

〔1〕 次の文章(1)と(2)を読み、問1～問7に答えよ。(25点)

(1) 不揮発性の物質 A、物質 B をそれぞれ水に溶解させた2種類の水溶液がある。これを水溶液 A、水溶液 B とする。これら2種類の水溶液を、それぞれ体積一定の密閉容器に入れ、温度を変化させながら蒸気圧を測定した。ただし、水溶液 A と水溶液 B は希薄溶液である。また、物質 A と物質 B はともに電解質であり、水中で完全に電離しているものとする。物質 A は電離して1価の陽イオンと1価の陰イオンを生じ、物質 B は2価の陽イオンと1価の陰イオンを生じる。

図1に示したグラフは、水および水溶液 A の100℃付近の蒸気圧を表したものである。図1に示すように、100℃における水溶液 A の蒸気圧は、水の蒸気圧 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ より低くなった。この現象を〔ア〕という。

〔ア〕のため、1気圧の下では水溶液 A や水溶液 B は100℃では沸騰しない。これらの溶液を沸騰させるには、より高い温度が必要であり、この現象を〔イ〕と呼ぶ。一般に、〔イ〕の大きさは溶質の種類には無関係で、溶液の〔ウ〕濃度に比例する。その時の比例定数を〔エ〕と呼ぶ。

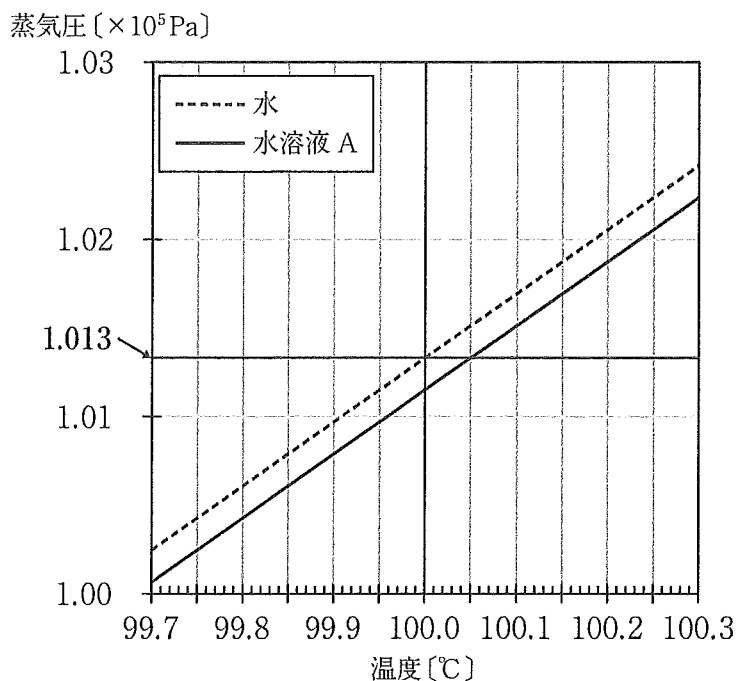


図1. 水および水溶液 A の100℃付近の蒸気圧曲線

問 1. 文章(1)の〔ア〕～〔エ〕に入る語句を答えよ。

問 2. 〔ア〕や〔イ〕は、ラウールの法則によって説明できる。次の枠内の説明文の空欄 A～I に入る記号あるいは式を、下の①～⑩から選んで数字で答えよ。なお、同じ数字を複数回選択しても良い。

ラウールの法則は、希薄溶液の蒸気圧 p 、溶媒のモル分率 x 、純溶媒の蒸気圧 p_0 の関係を表したものであり、式 1 で表される。前述の文章(1)では電解質を扱っているが、ここでは溶質が不揮発性かつ非電解質である場合を考える。

$$p = xp_0 \quad \cdots \text{(式 1)}$$

溶質の物質量を n_A 、溶媒の物質量を n_S とすると、 x は次のように表される。

$$x = \frac{\boxed{\text{A}}}{\boxed{\text{B}}}$$

溶液では、溶媒のモル分率 x が 1 から $\frac{\boxed{\text{A}}}{\boxed{\text{B}}}$ に減少する。このため蒸発する溶媒分子の割合が減り、〔ア〕が起こると言える。また、溶液の蒸気圧 p と純溶媒の蒸気圧 p_0 の差 Δp は、式 1 を使って次のように表すことができる。

$$\Delta p = \frac{\boxed{\text{C}}}{\boxed{\text{D}}} p_0 \quad \cdots \text{(式 2)}$$

