

## 化学 問題 I

問 1 次の文章を読んで、設問(1)~(4)に答えよ。

炭素の ア の一つである黒鉛は、光沢のある灰黒色の結晶で、柔らかく、電気や熱をよく伝える。黒鉛の結晶では、炭素原子は イ 結合によって他の3個の炭素原子と強く結合して網目状の平面構造を形成している。この平面構造は互いに ウ 力により弱く結びついて層をなしており、層の間に原子や分子を取り込むことができる。

炭素の新たな ア として1985年にフラーレン  $C_{60}$  が発見された。

$C_{60}$  は図1に示すような炭素原子60個からなる球状分子である。この分子は室温において図2に示すような面心立方格子の分子結晶をつくる。図2で黒丸は  $C_{60}$  の中心位置を示す。単位格子の一辺の長さは1.4 nm である。 $C_{60}$  は結晶中において、それぞれの位置で高速回転している。また、この面心立方格子には、4個の  $C_{60}$  で囲まれた位置Aと、6個の  $C_{60}$  で囲まれた位置Bの2種類の大きさの異なる隙間が存在し、その大きさに合わせてアルカリ金属などの原子が收容される。

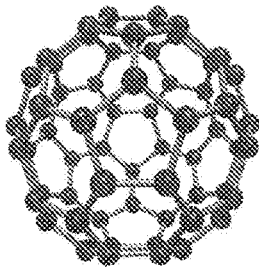


図1 フラーレン  $C_{60}$  分子

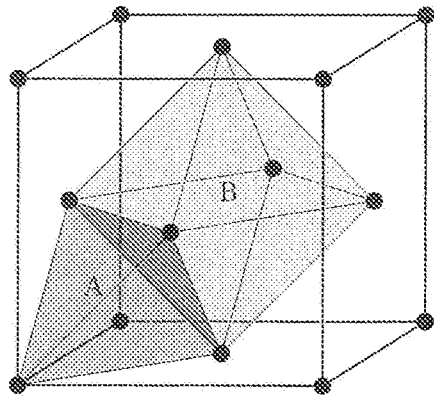


図2  $C_{60}$  分子結晶の単位格子

設問(1)：(ア)～(ウ)に該当する語を記せ。

設問(2)：フラーレン  $C_{60}$  分子結晶の単位格子(図 2)中には何個の炭素原子が含まれているか答えよ。

設問(3)：ある大きさの  $C_{60}$  分子結晶を酸素雰囲気中で完全に燃焼させたところ、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 $0^\circ\text{C}$ において、体積が  $11.2 \text{ L}$ の二酸化炭素が得られた。この  $C_{60}$  分子結晶の体積を有効数字 2 桁で求めよ。その導出過程も示せ。なお、二酸化炭素は理想気体として計算せよ。

設問(4)：図 2 において、位置 B と同等なすべての位置に原子が 1 個ずつ収容されたとすると、単位格子当たりには何個の原子が入るか記せ。

問 2 次の文章を読んで、設問(1)~(3)に答えよ。

図 3 に示した密閉容器には、注射器と温度センサーが取り付けられており、内部の気体の温度を  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  で一定に保つことができる。注射器内部の液体は、注射針を通して温度センサーに滴下される。温度センサーの上部は少量の液体(液滴)がたまる構造になっており、あふれた液体は底部の受け皿にたまる。この装置を使って実験(a), (b)を行った。なお、注射針から滴下された液体の温度は気体の温度と等しい。液体の体積は無視できる。液体の混合や溶液の希釈による発熱や吸熱はない。

