

化 学

計算のために必要な場合には、次の数値を使用せよ。

原子量 H = 1.0 C = 12.0 O = 16.0 Si = 28.1 Br = 79.9

25℃における水のイオン積 $K_w = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$

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

以下では、0℃、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ を気体の標準状態とし、標準状態にある理想気体のモル体積は、22.4 L/molとする。

1 次の文章〔Ⅰ〕と〔Ⅱ〕を読み、問1から問7に答えよ。

〔Ⅰ〕 多くの元素には、原子番号が等しく、原子核内の中性子の数が異なる同位体が存在する。同位体の中には、放射線を出さない安定同位体と、原子核が不安定で放射線を放出し、別の原子核に変化する放射性同位体がある。安定同位体の中には、物質の構造や性質を調査する上で重要なものがあり、特定の質量数の同位体を濃縮する技術の開発も進められている。

問1 酸素の同位体である質量数17の酸素 ^{17}O の原子核は、 ^{16}O の原子核と異なり、ごく小さな磁石としての性質をもっており、核磁気共鳴分光法により検出できる。しかしながら、自然界の物質中に含まれる酸素の大半は ^{16}O (相対質量：16.0)であり、 ^{17}O (相対質量：17.0)の存在比は極めて低い。そのため、核磁気共鳴分光法を用いて、さまざまな組成をもつケイ酸塩ガラスに含まれる酸素原子の置かれた化学環境を調べたい場合、原料として ^{17}O の存在比の高い二酸化ケイ素 SiO_2 などを利用し、ケイ酸塩ガラスを合成する必要がある。

- (1) ^{17}O の存在比が高い SiO_2 を合成するため、四塩化ケイ素 SiCl_4 に対して ^{17}O の存在比が 80.0 % の水 H_2O (^{17}O : 80.0 %) を適切な条件で反応させると、 ^{17}O の存在比が 80.0 % の二酸化ケイ素 SiO_2 (^{17}O : 80.0 %) 12.34 g と塩化水素 HCl のみが生成した。反応に用いた H_2O (^{17}O : 80.0 %) の質量 [g] を求め、その数値を有効数字 3 桁で書け。ただし、加えた H_2O (^{17}O : 80.0 %) はすべて反応に使われたものとし、 H_2O を構成する酸素は ^{16}O と ^{17}O のみであるとする。
- (2) (1) で合成した SiO_2 (^{17}O : 80 %) と炭酸ナトリウム Na_2CO_3 (^{17}O : 0 %) を 2 : 1 の物質質量比で混合し、高温で溶融後に冷却したところ、 ^{17}O 存在比が高いケイ酸塩ガラス $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ と ^{17}O を含まない二酸化炭素 CO_2 のみが得られた。得られた $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ における ^{17}O 存在比 [%] を求め、その数値を有効数字 2 桁で書け。ただし、合成過程での ^{17}O の総物質質量の変化はないものとし、反応物中の酸素は ^{17}O および ^{16}O のみであるとする。

(3) SiO_2 (^{17}O : 100 %) と Na_2CO_3 (^{17}O : 100 %) をある物質質量比で混合し、高温で溶融後に冷却したところ、ケイ酸塩ガラスが得られた。同ケイ酸塩ガラスは、図1の模式図に示す $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 骨格を持つ直鎖状構造を有していた。得られたガラスについて、 ^{17}O の核磁気共鳴分光分析を行ったところ、異なる環境に置かれた ^{17}O に対応した2種類の ^{17}O の信号1および信号2が観測された。信号1は2つのケイ素原子と結合した酸素 ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) の信号である。信号2はケイ素原子およびナトリウム原子と結合した酸素 ($\text{Si}-\text{O}^-\text{Na}^+$) による信号である。信号1と信号2の強度比は2:5であり、各信号の強度比はそれぞれの酸素の存在比と等しいとする。このとき、直鎖状構造に含まれる平均ケイ素原子数 n を求め、その数値を整数で解答欄に書け。なお、同ガラスの ^{17}O の存在比は100%であり、ガラスは直鎖状構造のみで構成されているとする。

