合物を構成する元素は主に炭素、水素、酸素、窒素である。炭素原子どうしが次々と安定な共有結合をつくる能力があるため、有機化合物の構成元素の種類は少ないにもかかわらず、有機化合物の種類は極めて多い。

全て単結合からなる鎖式の飽和炭化水素をアルカンという。アルカンの分子式は、炭素原子の数(炭素数)を n とすると、一般式 C_nH_{2n+2} で表される。 $n = 1$ の分子は(ア)構造をとり、(ア)の中心に炭素原子が、各頂点に4個の水素原子が位置している。水素原子-炭素原子-水素原子がつくる角度(結合角 $\angle HCH$)は 109.5° である。 n が3以上の場合に一般式 C_nH_{2n} で表される環式の飽和炭化水素を(イ)という。

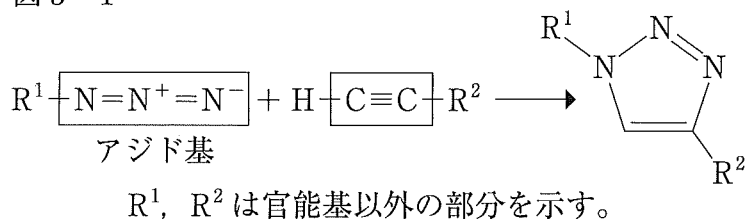
分子内に炭素原子間の三重結合を1つ含む鎖式不飽和炭化水素をアルキンという。一般に、アルキンでは三重結合を構成している炭素原子とこれに直結する2個の原子は一直線上にある。アルキンは(ウ)反応を起こしやすく、代表的なアルキンであるアセチレン1分子に水素1分子を(ウ)させるとエチレンが生じ、水素2分子を(ウ)させるとエタンが生じる。

塩化ベンゼンジアゾニウムは窒素原子間に三重結合を含む。塩化ベンゼンジアゾニウムの水溶液にナトリウムフェノキシドの水溶液を加えると、橙赤色の化合物Aが生成する。塩化ベンゼンジアゾニウムのようなジアゾニウム塩が他の化合物と反応し、化合物Aのようなアゾ化合物をつくる反応を(エ)という。

(エ)のように有機化合物どうしを連結するための技術は数多く開発されてきたが、反応性の高い試薬を厳密な条件下で注意深く取り扱わなければならない場合も多かった。しか

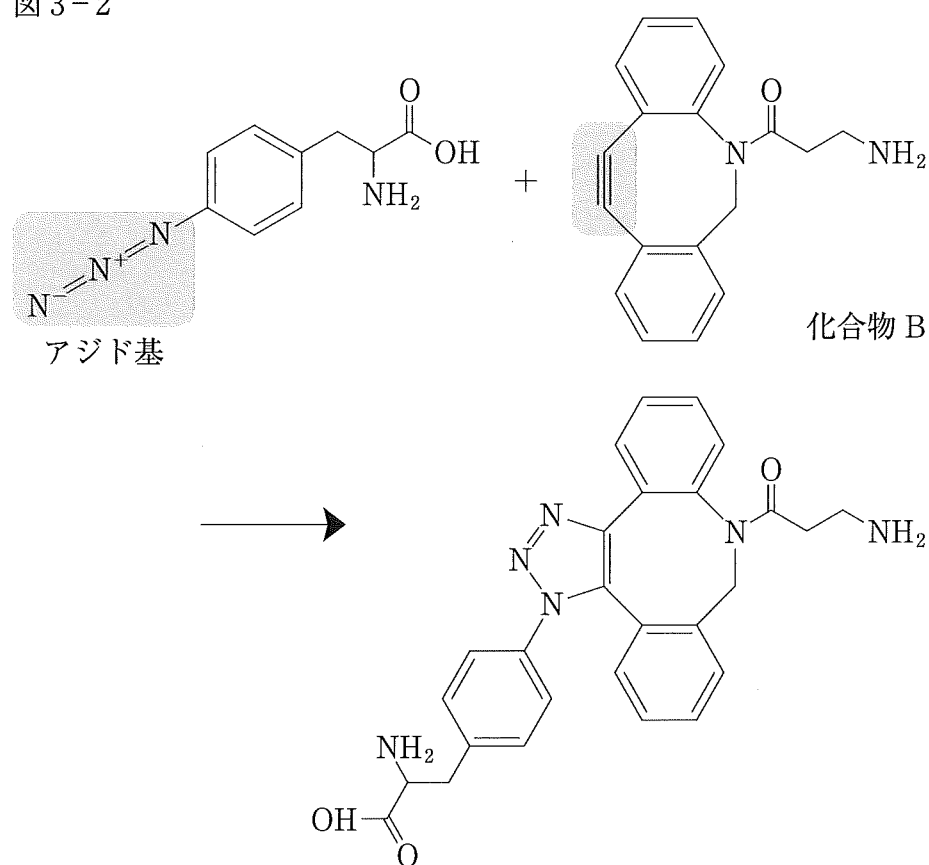
し近年、有機化合物どうしを連結させる方法として、図3-1に模式的に示すように、窒

