

化 学 問 題

(この問題冊子は11ページ， 3問である。)

受験についての注意

1. 試験監督者の指示があるまで，問題冊子を開いてはならない。
2. 試験開始前に，試験監督者から指示があったら，解答用紙1ページ目の左上に氏名と受験番号を記入し，所定のマーク欄をぬりつぶすこと。
3. 試験監督者から試験開始の指示があったら，この問題冊子が，上に記したページ数どおりそろっていることを確かめること。
4. 筆記具は，HかFかHBの黒鉛筆またはシャープペンシルに限る。万年筆・ボールペンなどを使用してはならない。時計に組み込まれたアラーム機能，計算機能，辞書機能を使用してはならない。また，スマートウォッチなどのウェアラブル端末を使用してはならない。
5. 解答にあたっては，3ページの「解答上の注意」をよく読み，その指示に従うこと。
6. マーク式の解答は，解答用紙の各問の選択肢の中から正解と思うものを選んで，そのマーク欄をぬりつぶすこと。
7. マークをするとき，マーク欄からはみ出したり，白い部分を残したり，文字や番号，○や×をつけたりしてはならない。また，マーク箇所以外の部分には何も書いてはならない。
8. 記述式の解答は，各解答欄にていねいに記入すること。
9. 訂正する場合は，消しゴムでていねいに消したうえで，消しきずはきれいに取り除くこと。
10. 解答用紙を折り曲げたり，破ったりしてはならない。
11. 試験監督者の許可なく試験時間中に退場してはならない。
12. 解答用紙を持ち帰ってはならない。
13. 問題冊子，計算用紙は必ず持ち帰ること。
14. この問題冊子の余白を計算用紙として使用してよい。

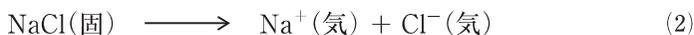
1 次の文章を読み、各問に答えよ。なお、文中の物質のエネルギー変化は、すべて 25℃、 1.01×10^5 Pa における値である。

塩化ナトリウム NaCl の結晶が水に溶解すると、ナトリウムイオン Na^+ と塩化物イオン Cl^- の間の結合が切断され、それぞれのイオンの周りが多量の水で囲まれた水合イオンへと変化する(式(1))。



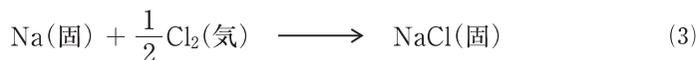
このとき、NaCl 1 mol あたり x [kJ] のエネルギーを吸収する。このエネルギー変化は、水に対する NaCl の溶解エンタルピー(または溶解熱)に相当する。

イオン結晶 1 mol の結合を切断して真空中で孤立したイオンとなるために必要なエネルギーを格子エンタルピー(または格子エネルギー)といい、NaCl 結晶では、式(2)の反応に従い、NaCl 1 mol が孤立したイオンとなるために必要なエネルギーがこれに相当する。

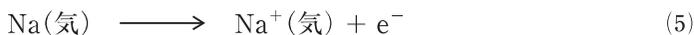


NaCl のイオン結晶の格子エンタルピー y [kJ] は、以下の式(3)~(7)におけるエネルギー変化を用いて計算することができる。

化合物 1 mol が、その成分元素の単体からできるときに吸収または放出するエネルギー変化を エンタルピーという。また、そのような反応にともない放出または吸収されるエネルギー変化は 熱ということもある。式(3)に従い、ナトリウム Na の固体と塩素 Cl_2 の気体から NaCl の結晶ができるとき、NaCl 1 mol あたり 411.0 kJ のエネルギーが放出される。



固体の Na は式(4)と(5)の反応を経由して、孤立した Na^+ へ変化する。



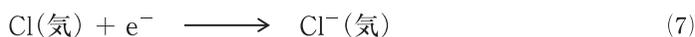
式(4)は Na の昇華であり、Na 1 mol あたり 108.0 kJ のエネルギーを要する吸熱反応である。式(5)では、1 mol の電子 e^- を Na 原子から取り除くために 494.0 kJ のエネルギーを吸収し、これは Na の エネルギーに相当する。

一方、 Cl_2 の気体から孤立した Cl^- を生成するためには、式(6)に従い、塩素 Cl 間の共有結合を切断する必要がある。



共有結合の切断に必要なエネルギーを エンタルピー(または エネルギー)といい、式(6)の場合、1 mol の Cl_2 の共有結合を切断する際に、244.0 kJ のエネルギーが吸収される。