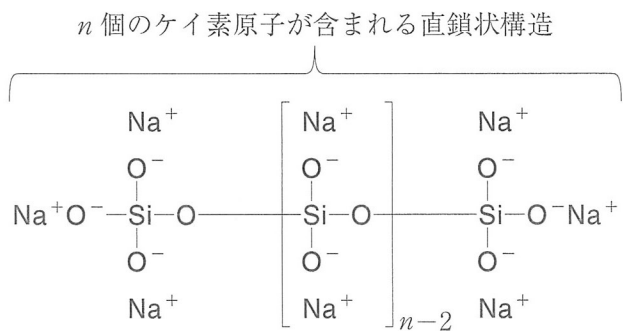


図1

- (4) (2)のケイ酸塩ガラス $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ の合成に関連して、二酸化ケイ素 SiO_2 と炭酸ナトリウム Na_2CO_3 を 2 : 1 の物質質量比で混合し、加熱するとケイ酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ の液体が得られる。この反応で、 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (液) 1 mol が生成するときのエンタルピー変化 ΔH [kJ] を下記のデータを用いて計算し、その数値を正負がわかるように符号付きの整数で書け。なお、同反応の生成物は $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (液) と CO_2 (気) のみとする。



なお、ここでは酸素の同位体の違いは反応のエンタルピー変化 ΔH に影響を与えないこととする。

問 2 アボガドロ定数は、物質 1 mol あたりに含まれる原子や分子の数であり、対象とする物質のモル質量と原子 1 個の質量からその値を実験的に確認することができる。アボガドロ定数を高精度に評価するため、質量数 12 の炭素 ^{12}C (相対質量：12) のみで構成されるダイヤモンドの結晶を作製した。図 2 は、ダイヤモンドの結晶の単位格子を示しており、1 辺の長さが $a[\text{cm}]$ である。

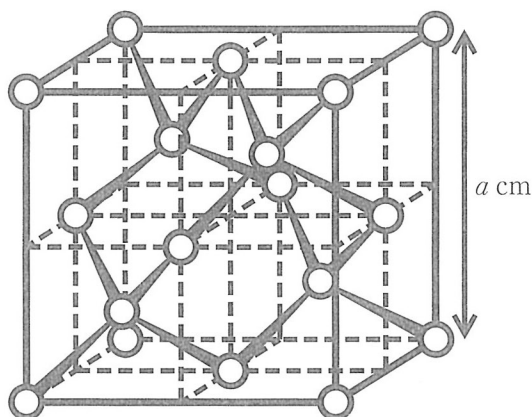


図 2

- (1) 単位格子内に含まれる炭素原子の数 m を求め、その数値を整数で書け。
- (2) ダイヤモンドの密度を $d[\text{g}/\text{cm}^3]$ としたとき、アボガドロ定数 $[\text{mol}]$ を a , d , および m を用いて表せ。

問 3 放射性同位体に関する以下の (a) から (d) の記述の中から、正しいもの をすべて選び、解答欄の記号を○で囲め。

- (a) 放射性同位体の半減期は、同一の同位体であっても置かれた化学環境によって大きく変化する。
- (b) 放射性同位体が α 壊変すると、原子番号および質量数が減少する。
- (c) 放射性同位体が β 壊変すると、原子番号および質量数が減少する。
- (d) α 線、 β 線、 γ 線の中で透過力の最も高い放射線は γ 線である。

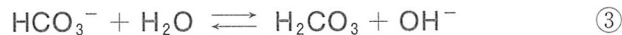
〔Ⅱ〕 海水中には、カルシウムイオン Ca^{2+} と炭酸イオン CO_3^{2-} が存在しており、これらのイオンは直接反応して炭酸カルシウム CaCO_3 となって海底に堆積したり、サンゴなどの海洋生物の骨格や殻となったりする。 CaCO_3 の生成は、海洋における二酸化炭素 CO_2 の固定や貯蔵に重要な役割を果たしている。