希薄溶液では、 $n_A \ll n_S$ となることから、式 2 は次のように近似することができる。

$$\Delta p = \frac{\boxed{\text{E}}}{\boxed{\text{F}}} p_0 \quad \cdots \text{(式 3)}$$

ここで溶媒の質量を W_S [kg]、溶媒のモル質量を M_S [g/mol] とおくと、式 3 は次のように変形することができる。

$$\Delta p = \frac{\boxed{\text{G}}}{1000} p_0 \times \frac{\boxed{\text{H}}}{\boxed{\text{I}}} \quad \cdots \text{(式 4)}$$

$\frac{\boxed{\text{G}}}{1000} p_0$ は溶質には無関係の値となり、式 4 から Δp は溶液の〔ウ〕濃度に比例することが分かる。また、図 1 に示されるように、狭い温度範囲では、溶媒と溶液の蒸気圧曲線は平行な直線としてみなすことができる。すなわち、 Δp と〔イ〕の大きさは比例関係にあると考えることができ、〔イ〕の大きさも溶液の〔ウ〕濃度に比例することが分かる。

- ① x ② $1 - n_S$ ③ $n_A + n_S$ ④ n_A ⑤ p
 ⑥ M_S ⑦ M_S/W_S ⑧ W_S ⑨ $n_S - n_A$ ⑩ n_S

問 3. 水溶液 A は 2.8 g の物質 A を 1000 g の水に溶解させて作ったものである。

図 1 のグラフから、水溶液 A の沸点 t_A [°C] を小数第 2 位まで読み取り、物質 A の式量を有効数字 2 桁で答えよ。ただし、 1.013×10^5 Pa における水の [エ] の大きさは $0.52 \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$ とする。

問 4. 水溶液 A と水溶液 B は、それぞれ同じ物質量の物質 A、物質 B を同じ容

量の水に溶解させて作られた。水の沸点との差である Δt_A [K] と Δt_B [K] について、 $\Delta t_B / \Delta t_A$ の値を有効数字 2 桁で答えよ。

(2) 蒸気圧測定に用いた物質 **B** を 17 g 量りとり、500 g の水に溶解させた。この溶液を攪拌しながら徐々に冷却していくと、図 2 に示したような溶液の温度変化が見られた。これを見ると、水の凝固点である 0°C よりも低い温度で溶液の凝固が始まることが分かる。一般に、溶液は純溶媒より低い温度で凝固する。これを〔オ〕と呼び、水 1.0 kg に非電解質の溶質 1.0 mol を溶解させた水溶液の〔オ〕の大きさは、1.85 K である。なお、冷却の過程で物質 **B** の析出は見られなかった。

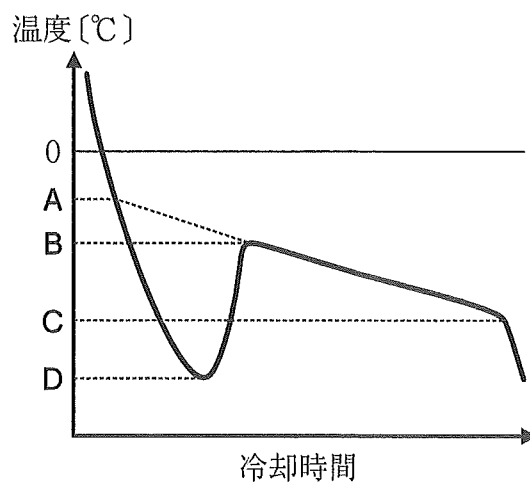


図 2. 物質 **B** の水溶液の冷却曲線

問 5. 文章(2)の〔オ〕に入る語句を答えよ。

問 6. この溶液の凝固点は図 2 に示す 4 つの温度 A ~ D のうち、どれに最も近い
いか答えよ。

問 7. この溶液の凝固点 [$^{\circ}\text{C}$] を有効数字 2 桁で答えよ。ただし、この溶液は希
薄溶液として扱い、物質 **B** の式量は 95 として計算せよ。