この Cl 原子が電子を受け取り、孤立した Cl^- へ変化する(式(7))。



この反応は発熱反応であり、その際に放出されるエネルギーを Cl 原子の という。式(7)では、1 mol の電子を Cl 原子が受け取ることで 349.0 kJ のエネルギーが放出される。

これらの式を組み合わせることで、格子エンタルピーを求める方法を、ボルン・ハーバーサイクルという。

(次のページにつづく)

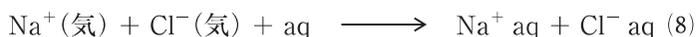
問1 ～ にあてはまる最も適切な語句を、次の a)～l) からそれぞれ1つ選べ。

- a) 酸化 b) 置換 c) 分離 d) 結合
e) 電子親和力 f) 結晶化 g) 活性化 h) 電離度
i) 還元 j) イオン化 k) 電気陰性度 l) 生成

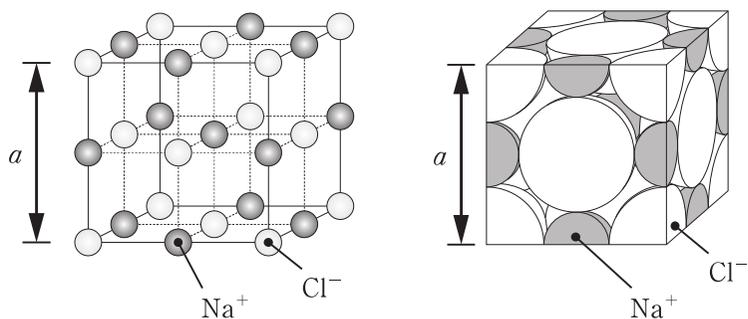
問2 にあてはまる式は何か。文中の他の式にならって記せ。

問3 下線部(ii)の y にあてはまる数値はいくつか。有効数字3桁で答えよ。なお、エネルギー変化の値の符号は、吸熱反応の場合には \oplus (プラス)、発熱反応の場合には \ominus (マイナス)を選択せよ。

問4 式(8)は孤立した Na^+ と Cl^- の水和反応を示す。 Na^+ と Cl^- 1 mol ずつが、式(8)に従って水和する際に吸収または放出するエネルギー z [kJ] を、 x (下線部(i)) と y を用いた式で表せ。なお、式(8)が吸熱反応の場合には z が正の値、発熱反応の場合には負の値となるように示せ。ただし、エネルギー x [kJ] と y [kJ] の大小関係は $x < y$ とする。



問5 下図はNaCl結晶の単位格子の模式図である。



NaCl結晶の密度 d [g/m³] は, NaClのモル質量 M [g/mol], アボガドロ定数 N_A , 単位格子の一辺の長さ a [m] を用いて, 式(9)のように表すことができる。

$$d = \boxed{A} \times M^{\boxed{B}} \times N_A^{\boxed{C}} \times a^{\boxed{D}} \quad (9)$$

式(9)の中の $\boxed{A} \sim \boxed{D}$ にあてはまる数値を, 正負の符号とともに1桁の整数で答えよ。なお, \boxed{B} , \boxed{C} , \boxed{D} はそれぞれ M , N_A , a の指数を示す。

2 次の文章を読み、各問に答えよ。ただし、pHの値は小数点第1位まで答え、10.0未満の場合、10の位には0(ゼロ)、1の位と0.1の位には解答の数字をマークせよ。なお、 $\log_{10}2 = 0.30$ 、 $\log_{10}3 = 0.48$ 、 $\log_{10}5 = 0.70$ 、 $\log_{10}7 = 0.85$ とする。

溶液のpHについて、下記の実験を25.0℃、大気圧下で行った。ただし、溶液に吹き込んだ塩化水素ガスHClはすべて溶解し、溶解や中和による溶液の体積および温度の変化は無視する。また、25.0℃における1価の弱酸(HAで表す)の電離定数 K_a を 2.70×10^{-5} mol/L、水のイオン積 K_w を 1.00×10^{-14} mol²/L²とする。

実験Ⅰ pH7.00の純水 1.00×10^{-1} Lに、 5.00×10^{-4} molの塩化水素ガスを吹き込んだ。

実験Ⅱ 実験Ⅰとは別に、弱酸HA 2.50×10^{-3} molとNa⁺イオンとA⁻イオンからなる塩(NaAで表す強電解質) 2.50×10^{-3} molを含む混合溶液を 2.50×10^{-1} L調製した。このとき溶液内で、HAは 状態、NaAは 状態であった。

実験Ⅲ 実験Ⅱで調製した溶液 2.50×10^{-1} Lに、実験Ⅰと同様の手順で 5.00×10^{-4} molの塩化水素ガスを吹き込んだ。このとき溶液中に多量に存在する が、新たに加えた塩化水素ガスから電離したH⁺と反応した。よって、 は、ブレンステッド・ローリーの定義_(i)における塩基といえる。