海水中の Ca^{2+} イオンの濃度は一定であるとみなすと、海水中の CaCO_3 の溶解性は CO_3^{2-} イオンの濃度に依存することになる。海水中の CO_3^{2-} イオンの濃度に影響を与える因子として、大気中の二酸化炭素分圧や海水の温度、pH などについて検討することは、環境の保全のために重要である。

炭酸カルシウムの溶解性と pH の関係を調べるために、25℃ の純水に過剰量の CaCO_3 を加えてよく混合したところ、^{a)} 溶けきれずに一部沈殿した。ここでは、①式に示した CaCO_3 の溶解平衡が成り立っている。



このとき、生成した CO_3^{2-} の一部は、水 H_2O と反応して HCO_3^- となり^{b)} (②式)、この反応を塩の加水分解という。さらに、③式で示した HCO_3^- と H_2O の反応も起こるが、その割合はわずかである。



H_2CO_3 ^{注)}、 HCO_3^- および CO_3^{2-} の濃度の総和を全炭酸濃度 C [mol/L] とすると、 C は④式で表される。

$$C = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad \text{④}$$

ここで、 $[A]$ は物質 A のモル濃度 [mol/L] を表す。

^{注)} 水溶液中の水和した CO_2 と H_2CO_3 は、まとめて H_2CO_3 と表すこととする。

炭酸イオン濃度 $[\text{CO}_3^{2-}]$ の全炭酸濃度 C に占める割合を $X_{\text{CO}_3^{2-}}$ 、 H_2CO_3 の第一電離定数を K_1 、第二電離定数を K_2 とする。このとき、 $X_{\text{CO}_3^{2-}}$ を K_1 、 K_2 、および $[\text{H}^+]$ を用いて表すと⑤式ようになる。

$$X_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{C} = \frac{K_1 K_2}{\boxed{\text{ア}}} \quad \text{⑤}$$

なお、以下の問4から問7に答えるにあたっては、大気中の CO_2 の水への溶解は考慮しなくてよいこととする。

問4 下線部a)のような CaCO_3 の沈殿を含む水溶液に CO_2 (気)を吹き込むと沈殿が溶解する反応が起こる。その反応を、イオンを含まない化学反応式で書け。ただし、物質の状態(固体、気体など)は、書かないこと。

問5 下線部b)に関連して、②式の反応の平衡定数は、加水分解定数 K_h とよばれる。25℃における H_2CO_3 の第一電離定数 K_1 、第二電離定数 K_2 の値がそれぞれ $4.5 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ および $4.7 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$ のとき、②式の加水分解定数 K_h の値[mol/L]を求め、その数値を有効数字2桁で解答欄に書け。

問6 空欄 $\boxed{\text{ア}}$ に当てはまる文字式を K_1 、 K_2 、および $[\text{H}^+]$ を用いて表せ。

問 7 下線部 a) に関して，溶解平衡にある水溶液において CaCO_3 のモル濃度を $S[\text{mol/L}]$ とすると， $S = [\text{Ca}^{2+}]$ C となる。したがって， CaCO_3 の溶解度積 K_{SP} は， S ， $X_{\text{CO}_3^{2-}}$ を用いて，下の⑥式で表される。

$$K_{\text{SP}} = \text{ウ} \quad \text{⑥}$$

(1) $S[\text{mol/L}]$ と全炭酸濃度 $C[\text{mol/L}]$ はどのような関係にあるか。空欄 にあてはまる等号または不等号を下記の選択肢 (a) から (c) の中から 1 つ選び，その記号を○で囲め。