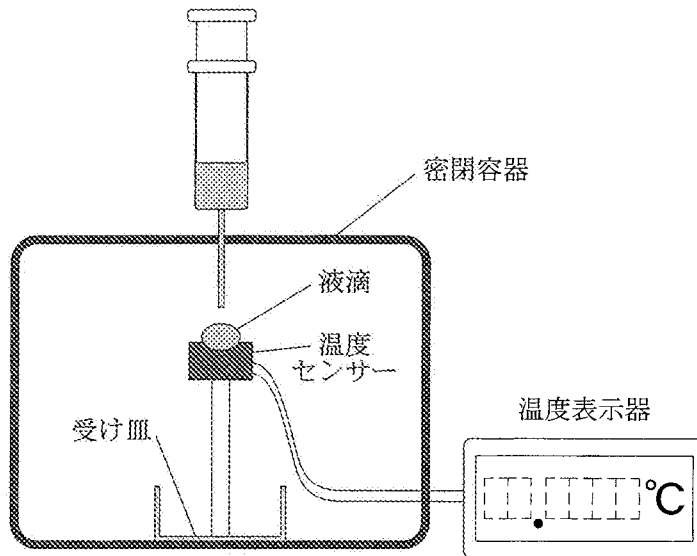


図 3

実験(a)：装置内には  $1.0 \times 10^5$  Pa の乾燥空気が入っていた。注射針から 1 滴エタノールを滴下したとき、センサーの示す温度はいったん下がり、やがて元に戻った。しばらく 1 滴ずつエタノールを滴下し続けると、受け皿にエタノールがたまり、新たに 1 滴エタノールを滴下してもセンサーの示す温度は変化しなくなった。<sup>①</sup>

実験(b)：実験(a)の受け皿にエタノールがたまった状態で、温度センサーに安息香酸のエタノール溶液 1 滴を滴下したとき、センサーは温度上昇を示した。<sup>②</sup>

設問(1)：実験(a)で、下線部①の状態において、装置内部の気体中に含まれるエタノールのモル分率[%]を有効数字 2 桁で答えよ。ただし、気体は理想気体であり、 $40^\circ\text{C}$  におけるエタノールの飽和蒸気圧は  $1.7 \times 10^4$  Pa である。

設問(2)：不揮発性物質である安息香酸のエタノール溶液の蒸気圧は、純粋なエタノールよりも低い。この蒸気圧降下が起こる理由を 40 字以内で記せ。

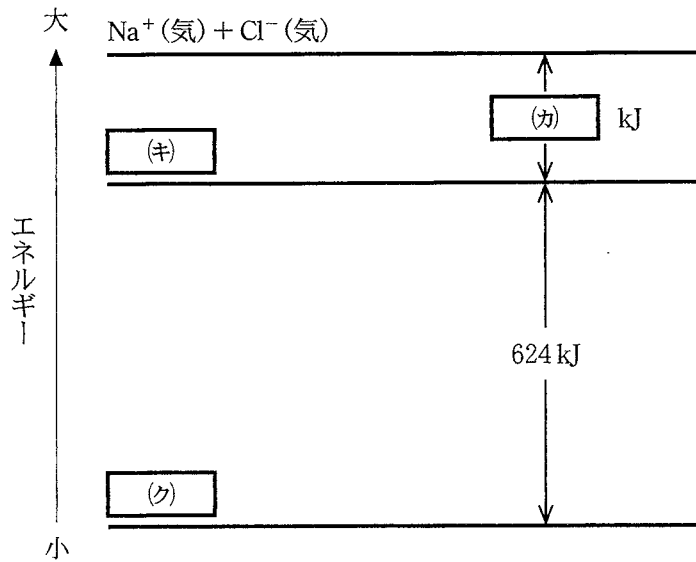
設問(3)：実験(b)で、下線部②はセンサー上の液体で発熱が起きたことを示している。このようになる理由を 40 字以内で記せ。

## 化学 問題Ⅱ

問 1 次の文章を読んで、設問(1)~(3)に答えよ。

塩化ナトリウムの結晶は、ナトリウムイオン  $\text{Na}^+$  と塩化物イオン  $\text{Cl}^-$  で構成されている。この結晶はイオン間の強い結合によって高い融点を示すが、水には溶けやすい。水中では、例えば  $\text{Na}^+$  のまわりには、水分子内で  の電荷をいくらか帯びた  原子が引きつけられる。このようにイオンと極性をもつ水との間に引力がはたらき、イオンが水分子に囲まれる。この現象を  といい、これによってイオンが溶液中に拡散する現象が溶解である。