〔2〕 次の文章を読み、問1～問6に答えよ。(25点)

下図のように体積 V_1 の容器1と体積 V_2 の容器2がコックで連結された装置を考える。連結部の体積は無視できるものとする。

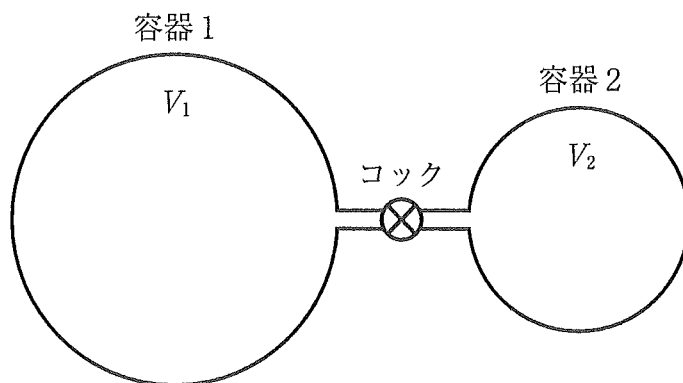
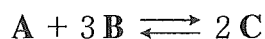


図. 装置の模式図

コックを閉じた状態で気体物質 **A** を容器1に、気体物質 **B** を容器2に入れた。このとき、どちらの気体も圧力は p_0 であった。次に、コックを開けて **A** と **B** を混合した。**A** と **B** は以下の式により反応し、気体物質 **C** が生じた。



気体の圧力が一定の値になるまでしばらく放置したところ、圧力は p になった。気体物質 **A**, **B**, **C** は理想気体とみなすことができ、容器の体積は変化しないものとする。また、容器内の温度は混合の前後で変化しないように保たれているとする。このとき、混合後の各成分の分圧は、容器の体積、混合前の気体の圧力、混合後の気体の全圧によって表すことができる。

問 1. 混合前の **A** と **B** の物質量の比 $\left(\frac{\text{混合前の A の物質量}}{\text{混合前の B の物質量}}\right)$ を, V_1 と V_2 を用いて表せ。

問 2. 混合後と混合前の全物質量の比 $\left(\frac{\text{混合後の全物質量}}{\text{混合前の全物質量}}\right)$ を, p_0 と p を用いて表せ。

問 3. 混合後に反応した **A** の比率 $\left(\frac{\text{混合後に反応した A の物質量}}{\text{混合前の A の物質量}}\right)$ を r とするとき, r は以下の式で表される。式中の i, j, k の値を, 整数または分数で答えよ。

$$r = i \left\{ 1 + j \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \right\} \left\{ 1 + k \left(\frac{p}{p_0} \right) \right\}$$

問 4. $V_1/V_2 = 1$ の場合には, 混合後の **A**, **B**, **C** の分圧 (それぞれ p_A, p_B, p_C) は, それぞれ以下の式で表される。式中の s, t, u, v, w, x の値を, 整数または分数で答えよ。

$$p_A = s p_0 + t p$$

$$p_B = u p_0 + v p$$

$$p_C = w p_0 + x p$$

問 5. $V_1/V_2 = 1$ の場合には, p の値のとりうる範囲は, 以下の式で表される。式中の y, z の値を, 整数または分数で答えよ。

$$y p_0 < p < z p_0$$

問 6. $V_1/V_2 = 1$ で, $p_0 = 1.2 \times 10^6 \text{ Pa}$ であるとき, $p = 1.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ となった。このとき, 反応の圧平衡定数 $K_p [\text{Pa}^{-2}]$ を有効数字 2 桁で求めよ。

〔3〕 次の文章を読み、問1～問6に答えよ。(25点)

天然に産出される鉱石から製錬された金属の多くは不純物を含むが、電気化学反応によって純度の高い金属に精錬される。このような高純度金属は多様な工業製品に利用され、私たちの生活に役立っている。

純銅を製造するには、まず主に黄銅鉱 CuFeS_2 からなる原料鉱石から純度約99%の粗銅を得る。陽極に粗銅板、陰極に純銅板、電解液に硫酸銅(Ⅱ) CuSO_4 の硫酸酸性水溶液を用いて低電圧で電気分解すると、陰極板に純銅が析出する。⁽¹⁾