上記の実験のように、弱酸とその塩の混合溶液(あるいは、弱塩基とその塩の混合溶液)のpHの値をほぼ一定に保つ働きを 作用といい、生体内で重要な役割を果たしている。

問6 実験Ⅰで調製した溶液の pH を求めよ。

問7 実験Ⅱで調製した溶液の pH を求めよ。

問8 実験Ⅱにおいて、 と にあてはまる電離あるいは電離平衡に関する記述として最も適切なものを、次の a)～e) からそれぞれ 1 つ選べ。同じ選択肢を 2 回選んでもよい。

- a) ほぼすべて H^+ と A^- に電離している
- b) ほぼすべて Na^+ と A^- に電離している
- c) ごくわずかに電離して H^+ および A^- との間の電離平衡にある
- d) ごくわずかに電離して Na^+ および A^- との間の電離平衡にある
- e) ほぼ半分が電離している

問9 にあてはまるイオンまたは化合物は何か。文中で用いられている化学式または記号で記せ。

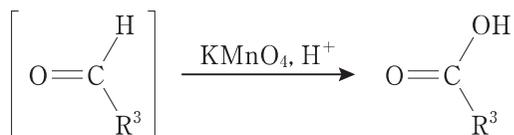
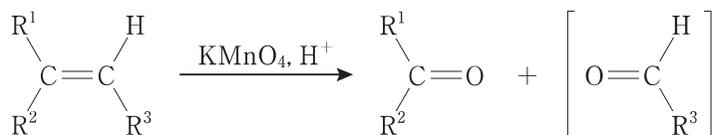
問10 下線部(i)に関連して、アレニウスの定義における塩基と、ブレンステッド・ローリーの定義における塩基について、それぞれ 24 字以内で説明せよ。

問11 にあてはまる適切な語句を漢字で記せ。

問12 実験Ⅲで調製した溶液の pH を求めよ。

3 次の文章を読み、各問に答えよ。

下図のように、アルケンを硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液に加えると、二重結合が切断され、カルボニル化合物が生成する。生成するカルボニル化合物がアルデヒドのとき、速やかに酸化されてカルボン酸になる(下図の $R^1 \sim R^3$ は炭化水素基を表す)。



いま、二重結合をもつ分子式 C_7H_{14} の化合物 A に関する実験 I ~ IV を行った。

実験 I 化合物 A を硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液に加えると、同じ物質量の化合物 B と C が生成した。

実験 II 化合物 B の水溶液に炭酸水素ナトリウムを加えると気体は生じなかったが、化合物 C の水溶液に炭酸水素ナトリウムを加えると二酸化炭素が発生した。⁽ⁱ⁾

実験 III 1.08 g の化合物 B に対して、ヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて完全に反応させると、特有の臭気をもつ 5.91 g の黄色沈殿が生じた。⁽ⁱⁱ⁾

実験 IV 白金触媒を用いて化合物 A を水素 H_2 と反応させると、化合物 D が生成した。

問13 化合物Cと同様に下線部(i)の性質を示す化合物を、次のa)～f)からすべて選べ。該当する選択肢がない場合は、z欄をマークせよ。

- a) アジピン酸 b) アセトアルデヒド c) グリセリン
d) アニリン e) ベンゼンスルホン酸 f) フェノール

問14 下線部(ii)の沈殿物の分子式を示せ。

問15 化合物Bの分子式は $C_aH_bO_c$ で表される。a, b, cをそれぞれ1～12の整数で答えよ。

問16 化合物CおよびDについて正しい記述を、次のa)～f)からすべて選べ。該当する選択肢がない場合は、z欄をマークせよ。

- a) 化合物Cはエタノールの酸化で得られる。
b) 化合物Cの官能基は水分子と水素結合を形成する。
c) 化合物Cは単体のナトリウムと激しく反応し、酸素が生じる。
d) 化合物Dはシーストランス異性体をもつ。
e) 化合物Dは枝分かれのある炭素を1つもつ。
f) 化合物Dは不斉炭素原子をもつ。

問17 化合物Dの構造異性体は、Dを含めて何個存在するか。20までの整数で答えよ。21以上の場合は、z欄をマークせよ。

問18 化合物Aとして考えられる2つの構造式を示せ。

問19 実験Ⅳにおいて、1.96 gの化合物Aを完全に化合物Dに変換するために必要な H_2 は、 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1.01 \times 10^5\text{ Pa}$ において少なくとも何Lか。有効数字2桁で答えよ。

