

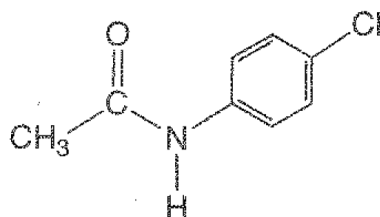
化 学

問題Ⅰ～Ⅲについて解答せよ。字数を指定している設問の解答では、数字、アルファベット、句読点、括弧、記号も、すべて1字として記入せよ。なお、計算に必要なならば、次の数値を用いよ。

原子量：H = 1.00, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0, S = 32.1, Cl = 35.5

アボガドロ定数： $N_A = 6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$

有機化合物の構造式は、次の記入例にならって示せ。なお、構造式の記入に際し、光学異性体は区別しないものとする。



I 次の文章を読み、問1～問7に答えよ。

単体の亜鉛を用いて、次の実験1～実験4を行った。

実験1 亜鉛片を希硫酸に浸すと、激しく反応して気体Aが発生した。亜鉛片がすべて溶けた後の溶液に十分な量のアンモニア水溶液を加えると、白色の沈殿Bが生じた。^(a) さらに過剰量のアンモニア水溶液を加えると、沈殿Bが溶けて無色の溶液になった。^(b) この溶液に硫化水素を通じたところ、白色の沈殿Cが生じた。

実験2 亜鉛片を高温の水蒸気にさらすと、亜鉛片の表面に化合物Dが生じると同時に、気体Aが発生した。^(c)

実験3 亜鉛片を硫酸銅(II)水溶液に浸すと、徐々に亜鉛片が溶けて亜鉛片の周囲に針状の銅が析出した。^(d)

実験4 亜鉛板と銅板、および豆電球を導線で連結し、図1のように二つの金属板をビーカー内の希硫酸に浸したところ、豆電球が点灯した。その後すぐに、豆電球が暗くなると同時に、銅板の表面から気体が発生した。^(e)

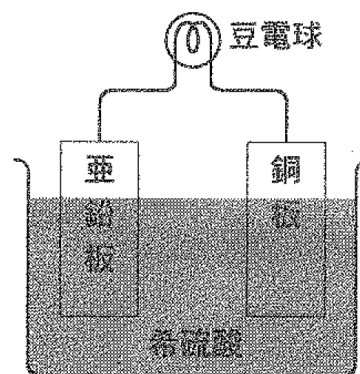


図1

問1 気体Aの分子式を記せ。

問2 下線部(a)に関して、次の問に答えよ。

(i) 沈殿Bの組成式を記せ。

(ii) アンモニア水溶液を加えると沈殿Bが生じる理由を、「pH」および「溶解度積」の2つの語句を用いて90字以内で述べよ。

問3 下線部(b)に関して、次の問に答えよ。

(i) この溶液中に存在する、亜鉛イオンを含む錯イオンの化学式を記せ。

(ii) (i)の錯イオンの立体構造として最も適切なものを、次の①～④から選び、番号で答えよ。

① 直線形

② 正方形

③ 正四面体形

④ 正八面体形

- (iii) 錯イオンが生成するとき、非共有電子対をもつイオンや分子と、金属イオンとの間にできる共有結合を、特に ア 結合という。 ア に当てはまる適切な語句を記せ。

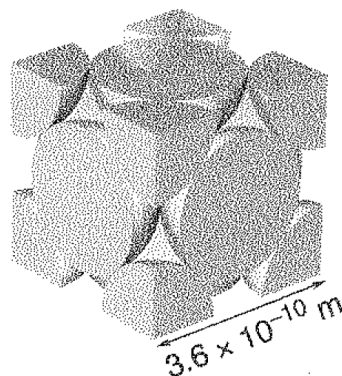
問 4 沈殿 C の組成式を記せ。

問 5 下線部(c)に関して、次の問に答えよ。

- (i) 化合物 D の組成式を記せ。
- (ii) 化合物 D は、塩酸とも水酸化ナトリウム水溶液とも反応して溶ける。これらの反応をそれぞれ化学反応式で表せ。
- (iii) 化合物 D と同様に、単体の亜鉛は酸とも塩基とも反応する性質をもつ。このような元素を両性元素という。次の①～⑩から両性元素をすべて選び、番号で答えよ。

- ① Na ② Al ③ Ca ④ Cr ⑤ Mn
⑥ Cu ⑦ Ag ⑧ Sn ⑨ Au ⑩ Pb

問 6 下線部(d)に関して、単体の銅は、図 2 のような面心立方格子の結晶構造であることが知られている。次の問に答えよ。



- (i) 単位格子中の銅の原子数を答えよ。
- (ii) 単位格子の一边を $3.6 \times 10^{-10} \text{ m}$ 、結晶の密度を 9.0 g/cm^3 として、銅の原子量を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、 $36^3 = 46656$ である。