粗銅を得る際に高濃度の SO_2 ガスが生成する。 SO_2 は酸化バナジウム(V) V_2O_5 触媒の作用により SO_3 に酸化され、これを水に吸収させると硫酸が得られる。⁽²⁾⁽³⁾

純亜鉛を製造するには、まず主に閃亜鉛鉱 ZnS からなる原料鉱石から酸化亜鉛を主成分とする生成物を得て、これを希硫酸に溶解させ水溶液を得る。この水溶液を電解槽で電気分解すると、陰極に純亜鉛が析出する。⁽⁴⁾

純鉛を製造するには、まず主に方鉛鉱 PbS からなる原料鉱石から粗鉛を得る。陽極に粗鉛板、陰極に純鉛板を用い、電気分解を行うと陰極板に純鉛が析出する。

鉛蓄電池は負極活物質に鉛、正極活物質に酸化鉛(Ⅳ)、電解質水溶液に希硫酸を用いた構造をしている。⁽⁵⁾

黄銅鉱 CuFeS_2 は、閃亜鉛鉱 (ZnS) 型構造に類似した結晶構造を有する。⁽⁶⁾
一方、方鉛鉱 PbS は閃亜鉛鉱 ZnS とは異なる結晶構造を有している。この理由は、 Pb^{2+} のイオン半径が Zn^{2+} のイオン半径に比べて大きく、 Pb^{2+} が Zn^{2+} より大きな配位数をとるためである。

問 1. 下線部(1)に関して、粗銅の陽極板に **Pb** が不純物として含まれている場合、電気分解により **Pb** 成分はどのようなになるか。以下の(A)~(D)の中から最も適切なものを1つ選んで記号で答えよ。

- (A) 陽極板の表面に酸化被膜を形成する。
- (B) 単体として陽極泥を形成する。
- (C) 溶液中に溶け出し、白色沈殿を生じる。
- (D) 陰極板に銅と共に析出する。

問 2. 下線部(2)に関して、**SO₂** に関する記述として正しいものを、以下の(A)~(D)の中からすべて選んで記号で答えよ。

- (A) **Cu** を熱濃硫酸に溶解させると発生する主な気体成分である。
- (B) 硫化水素 **H₂S** と反応させると **S** の単体が生成する。
- (C) 硫化鉄 **FeS** を希硫酸に溶解させると発生する主な気体成分である。
- (D) 亜硫酸水素ナトリウム **NaHSO₃** を希硫酸に溶解させると発生する主な気体成分である。

問 3. 下線部(3)に関して、**V₂O₅** 触媒の作用について正しいものを、以下の(A)~(D)の中からすべて選んで記号で答えよ。

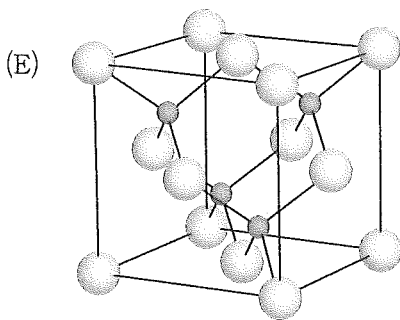
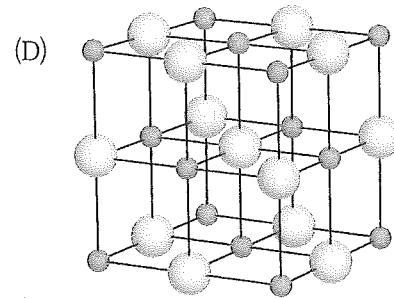
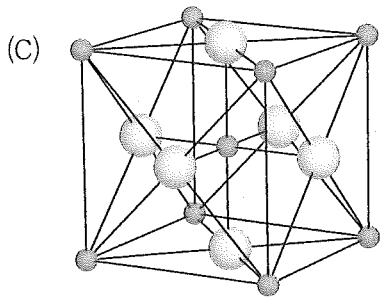
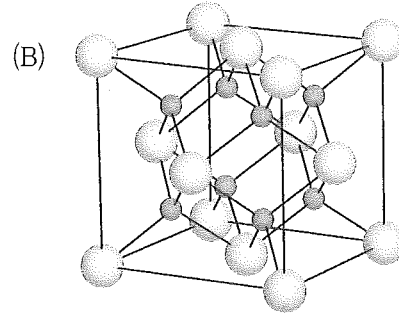
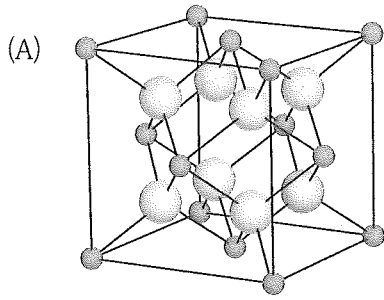
- (A) 活性化エネルギーの低下に相当する反応熱を増加させる。
- (B) 表面に反応物を吸着して、反応を起こしやすい状態にする。
- (C) 反応物と混合した状態で作用する均一触媒である。
- (D) 平衡状態における生成物の濃度を増加させる。