塩化ナトリウム結晶が水に溶解する際の熱の出入りを考えてみよう。塩化ナトリウム結晶を気体状態の Na 原子および Cl 原子とするのに必要なエネルギーは  $624 \text{ kJ/mol}$  である。また、気体状態の Na 原子を  $\text{Na}^+$  に、Cl 原子を  $\text{Cl}^-$  にイオン化するときの熱量変化は、それぞれ Na 原子のイオン化エネルギー  $496 \text{ kJ/mol}$  および Cl 原子の電子親和力  $349 \text{ kJ/mol}$  に相当する。以上のデータから次ページのエネルギー図を描くことができる。一方で気体状態のイオンが多量の水に溶解したときに発生する熱量は、 $\text{Na}^+$  では  $406 \text{ kJ/mol}$ 、 $\text{Cl}^-$  では  $361 \text{ kJ/mol}$  である。したがって  の法則を用いると塩化ナトリウム結晶が水に溶解する際の溶解熱は   $\text{kJ/mol}$  と計算できる。



設問(1)：(ア)～(エ)に該当する語を記せ。

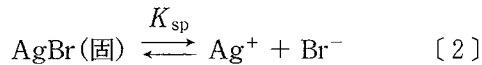
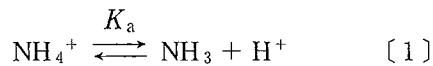
設問(2)：図中の(カ)に入る適切な数値，および(キ)と(ク)の状態を表す適切な化学式または式を記して，エネルギー図を完成させよ。なお，化学式ではその物質の状態を  $\text{Al}^{3+} \text{aq}$  や  $\text{H}_2\text{O}(\text{気})$  のように記せ。

設問(3)：(オ)に入る適切な数値を記せ。また塩化ナトリウム結晶の水への溶解を熱化学方程式で表せ。

問 2 次の文章を読んで、設問(1)~(5)に答えよ。必要ならば次の値を用いよ。

$$\log_{10} 5.8 = 0.763, \log_{10} 9.9 = 0.996$$

$1.0 \times 10^{-2}$  mol/L の硝酸アンモニウム  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  水溶液 1.0 L を調製した。この溶液に臭化銀  $\text{AgBr}$  の粉末  $8.0 \times 10^{-7}$  mol を加え、よくかき混ぜたが、臭化銀は溶けきらず、固体が残った。このとき溶液では、以下の三つの平衡(反応式〔1〕,〔2〕,〔3〕)が成り立っている。



$K_a$  は反応式〔1〕の電離定数を、 $K_{sp}$  は反応式〔2〕の溶解度積を表す。この溶液に対して水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、pH を徐々に上昇させたところ、臭化銀が溶け始め、pH =  $x$  のときにちょうど溶けきった。このとき、溶液中のアンモニウムイオンの電離度は  $\alpha$ 、ジアンミン銀(I)イオン  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  の濃度は  $C$  [mol/L] であった。

溶液の温度は常に一定に保たれており、臭化銀、水酸化ナトリウム水溶液を加えたことによる溶液体積の増加は無視できるものとする。また、生成するアンモニアはすべて溶液中に溶解しているものとする。

設問(1): 下線部で示す硝酸アンモニウム水溶液の pH を有効数字 2 桁で答えよ。

ただし, ここでは  $K_a = 5.8 \times 10^{-10}$  mol/L とせよ。

設問(2):  $K_{sp}$  を  $C$  を用いて書き表せ。

設問(3): 溶液中のアンモニア濃度 [mol/L] を  $\alpha$  と  $C$  を用いて書き表せ。

設問(4):  $K_a$  を  $\alpha$ ,  $C$ ,  $x$  を用いて書き表せ。

設問(5): 電離度  $\alpha$  は  $1.0 \times 10^{-2}$  であった。臭化銀がちょうど溶けきったときの pH の値  $x$  を有効数字 2 桁で求めよ。

ただし, ここでは  $K_a = 5.8 \times 10^{-10}$  mol/L,  $K_{sp} = 5.6 \times 10^{-13}$  mol<sup>2</sup>/L<sup>2</sup> とせよ。



## 化学 問題Ⅲ

硫酸銀と硫酸銅(Ⅱ)が溶解した水溶液(溶液1)0.10 Lを用いて、以下の(a)~(e)の実験を行った。これらの実験について設問(1)~(7)に答えよ。少量の溶液を取り出したことによる、溶液全体の体積変化は無視できる。数値は、有効数字2桁で答えよ。