図 2

問 7 実験 4 に関して、次の問に答えよ。

- (i) 下線部(e)のとき、銅板および亜鉛板の表面で起こっている反応を、それぞれ電子(e^-)を含むイオン反応式で表せ。
- (ii) 豆電球が暗くなった後に、ビーカー内の溶液に過酸化水素水を加えると、豆電球は再び明るくなった。このとき銅板の表面で起こっている反応を、電子(e^-)を含むイオン反応式で表せ。

II 次の文章を読み、問1～問5に答えよ。

それぞれが理想気体とみなせる2種類の気体を混合して得られる混合気体が、理想気体とみなせる場合について考える。例えば、容積 v [L] の容器に物質 n_A [mol] の成分気体Aと物質 n_B [mol] の成分気体Bの混合気体が満たされており、その温度は T [K]、容器内の圧力は p [Pa] であるとする。分圧の定義から、成分気体Aの分圧 p_A [Pa] は、 n_A 、 T 、 v 、および気体定数 R (L・Pa/(K・mol)) を使った式で ア と表される。成分気体Bの分圧 p_B [Pa] もまた同様に、 n_B 、 T 、 v 、 R を使った式で表される。混合気体の物質量は各成分気体の物質量の和と等しいので、 p は n_A 、 n_B 、 T 、 v 、 R を使った式で イ と表すことができる。したがって、成分気体AとBの混合気体で分圧の法則が成り立つことがわかる。

高温のメタノール(気体)に触媒を加えると一酸化炭素と水素が生じ、式(1)で表される平衡状態に達する。



容積 V [L] の容器を物質 n [mol] のメタノール(気体)で満たし、温度を 400 K にすると容器内の圧力が P_0 [Pa] になった。ここで、容器内に固体の触媒を加えると式(1)の反応が平衡に達し、圧力は P [Pa] になった。表1は、反応前と平衡状態での各成分の物質量と、400 K における容器内の圧力をまとめたものである。なお、表1中の α は反応の進行度を表す 0～1 の範囲の数値である。また、容器内のメタノール、一酸化炭素、水素はすべて理想気体とみなすことができ、固体の触媒の体積は無視できるものとする。

表1

	各成分の物質量 [mol]			容器内の圧力 [Pa]
	CH ₃ OH	CO	H ₂	
反応前	n	0	0	P_0
平衡状態	ウ	αn	エ	P

問 1

ア

 と

イ

 それぞれにあてはまる式を記せ。

問 2

ウ

 と

エ

 それぞれにあてはまる式を n と α を使って表せ。

問 3 容器内の圧力比 $\frac{P}{P_0}$ を、 α を使って表せ。

問 4 反応前の容器内の圧力 P_0 が 6.00×10^5 Pa、平衡状態での容器内の圧力 P が 8.40×10^5 Pa であった。次の問に答えよ。

(i) 反応の進行度 α を有効数字 2 桁で求めよ。

(ii) メタノール、一酸化炭素、水素それぞれの平衡状態における分圧 [Pa] を有効数字 2 桁で求めよ。

(iii) 式(1)の反応の圧平衡定数 K_p を有効数字 2 桁で求め、単位と共に記せ。ただし、 K_p は次式で表される。

$$K_p = \frac{(P_{\text{CO}})(P_{\text{H}_2})^2}{(P_{\text{CH}_3\text{OH}})}$$

ここで、 $P_{\text{CH}_3\text{OH}}$ [Pa]、 P_{CO} [Pa]、 P_{H_2} [Pa] はそれぞれ、メタノール、一酸化炭素、水素の平衡状態における分圧である。

問 5 容積 V_1 [L] の容器 1 および容積 V_2 [L] の容器 2 を同じ物質のメタノール(気体)でそれぞれ満たし、400 K でそれぞれの容器内に固体の触媒を加えると、いずれの容器においても式(1)の反応が平衡に達した。このとき、容器 1 内の反応の進行度は α_1 、圧力は P_1 [Pa] となり、容器 2 内の反応の進行度は α_2 、圧力は P_2 [Pa] となった。反応に用いた容器の容積と反応の進行度の関係に関して、次の問に答えよ。