問 4. 下線部(4)に関して、亜鉛の用途として正しいものを、以下の(A)~(D)の中からすべて選んで記号で答えよ。

- (A) ステンレス鋼の主要成分の1つである。
- (B) 黄銅(真ちゅう)の主要成分の1つである。
- (C) ブリキの被覆膜(メッキ)の材料である。
- (D) アルカリマンガン乾電池の負極である。

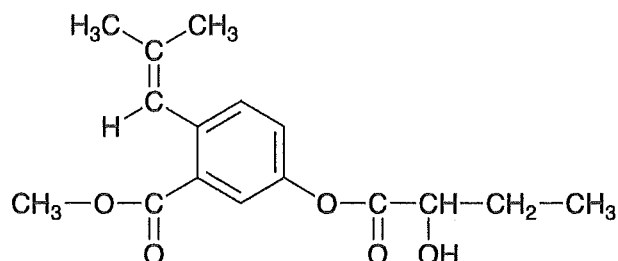
問 5. 下線部(5)の鉛蓄電池について、9.65 A の電流で 1.00×10^3 秒間、放電させた。この際の、電解質水溶液の質量の減少量 [g] を有効数字 2 桁で答えよ。

問 6. 下線部(6)に関して、閃亜鉛鉱 ZnS 結晶と方鉛鉱 PbS 結晶の単位格子として適切なものを、以下の(A)~(E)の図の中から1つずつ選んで記号で答えよ。これらの図では、小さな球が陽イオンを、大きな球が陰イオンを表すものとする。



- [4] 次の文章を読み、問 1 ～問 8 に答えよ。構造式を記入するときは、記入例にならって記せ。(25 点)

構造式の記入例



炭素原子間に二重結合を 1 個もつ鎖式不飽和炭化水素をアルケンと呼び、炭素の数を n 個としたとき一般式〔ア〕で表すことができる。炭素数 4 個の鎖式アルケンには 3 つの構造異性体 **A**、**B**、**C** があり、化合物 **A** には、2 つの幾何異性体が存在する。

二重結合 $C=C$ は化学反応性に富み、その性質を利用して、アルケンは様々な化合物の合成原料として用いられる。化合物 **B** に塩化水素を付加させると、2 種類の反応生成物が予想されるが、実際の反応では不斉炭素原子を持つ化合物 **D** が主生成物として得られ、化合物 **E** が副生成物として少量得られる。

シクロヘキセンに臭素を付加させると主生成物として化合物 **F** が得られる。化合物 **F** は、1 組の鏡像異性体からなるラセミ体である。一方、化合物 **F** のジアステレオ異性体である化合物 **G** は、シクロヘキセンへの臭素の付加反応では、ほとんど生じない。化合物 **G** は、不斉炭素原子を持つが鏡像異性体の区別はできない光学不活性な化合物である。

二重結合 $C=C$ を 1 つ有する炭素原子、水素原子、酸素原子のみからなる化合物 **H** について調べた。17.4 mg の化合物 **H** を十分に乾燥させた酸素ガスを流しながら完全燃焼させ、発生したガスを塩化カルシウム管、ソーダ石灰管の順で連結した装置に通したところ、塩化カルシウム管の質量は 5.4 mg 増加し、ソーダ石灰管の質量は 26.4 mg 増加した。また、化合物 **H** を水に溶解させ、炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると二酸化炭素が発生した。