(a) = (b) > (c) <

(2) 空欄 にあてはまる文字式を S および $X_{\text{CO}_3^{2-}}$ を用いて書け。

(3) 下線部 a) の水溶液に酸を加えて pH の値を調節した。このとき，水溶液中に CaCO_3 の沈殿が存在していた。pH 8.0 と pH 7.0 のときの $X_{\text{CO}_3^{2-}}$ の値は，それぞれ 5.0×10^{-3} および 5.0×10^{-4} であるとする。pH が 8.0 から 7.0 に低下したときの $S[\text{mol/L}]$ の変化量 $\Delta S[\text{mol/L}]$ を計算し， S が増加したときは+，減少したときは- の符号をつけて，その数値を有効数字 2 桁で解答欄に書け。ただし，25℃ での CaCO_3 の溶解度積 K_{SP} は， $5.0 \times 10^{-9}(\text{mol/L})^2$ であるとする。また，必要であれば， $\sqrt{10} = 3.16$ として計算してよい。

2 次の文章〔Ⅰ〕から〔Ⅲ〕を読み、問1から問11に答えよ。

〔Ⅰ〕 周期表で一番目の元素である水素は、水や有機化合物の構成元素である。

単体の水素は、無色・無臭の気体であり、実験室では金属と酸との反応や金属と強塩基との反応、あるいは水の電気分解などによって発生させることができる。工業的には、ニッケルを触媒とし、石油や天然ガスを高温の水蒸気と反応させることで得られる。水素はさまざまな元素との化学結合により化合物を作ることができる。たとえば、非金属元素であるリンとは 結合で結びつき、陽性の強い元素であるリチウムやナトリウムとは 結合で結びつく。水素は、アンモニアやメタノールなどの工業的に重要な化合物の合成に用いられ、ロケットや燃料電池の燃料などエネルギー関連分野でも利用されている。

問1 水素の元素または単体に関する次の(a)から(e)の記述の中から正しいものをすべて選び、解答欄の記号を○で囲め。

- (a) 宇宙ではヘリウムの次に多く存在する元素である。
- (b) 標準状態にあるすべての気体の中で最も密度が小さい。
- (c) 沸点は、常圧下においてすべての貴ガスよりも低い。
- (d) 同位体である重水素は、原子核1個あたり2個の中性子を含む。
- (e) 水への溶解度は二酸化炭素より小さい。

問2 下線部a)に関して、塩酸との反応で水素を発生する金属を、次の(a)から(e)の中からすべて選び、解答欄の記号を○で囲め。

- (a) Cu (b) Al (c) Fe (d) Au (e) Zn

問 3 下線部 b) に関して，単体のアルミニウムを水酸化ナトリウム水溶液に加えたところ水素が発生した。この反応を，イオンを含まない化学反応式で書け。

問 4 下線部 c) に関して，天然ガスの主成分であるメタンを高温の水蒸気と反応させることにより水素を発生させることができる。0.40 g のメタンから発生した水素の標準状態での体積[L]を求め，その数値を有効数字 2 桁で解答欄に書け。ただし，使用したメタンはすべて反応し，水素以外の生成物は一酸化炭素のみとする。また，気体は理想気体としてふるまうものとする。

問 5 空欄 および に入る最も適切な語句を，次の (a) から (d) の中からそれぞれ選び，解答欄の記号を○で囲め。

- (a) イオン (b) 水素 (c) 金属 (d) 共有

問 6 下線部 d) に関して、図 1 に示すように、水素と酸素を活物質とし、電解質溶液にリン酸水溶液を用いたリン酸形燃料電池がある。両電極には白金触媒を含む多孔質の炭素板などが用いられ、負極には気体 I、正極には気体 II が導入される。気体 I は であり、負極で される。気体 II は であり、正極で される。これらの反応により全体として電気が流れ、化学エネルギーを電気エネルギーとして取り出すことができる。