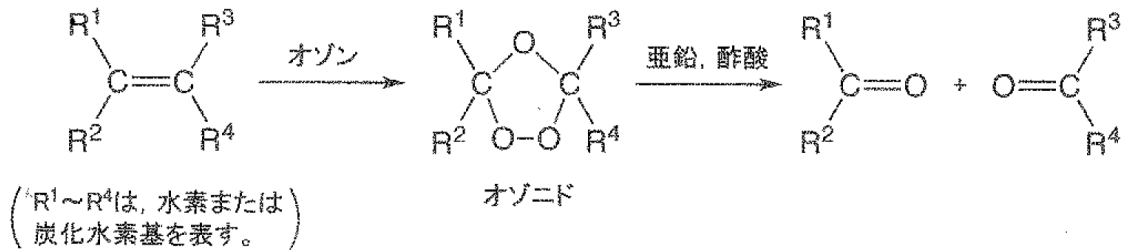
(i) $V_1 < V_2$ のとき、 α_1 と α_2 の大小関係を不等式で表せ。

(ii) 圧平衡定数 K_p を、 P_1 と α_1 を使った式で表せ。

(iii) 気体の状態方程式と、 K_p が容器の容積によらず一定であることを利用して、反応容器の容積比 $\frac{V_2}{V_1}$ を、 α_1 と α_2 を使った式で表せ。

Ⅲ 次の文章を読み、問1～問7に答えよ。

炭素-炭素二重結合をもつ化合物をオゾンと反応させると、オゾニドと呼ばれる化合物が生じる。次いで亜鉛と酢酸を作用させると、以下のように二つのカルボニル化合物が得られる。この一連の反応はオゾン分解と呼ばれる。



化合物Aは、ベンゼンの一置換体で、分子量160の炭化水素である。化合物A 1 mol をオゾン分解すると、アセトン1 mol と不斉炭素原子をもたない芳香族化合物B 1 mol が生じた。

問1 下線部(a)の物質の分子式を記せ。

問2 化合物A 160 mg を完全燃焼させると、二酸化炭素 528 mg と水 144 mg が生じた。次の問に答えよ。

(i) 化合物Aの成分元素の割合は、質量百分率で炭素 ア %、水素 イ % である。ア と イ それぞれにあてはまる数値を有効数字2桁で答えよ。

(ii) 化合物Aの分子式を記せ。

問3 化合物Bの分子式を記せ。

問4 化合物Bが完全に燃焼するときの反応を化学反応式で表せ。ただし、化合物Bは分子式のまま表記せよ。

問 5 化合物 B として 3 つの異性体が考えられ、それらを化合物 B 1, B 2, B 3 とする。化合物 B 1 は、次に示す実験操作①~④のいずれかを行うと官能基に特徴的な反応性を示す。また、化合物 B 2 は、次に示す実験操作⑤~⑧のいずれかを行うと官能基に特徴的な反応性を示す。一方、化合物 B 3 は、化合物 B 1, B 2 が示す特徴的な反応性をもたない。

化合物 B 1 に対する実験操作

- ① 試料を白金線の先端につけ、ガスバーナーの外炎に入れる。
- ② 試料をエーテルに溶かし、金属ナトリウム片を加える。
- ③ 試料を水酸化ナトリウム水溶液に溶かし、二酸化炭素を吹き込む。
- ④ 試料にアンモニア性硝酸銀水溶液を加え、加熱する。

化合物 B 2 に対する実験操作

- ⑤ 試料を熱した銅線の先端につけ、ガスバーナーの外炎に入れる。
- ⑥ 試料をヘキサンに溶かし、臭素のクロロホルム溶液を加える。
- ⑦ 試料にヨウ素ヨウ化カリウム水溶液(ヨウ素溶液)と水酸化ナトリウム水溶液を加え、加熱する。
- ⑧ 試料にニンヒドリン溶液を加え、加熱する。

次の問に答えよ。

- (i) 化合物 B 1, B 2, B 3 の構造式をそれぞれ示せ。
- (ii) 化合物 B 1 および B 2 の官能基を決定するための適切な実験操作を、化合物 B 1 については①~④、化合物 B 2 については⑤~⑧の中からそれぞれ 1 つ選び、番号で答えよ。また、それらの実験操作で観察されることをそれぞれ 20 字以内で述べよ。

問 6 化合物 B 1, B 2, B 3 それぞれのカルボニル基を還元して得られるアルコールのうち、不斉炭素原子をもつものすべてを構造式で示せ。また、構造式中の不斉炭素原子を○で囲んで示せ。

問 7 化合物 B 1, B 2, B 3 それぞれを過マンガン酸カリウムの塩基性水溶液を用いて酸化し、塩酸を加えて酸性にすると、いずれの反応でも有機化合物 C が生じる。また、化合物 C はトルエンに同様な操作を行っても生じる。化合物 C の名称を記せ。