実験(a)：溶液1に、銅板(0.50 g)を加えたところ、表面に樹状の固体Aが析出した。<sup>①</sup>十分に時間が経過した後、銅板と固体Aを取り出した。銅板と固体Aの合計の質量は、用いた銅板の質量よりも0.076 g増加した。反応後の溶液の色はうすい青色であった。

実験(b)：実験(a)において得られた溶液を、溶液2とする。この溶液を少量取り出し、これに少量の塩化ナトリウム水溶液を加えても、析出物はみられなかった。

実験(c)：溶液2に、亜鉛(0.13 g)を加えたところ、固体が析出した。<sup>②</sup>十分に時間が経過した後、溶液のうすい青色は無色となった。気体は発生しなかった。

実験(d)：実験(c)の反応後の溶液を少量取り出し、これに少量の硫化ナトリウム水溶液を加えたところ、白濁した。<sup>③</sup>

実験(e)：実験(c)で得られた固形物と未反応の亜鉛を含む溶液に、希硫酸を加えたところ気体が発生し、亜鉛はすべて溶解した。<sup>④</sup>発生した気体の物質量は、 $1.2 \times 10^{-3}$  molであった。反応終了後、得られた沈殿を回収して固体Bを得た。

設問(1)：下線①～④の化学反応式を記せ。

設問(2)：実験(b)において、塩化ナトリウム水溶液の代わりに硫化ナトリウム水溶液を加えると沈殿が生じた。沈殿の色は何色か記せ。また、この沈殿が生じる化学反応式を記せ。

設問(3)：固体 **B** の化学式を記せ。

設問(4)：実験(a)で得られた固体 **A** の物質量を答えよ。

設問(5)：実験(a)で、銅の代わりに清浄な表面をもつ鉄を用いると、鉄の表面には混合物の固体が析出した。固体が混合物となる理由を 75 字以内で記せ。

設問(6)：実験(c)において、反応した亜鉛の物質量を答えよ。

設問(7)：溶液 1 に含まれる硫酸銅(Ⅱ)の濃度を答えよ。

## 化学 問題IV

分子式  $C_7H_{12}O_2$  で表されるエステル **A** を用いて以下の(a)~(f)の実験を行った。これらの実験について設問(1)~(8)に答えよ。

実験(a) : **A** に希硫酸を加えて加熱し、加水分解したところ、カルボン酸 **B** と分子式  $C_4H_{10}O$  のアルコール **C** が得られた。

実験(b) : **C** に水酸化ナトリウム水溶液とヨウ素を加えて加熱すると黄色沈殿が生じた。

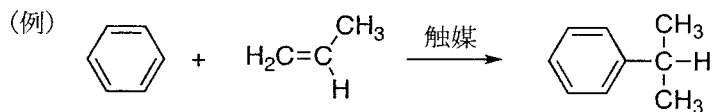
実験(c) : **C** に濃硫酸を加えて加熱すると、分子式  $C_4H_8$  をもつ3種類の化合物 **D**, **E**, **F** に変化した。**E** と **F** は互いに幾何異性体の関係にある。

実験(d) : **D** を臭素と反応させると **G** が生成した。

実験(e) : **B** を付加重合させたところ、高分子 **H** が得られた。

実験(f) : **B** のナトリウム塩に化合物 **I** を混合して付加重合による共重合を行うと、網目状の構造からなる高分子 **J** が得られた。

設問(1) : 実験(a)の化学反応式を例にならって記せ。



設問(2) : 実験(b)で生じた黄色沈殿の化合物の化学式を記せ。

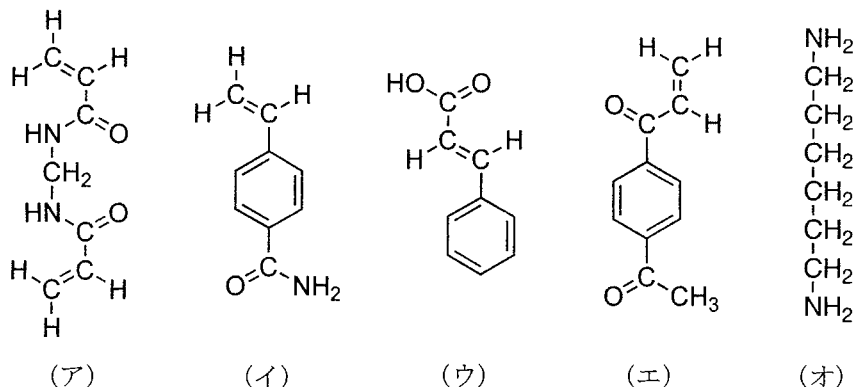
設問(3) : 分子式  $C_4H_{10}O$  で表されるアルコールのうち、**C** 以外の構造異性体の構造式をすべて記せ。