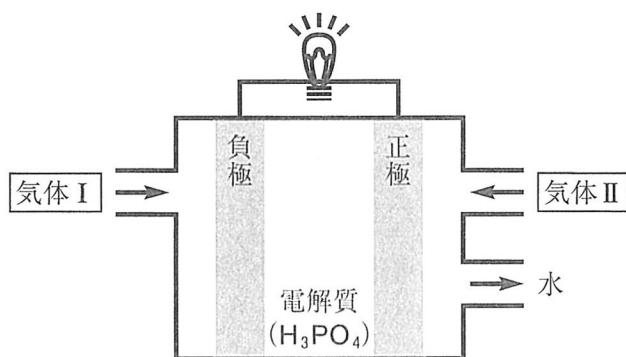


図 1

- (1) 空欄 から に入る最も適切な語句の組み合わせを、次の (a) から (d) の中から選び、解答欄の記号を○で囲め。

	<input type="text" value="ウ"/>	<input type="text" value="エ"/>	<input type="text" value="オ"/>	<input type="text" value="カ"/>
(a)	酸素	酸化	水素	還元
(b)	酸素	還元	水素	酸化
(c)	水素	酸化	酸素	還元
(d)	水素	還元	酸素	酸化

- (2) 正極で起こる反応を、電子を含むイオン反応式で書け。
- (3) この燃料電池の正極において、気体 II が標準状態に換算して 11.2 L 消費されたとき、それまでに得られた電気量 [C] を求め、その数値を有効数字 3 桁で解答欄に書け。ただし、正極では (2) で示した反応のみが進行したものとし、気体は理想気体としてふるまうものとする。

〔Ⅱ〕 周期表の3族から12族に位置する遷移元素の単体や化合物は、触媒の原料や合金などさまざまな用途がある。遷移元素は複数の酸化数をとるものが多く、化合物としては、酸化物やハロゲン化物、硫酸塩などが広く知られている。また、遷移元素の単体や化合物には酸と反応して気体を発生するものがある。

問 7 遷移元素に関する次の(a)から(f)の記述の中から正しいものをすべて選び、解答欄の記号を○で囲め。

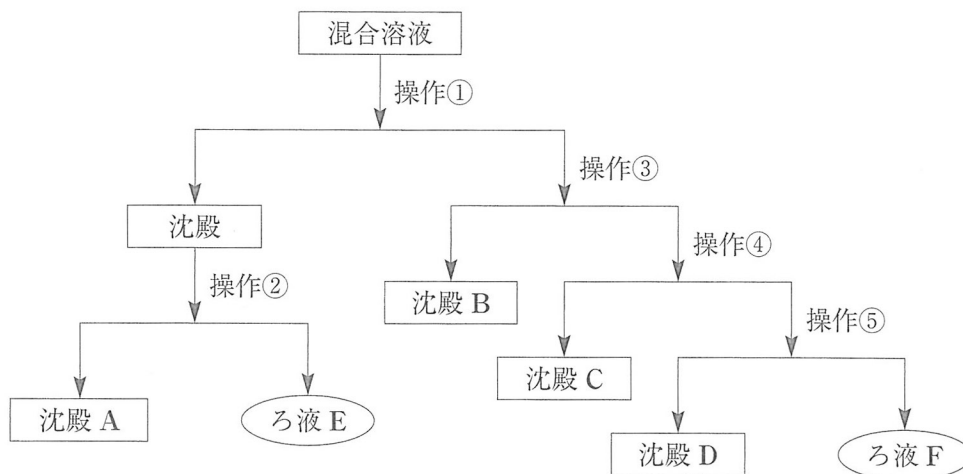
- (a) 遷移元素のイオンを含む水溶液はすべて特有の色をもつ。
- (b) 過マンガン酸カリウムおよび酸化マンガン(Ⅳ)は、酸性水溶液中でどちらも酸化剤として働き、マンガン(Ⅱ)イオンを生じる。
- (c) ダニエル電池では、負極に銅が、正極に亜鉛が用いられる。
- (d) 銀は熱伝導率と電気伝導率が金より小さい。
- (e) 鉄は金属元素ではアルミニウムの次に地殻中に多く存在する。
- (f) 白金は熱濃硫酸や硝酸に溶けないが、王水には溶ける。