問 1. [ア]にあてはまる一般式を答えよ。

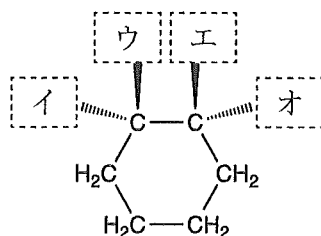
問 2. 化合物 **A** の 2 つの幾何異性体 (**A1** および **A2**) の名称と構造式を、それぞれの異性体を区別して答えよ。記入にあたって、両異性体の解答順は問わない。

問 3. 化合物 **D** の構造式を答えよ。記入にあたって、鏡像異性体は区別しなくてよい。

問 4. 化合物 **B** と塩化水素の反応に関して、以下の(1)~(7)の中から正しい記述を 2 つ選び、番号で答えよ。

- (1) 塩化水素の付加反応は、ザイツェフの法則に従うため、化合物 **D** が主生成物として得られる。
- (2) 塩化水素の付加反応では、化合物 **B** の持つ二重結合中の 2 本の結合のうち、シグマ結合が切断される。
- (3) 塩化水素の付加反応では、反応中間体として炭素陰イオンが生じる。
- (4) 化合物 **E** は、化合物 **C** に対する塩化水素の付加反応によっても一部生じる。
- (5) 化合物 **B** の二重結合を形成していた炭素間の結合距離は、塩化水素の付加により長くなる。
- (6) 化合物 **D** と **E** の物理的・化学的性質は、ほぼ同等であるため、核磁気共鳴法 (NMR) で両化合物を区別することはできない。
- (7) 化合物 **D** の鏡像異性体の生成比率は、特殊な触媒等を用いなければ、ほぼ 1 : 1 となる。

問 5. 生成物 **F** のどちらか一方の鏡像異性体の立体構造式を、イ ~ オ に置換基を記入して答えよ。なお、太線で示す結合は紙面の手前側にあり、破線で示す結合は紙面の向こう側にあることを意味する。



問 6. 化合物 **G** のように、複数の不斉炭素原子を持つが光学活性とならない化合物の一般名称を答えよ。

問 7. 化合物 **H** の分子量は 116 である。化合物 **H** の分子式を答えよ。

問 8. 化合物 **H** は、同じ官能基が 2 つ結合した二重結合 **C=C** を有し、幾何異性体が存在しない鎖式化合物である。化合物 **H** の構造式を答えよ。

〔5〕 次の文章(1)～(3)を読み、問1～問5に答えよ。(25点)

(1) ビニル基を有する単量体は容易に重合反応を起こすことから、多くの有用な合成高分子の原料となる。その1つであるスチレンを重合させると、硬くて加工しやすい合成高分子が得られる。

問 1. スチレンおよびその重合体に関する記述として正しいものを、以下の(A)～(F)の中からすべて選んで記号で答えよ。

- (A) スチレンは芳香族炭化水素で、水に溶けにくく、ベンゼンよりも沸点が高い。
- (B) スチレンを付加重合すると、鎖状構造を持つポリスチレンとなる。ポリスチレンは耐薬品性や難燃性を有し、食品用ラップなどとして利用される。
- (C) ポリスチレンには不斉炭素原子は存在しない。
- (D) 気泡を含ませたポリスチレンは発泡スチロールと呼ばれ、断熱材や緩衝材として利用される。
- (E) スチレンに *p*-ジビニルベンゼンを加えて共重合させた合成高分子は、立体網目構造を持つ。
- (F) 自動車のタイヤなどに利用されるスチレン-ブタジエンゴムは、単量体であるスチレンとブタジエンが1分子ずつ交互に共重合した合成高分子である。

(2) スチレンと *p*-ジビニルベンゼンを物質量比 10 : 1 で共重合させると、合成樹脂が得られた。この合成樹脂に濃硫酸を作用させると、樹脂中にスルホ基が導入され、陽イオン交換樹脂が得られた。生成した陽イオン交換樹脂の質量は、原料の合成樹脂の 1.41 倍に増加した。