設問(4)：実験(c)で得られた **D**, **E**, **F** の化合物名をそれぞれ記せ。ただし, **E**, **F** の解答順は問わない。

設問(5)：化合物 **G** と **H** の構造式を記せ。

設問(6)：実験(e)で得られた高分子 **H** の重合度は 120 であることがわかった。27℃において, この **H** 1.44 g を水に溶かして 1.0 L とした溶液の浸透圧は何 Pa か。有効数字 2 桁で求めよ。

設問(7)：実験(f)について, **I** として最も適切な化合物を(ア)~(オ)の中から選び, 記号で答えよ。



設問(8)：高分子 **J** は, 水を加えると網目構造が膨らむことにより高い吸水性を示す。水を加えることによって網目構造が膨らむ理由を記せ。

## 化学 問題V

次の文章を読んで、設問(1)～(6)に答えよ。

食品の主要な成分である糖類、油脂、タンパク質は三大栄養素とよばれる。

糖類は炭水化物ともよばれ、最も多く摂取される栄養素である。米やイモに含まれるデンプンは代表的な炭水化物であり、その水溶液に  を加えると青色～青紫色になる。デンプンは、消化により加水分解され、最後はグルコースになり体内に吸収される。植物細胞壁の主成分であるセルロースも加水分解されてグルコースになる。しかし、セルロースはデンプンとは異なるグルコース単位のつながりをもつため、ヒトの消化酵素では加水分解されない。<sup>①</sup>

油脂は、一般に3分子の高級脂肪酸と1分子の  からつくられる化合物である。油脂は酵素により加水分解され体内に吸収される。体内では再び油脂となり、<sup>②</sup>体の各組織に運ばれて貯蔵される。

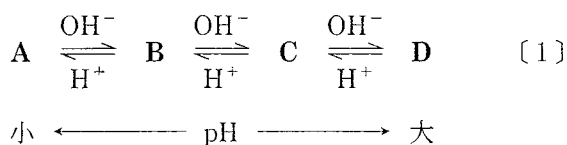
タンパク質は、胃や腸で段階的に加水分解を受け、 $\alpha$ -アミノ酸に分解されて体内に吸収される。タンパク質は加熱や酸との反応により<sup>③</sup>凝固する。この反応はタンパク質の  とよばれ、高次構造が壊れるために起こる現象で、調理では日常的に経験することである。タンパク質の検出に利用される呈色反応として、 と  がある。前者ではタンパク質溶液に濃硝酸を加えて熱すると黄色になり、これを冷却してからアンモニア水を加えて塩基性にする<sup>④</sup>と橙黄色になる。後者では水酸化ナトリウム溶液と硫酸銅(Ⅱ)水溶液を加えると赤紫色になる。<sup>⑤</sup>

設問(1)：(ア)～(オ)に該当する語を記せ。

設問(2)：下線部①に関して、デンプンとセルロースの違いを60字以内で説明せよ。

設問(3)：下線部②において，油脂を構成する三つの脂肪酸がすべて同一の場合，1分子の脂肪酸が加水分解により除去されると，不斉炭素をもつ化合物が生じる。脂肪酸をRCOOHとして，この化合物の構造式を記せ。また，不斉炭素には\*印をつけよ。

設問(4)：下線部③の $\alpha$ -アミノ酸の一つであるグルタミン酸の水溶液では，式〔1〕のような電離平衡が存在し，溶液のpHにより4種のイオンの割合が変化する。式〔1〕中のAの構造式を記せ。グルタミン酸の等電点における分子式は $C_5H_9NO_4$ である。



設問(5)：下線部④の反応に関与するアミノ酸は，どのような構造的特徴をもつか。15字以内で記せ。

設問(6)：下線部⑤の反応で，赤紫色になる化合物を下からすべて選べ。