問 8 下線部 e) に関して、二クロム酸カリウムが硫酸酸性水溶液中で酸化剤として働くときの反応を、電子を含むイオン反応式で書け。

問 9 下線部 f) に関して、次の(1)および(2)に答えよ。

- (1) 銅に濃硝酸を加えると気体が発生する。この反応を、イオンを含まない化学反応式で書け。
- (2) (1)の反応において発生する気体の捕集法として最も適切な方法を、次の(a)から(c)の中から選び、解答欄の記号を○で囲め。
 - (a) 水上置換 (b) 上方置換 (c) 下方置換

〔Ⅲ〕 複数の金属イオンを含む混合溶液から各金属イオンを分離することを系統分析という。ここでは、6つの金属イオン(K^+ , Ag^+ , Ba^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Pb^{2+})を含む混合溶液(水溶液)に、①から⑤の操作を行うことにより、各金属イオンを完全に分離することができたとする。



操作① 希塩酸を加える。

操作② 熱水を加える。

操作③ ろ液に、過剰量のアンモニア水を加えて塩基性にする。

操作④ ろ液に、硫化水素を通じる。

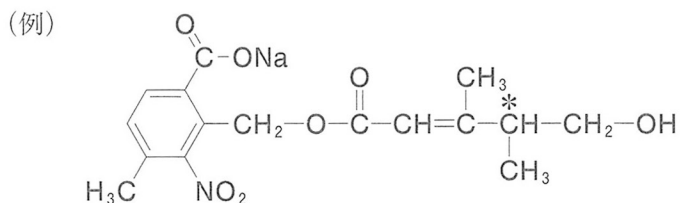
操作⑤ ろ液に、炭酸アンモニウム水溶液を加える。

問10 沈殿 A から D の化学式を、それぞれ解答欄に書け。

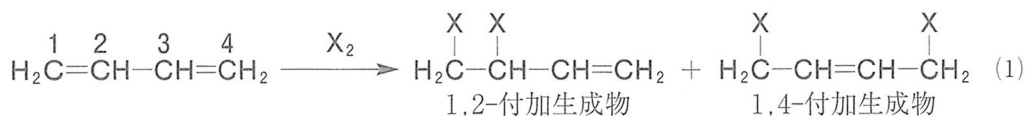
問11 ろ液 E および F に含まれるイオンを、次の (a) から (f) の中からそれぞれ選び、解答欄の記号を○で囲め。

- (a) K^+ (b) Ag^+ (c) Ba^{2+} (d) Fe^{3+} (e) Zn^{2+}
 (f) Pb^{2+}

- 3 分子量 450 以下の化合物 A がある。以下の実験 1 から実験 14 に関する記述を読み、問 1 から問 9 に答えよ。構造式や不斉炭素原子の表示(*)を求められた場合には下記の例にならって書け。なお、立体異性体に関してシス-トランス異性体および不斉炭素原子に由来する立体異性体は区別しない。



1,3-ブタジエンのような 2 つの二重結合が 1 つの単結合を介して連結した化合物に、同じ物質量のハロゲン X_2 を反応させると付加反応が進行する。この反応では、条件により 1 つの二重結合にハロゲン X_2 が付加した 1,2-付加生成物だけでなく、2 つのハロゲン原子 X がそれぞれ 1,4 番目の炭素と結合し二重結合が中央に移動した 1,4-付加生成物も得られることが知られている(式(1))。1,3-ブタジエンへの臭素の付加反応では 1,2-付加生成物と 1,4-付加生成物が生成するが、その生成比は反応条件に依存する。