問 2. 文章(2)で生成した陽イオン交換樹脂において、スチレンに由来する単位構造の何%がスルホン化されているか、最も近い整数値で答えよ。ただし、スチレン由来の単位構造あたりスルホ基は1つまでしか導入されないとする。

(3) 陽イオン交換樹脂を利用すると、アミノ酸の分離ができる。グルタミン酸をある条件下でメチルエステル化すると、図に示したアミノ酸 A と、原料のグルタミン酸の混合物が得られた。

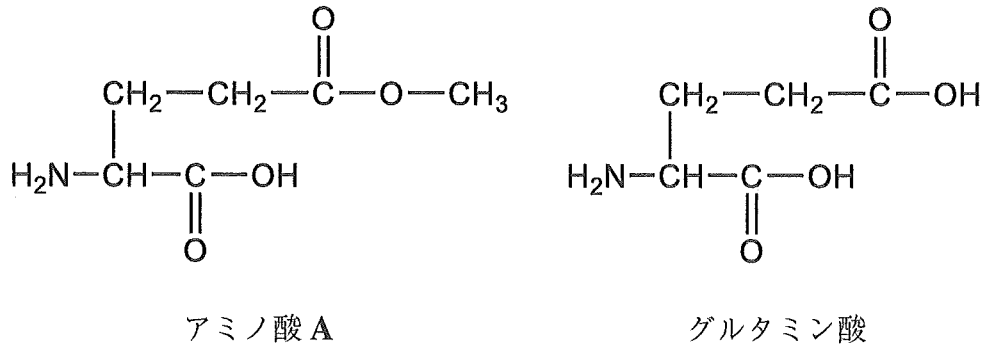
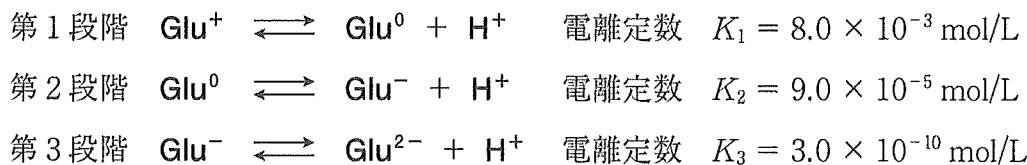


図. アミノ酸 A とグルタミン酸の構造

この混合物を陽イオン交換樹脂で分離できるかどうかを予想するために、グルタミン酸とアミノ酸 A の等電点を求める。グルタミン酸の電離平衡は、次の3つの式で表される。ただし、グルタミン酸の陽イオンを Glu^+ 、中性の双性イオンを Glu^0 、1価陰イオンを Glu^- 、2価陰イオンを Glu^{2-} とする。



ここで、グルタミン酸の等電点は酸性側であることから、 Glu^{2-} の存在は無視できる。したがって、グルタミン酸の等電点は [ア] と求められる。

次にアミノ酸 A の等電点を考える。ここで、 α 位の炭素に結合したアミノ基とカルボキシ基の電離定数は、アミノ酸 A とグルタミン酸で変わらないとすると、アミノ酸 A の等電点は [イ] と求められる。

問 3. グルタミン酸の2つのカルボキシ基を比べると、側鎖にあるカルボキシ基の方がより弱い酸である。Glu⁰の構造式を図にならって答えよ。

問 4. 文章(3)に示したグルタミン酸の電離定数を用いて〔ア〕および〔イ〕の値を計算し、それぞれ有効数字2桁で答えよ。

問 5. グルタミン酸とアミノ酸Aの混合水溶液を強酸性にして陽イオン交換樹脂を詰めた円筒(カラム)に通し、両方のアミノ酸を樹脂に吸着させる。このカラムにpH 4.0もしくはpH 7.0の緩衝液を流したときに、起こりうる最も適切な現象を、以下の(A)~(D)の中から選び、記号で答えよ。ただし、いずれのpHでも十分な量の緩衝液を流すものとする。

- (A) どちらのアミノ酸もカラムに残り、緩衝液のみが流出する。
- (B) 主にグルタミン酸がカラムに残り、アミノ酸Aが溶出する。
- (C) 主にアミノ酸Aがカラムに残り、グルタミン酸が溶出する。
- (D) どちらのアミノ酸も溶出する。