図3-1



素原子が3つ連なる官能基(アジド基)が炭素原子間の三重結合(以下、 $-C\equiv C-$ と示す)に(ウ)して環状構造を形成する反応が注目されている。この反応を進めるためには高温に加熱する必要があったが、銅(I)イオンを用いることにより室温下、水中で混ぜるだけで反応が進むことが発見された。さらに図3-2に例を示すように、 $-C\equiv C-$ を含む部分を工夫することにより、生体内で有害となる銅(I)イオンを用いずに(ウ)反応を進めることができるようになった。

図3-2



これによって、必要となるパーツ(アジド基と $-C\equiv C-$)を備えた化合物同士を混ぜ合わせるだけで連結させ、なおかつ副生成物をほとんど生じない「クリックケミストリー(Click Chemistry)」の手法が確立した。クリックという言葉は、あたかもシートベルトのバックルがカチッと音を立ててつながるように2つの分子が簡単につながること由来する。クリックケミストリーは、タンパク質、核酸などの複雑な生体分子を連結させて利用価値の高い化合物をつくりたい場合に

有用な技術である。クリックケミストリーという概念を打ち出した3名の研究者に2022年のノーベル化学賞が贈られた。

クリックケミストリーは医療分野でさまざまな応用が期待される。膵臓の β 細胞は血液中のグルコース濃度(血糖値)を制御するインスリンをつくる細胞であり、糖尿病の治療において注目されている。図3-1に示すクリックケミストリーの反応を用いれば、化合物群を組み合わせ、多種類の新規化合物を効率よく合成することができ、 β 細胞の働きを制御する薬の開発に役立つ。また、クリックケミストリーにより化合物の合成が迅速にできるため、放射線画像診断に応用可能な、半減期の短い放射性同位元素を含む化合物を短時間に合成することができる。

問 1 空欄(ア)～(エ)に適切な語句を記入せよ。

問 2 下線部②について、化合物Aの名称と構造式を示せ。

問 3 下線部①の化合物について、以下の問に答えよ。

- (1) $n = 6$ の分子の名称と構造式を示せ。
- (2) $n = 6$ の分子は主にいす形構造をとる。このいす形構造の環を構成する炭素原子間の結合角と近い結合角 $\angle \text{HCC}$ をもつのは以下の分子のどれか。記号で答えよ。
(a) エタン (b) エチレン (c) アセチレン (d) ベンゼン
- (3) 臭素と容易に反応し、開環しやすいのは、 $n = 3$ の分子と $n = 6$ の分子のうちのどちらか。

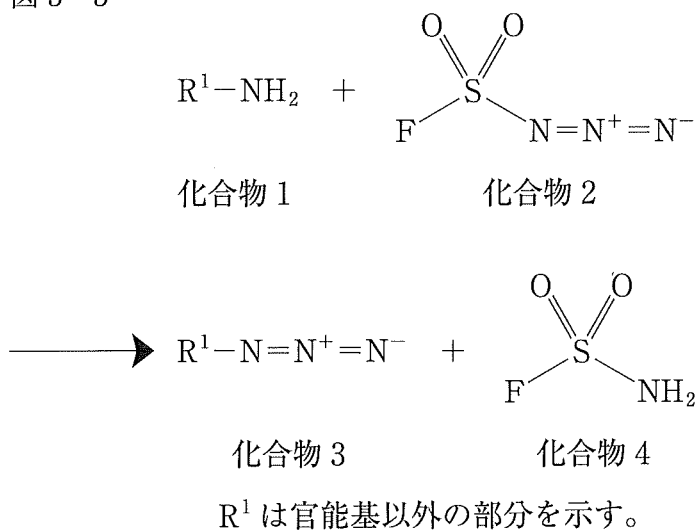
問 4 下線部③における銅(I)イオンのような働きをするものを、何とよぶか。

問 5 図 3-2 の化合物 B ではその分子構造のために、 $-C\equiv C-$ を構成する炭素原子とこれに直結する 2 個の炭素原子とが、一般的なアルキンとは異なり、一直線上に位置することができない。このことを考慮し、下線部④が可能となった理由を述べた以下の文章中の(オ)および(カ)について、【 】内の語句のうちいずれか適切な語句を選び、記せ。

「化合物 B は、一般的なアルキンと比べて、分子のひずみが(オ)【増加・減少】し、不安定さが(カ)【大きく・小さく】なるためである。」

問 6 下線部⑤の具体例として、膵臓 β 細胞に結合することが知られている 10 種類の化合物のそれぞれに $-C\equiv C-$ が導入された A 群と、1000 種類の既存のアミンから構成される B 群を組み合わせ、**「新規化合物」** を合成した。図 3-3 はその時に使用される反応を示している。

図 3-3



「新規化合物」の合成の手順を示した以下の説明文において、() に適切な語句を下記の語群の中から選んで答えよ。

「(a) に含まれる各化合物を (b) と反応させ、その生成物をさらに (c) に含まれる各化合物と反応させる。」

(a)および(c)に対する語群

A 群

B 群

(b)に対する語群

化合物 1

化合物 2

化合物 3

化合物 4

問 7 問 6 の手法が実現した場合，理論上，何種類の「新規化合物」を合成できるか。

問 8 下線部⑥に利用される放射性同位元素の 1 つは，酸素の同位体である ^{18}O を材料として製造され， ^{18}O より陽子の数が 1 個多く，中性子の数が 1 個少ない。この元素は何か。元素記号に質量数をつけて答えよ。