実験 1 化合物 A 0.978 mg を完全に燃焼させたところ、二酸化炭素 2.640 mg, 水 0.594 mg のみを得られた。

実験 2 化合物 A を塩基性条件下で完全に加水分解し中和したところ、化合物 B, C, D が得られた。

実験3 化合物 B, C, D の混合物に、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液とジエチルエーテルを加え振り混ぜたところ、エーテル層 1 と水層 1 に分かれた。水層 1 を分離し希硫酸を加え酸性にしたところ、化合物 B の結晶が析出した。次にエーテル層 1 に水酸化ナトリウム水溶液を加え振り混ぜたところ、エーテル層 2 と水層 2 に分かれた。水層 2 を分離し希硫酸を加え酸性にした後、ジエチルエーテルで抽出したところ、化合物 C が得られた。

実験4 化合物 E, F は互いに異性体の関係にある分子量 160 未満の芳香族化合物である。1.20 mg の化合物 E を完全に燃焼させたところ、二酸化炭素 3.96 mg, 水 1.08 mg のみが生成した。

実験5 化合物 E を過マンガン酸カリウムで酸化したところ、ベンゼン環に結合したすべての炭化水素基が酸化された化合物 B が生成した。

実験6 化合物 F を酸素で酸化して得られた化合物 G に硫酸を作用させたところ、化合物 C と 3 つの炭素原子を含む化合物 H が生成した。

実験7 化合物 E に濃硝酸、濃硫酸を加え反応させて得られた生成物のうち、ベンゼン環の 1 カ所のみがニトロ化された化合物には 2 種類の異性体が存在した。

実験8 化合物 F に濃硝酸、濃硫酸を加え反応させて得られた生成物のうち、ベンゼン環の 1 カ所のみがニトロ化された化合物の 1 つを化合物 I とする。化合物 I のベンゼン環の 1 つの水素を塩素に置換した化合物には、2 種類の異性体が考えられる。化合物 I に鉄粉、塩酸を加え加熱したところ、化合物 J が得られた。

実験9 化合物 J に塩酸を加え水冷し、亜硝酸ナトリウム水溶液を加えたところ、化合物 K が生成した。化合物 C に水酸化ナトリウム水溶液を加えて得られた塩と化合物 K を反応させたところ、化合物 L が得られた。

実験10 化合物 D および H それぞれにヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加え加熱したところ、黄色の沈澱が得られた。

実験11 化合物 D を濃硫酸と加熱したところ、アルケン M がシス-トランス異性体混合物として得られた。アルケン M に塩化水素を付加させたところ、ハロゲン化アルキル N が得られた。N は不斉炭素原子をもたなかった。

実験12 アルケン M に臭素を反応させたところ、アルケン M よりも分子量が 159.8 だけ大きな化合物 O が得られた。

実験13 化合物 O から 2 分子の臭化水素を脱離させることにより得られ、分子内に 2 つの二重結合が 1 つの単結合を介して連結した構造 ($C=C-C=C$) を有する化合物 P, Q をそれぞれ適切な方法で合成した。化合物 P に同じ物質量の臭素を 1,4-付加反応させたところ、不斉炭素原子をもつ化合物 R が得られた。

実験14 化合物 P または化合物 Q は、同じ物質量の臭素との付加反応で、2 つの不斉炭素原子をもつ化合物 S を生成物の 1 つとして与えた。

問 1 化合物 A の分子式を書け。

問 2 化合物 E, F の分子式を書け。

問 3 化合物 E の構造式を書け。

問 4 化合物 G, H の構造式を書け。

問 5 化合物 K, L の構造式を書け。

問 6 実験 8 の下線部の反応をイオンを含まない化学反応式で書け。鉄は塩化鉄(Ⅲ)へと変化するものとする。有機化合物については構造式で示すこと。

問 7 化合物 M, N の構造式を書け。

問 8 化合物 A の構造式を書け。不斉炭素原子には*印をつけよ。

問 9 化合物 R, S の構造式を書け。不斉炭素原子には*印をつけよ。