

化 学

解答は解答用紙の所定の欄に記入すること。

必要であれば、次の値を用いよ：

気体定数 $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$, ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$

$1 \text{ atm} = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$.

原子量としては次の値を用いよ：

H, 1.00 ; Li, 7.00 ; C, 12.0 ; N, 14.0 ; O, 16.0 ; K, 39.0 ; Co, 59.0 ; Br, 80.0 ; Ag, 108 ; Pb, 207.

I 次の文を読み、問いに答えよ。

ア 酸は、かつてはエゴノキ科の植物からとれる樹脂である ア を加熱昇華してつくられていた。現在では、工業的にはトルエンやベンジルアルコールを酸化して ア 酸が合成される。また、イ は ア 酸の誘導体の一つである。

ウ は工業的にはクメン法により合成される。ウ に水酸化ナトリウム水溶液を加えると、エ を生じる。エ に高温高压下で二酸化炭素を反応させ、それに希硫酸を加えると イ が生成する。触媒として濃硫酸を加え、イ を無水 オ と (a) 反応させるとアセチル イ が得られ、これは解熱鎮痛剤として用いられる。

カ の希塩酸溶液を冷却しながら亜硝酸ナトリウム水溶液を加えると、塩化ベンゼンジアゾニウムが生成する。ただし、その液温が 5°C 以上になると (b) 分解して気体が発生し、ウ が生じる。

1. ア ～ カ にあてはまる物質名あるいは化合物名を記せ。

2. 下線部 (a) と (b) で起こる反応の化学反応式をそれぞれ書け。ただし、芳香族化合物については構造式で表記し、ベンゼン環は六角形の内側に円を描く形で表して、ベンゼン環の炭素原子と同環に直結する水素原子はすべて省略せよ。

II 次の文を読み、問いに答えよ。

三角フラスコに 0.10 mol/L 硝酸銀水溶液 50 mL と 0.10 mol/L 臭化カリウム水溶液 50 mL を攪拌しながら徐々に入れて混合したところ、(a)沈殿が生じた。この三角フラスコに 0.010 mol/L 硝酸銀水溶液を 10 mL 加えると沈殿が消え、コロイド粒子が一様に分散したコロイド溶液が得られた。このコロイド溶液に(b)20 % ショ糖水溶液 10 mL を加え、攪拌して均一にした。これを U 字菅に入れ、コロイド溶液が電極反応を起こさないように、両方の液面上に 0.010 mol/L 硝酸銀水溶液 25 mL を加えた。このとき、硝酸銀水溶液がコロイド溶液と混ざらないように慎重に重ねた。その後、各上層の硝酸銀水溶液に浸けた白金電極に 100 V の直流電圧をかけると、(c)一方の電極側のコロイド溶液が上昇した。

1. 下線部 (a) の沈殿が生じる化学反応式を示せ。また、このとき生じる沈殿の質量を答えよ。
2. 下線部 (b) でショ糖水溶液を加えた理由を簡潔に述べよ。
3. 下線部 (c) でコロイド溶液はどちらの電極に集まったか。また、その理由を、溶液中のコロイド粒子がどのような状態になっているかを図に描いて簡潔に説明せよ。

Ⅲ 次の文を読み、問いに答えよ。

ゲーリュサックは、1808年に気体反応の法則を発表した。それによると、気体どうしの化学反応では、気体の体積比は のもとで簡単な整数比となる。アボガドロは、気体どうしの反応には重量比のかわりに体積比が使えるのはなぜかを考えた。そして、1811年にアボガドロの仮説「 において同体積の気体は同数の分子を含む」を発表した。その後、多くの物質について ^(a)蒸気の密度から分子量が求められ、この仮説の正しさが認識されるようになった。

ウェーラーは、1822年頃に危険性のないシアン酸銀 AgOCN の研究をした。その数年後、リービッヒは爆発性で危険な雷酸銀 AgCNO の研究をし、この2種類の塩の組成が同じであることに気付いた。これが ^(b)異性体の最初の発見例であった。1828年にウェーラーは、シアン酸カリウム KOCN に硫酸アンモニウムを加えてシアン酸アンモニウム NH_4OCN を合成しようと試みたが、得られたものはそれが異性化して生じた尿素 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ であった。これは、無機化合物から が得られるという発見でもあった。また、ベルセリウスは1830年頃に蒸気密度の測定をもとに、^(c)組成が同じでも分子量が同じ場合と違う場合があることを明らかにした。

ラウールは1881年に希薄溶液の凝固点が溶質の種類にかかわらず、溶液の質量モル濃度に依存して低下することを発見した。これを利用して、凝固点降下法により分子量を測定することもできるようになった。さらに、1887年にファントホッフが希薄溶液の浸透圧について気体の状態方程式と類似の式が成り立つことを示し、浸透圧を用いて分子量を求めることもできるようになった。このように、分子量を求めるには、蒸気密度法、凝固点降下法、浸透圧法など種々の方法があり、それぞれ長所と短所があるので、化合物に応じて適切な方法を選択するとよい。例えば、一般に は気体になりにくく、凝固点降下度も小さすぎて測定ができないので、浸透圧法により測定する。

1. ～ にあてはまる適切な用語、語句を書け。

2. 下線部 (a) について以下の文を読み、設問に答えよ。

図1は蒸気密度の測定に用いる装置の例である。乾燥させたガラス容器 (a) の底にガラス玉を入れてから、容器を均一に加熱して温度を安定させる。質量 w の液体試料を封入したアンプル (b) を容器の上部のゴム栓付ガラス棒 (c) の上に置き、容器の口をゴム栓 (d) で密閉する。容器内の空気は水を入れたガスビュレット (e) の上部とゴム管 (f) でつながっており、ガスビュレット内の水は漏斗形をしたガラス製の水ため (g) 内の水とゴム管を通して一体となっている。コック (h) を閉じ、容器内の空気がもれていないことを確認するため、水ための高さを下げたときに、ガスビュレット内の液面も下がり、一定のところで停止することを確認する。まず、試料を蒸発させる前のガスビュレットの液面の目盛を読む。次に、ガラス棒 (c) のみを動かしてアンプルを容器の底にあるガラス玉上へ落下させて割り、ガラス棒を元の位置に戻す。試料が完全に蒸発したところで、ガスビュレットの目盛を再度読み、容器からあふれ出た空気の体積 V を求める。このときの大気圧を P_A 、ガスビュレット付近の絶対温度を T とする。なお、追い出された空気の体積 V は、温度 T におけるその物質の蒸気の体積と等しいとみなす。また、空気と蒸気は理想気体として近似できるものとし、温度 T における水の蒸気圧を P_W とする。ただし、測定する気体は水に溶けないものとする。

- (1) 試料のモル質量 M を、その蒸気の密度 D を用いて表せ。
- (2) 体積 V を正確に測定するために、ガスビュレットの目盛を読むうえで、水ために関して行うべきことを答えよ。
- (3) 蒸気密度から分子量を求める測定法は、化合物の構造決定にも応用できる。ある化合物 A の構造式を求めてみよう。まず、化合物 A の元素分析をしたところ、C 62.1 %, H 10.3 %, O 27.6 % であった。次に、0.0420 g の化合物 A を上記の方法で測定したところ、体積 V は 18.5 mL であった。このときの温度は 27 °C、大気圧は 758 mmHg、水の蒸気圧は 26.47 mmHg であった。
 - (i) 元素分析の結果から化合物 A の組成式を求めよ。
 - (ii) 蒸気密度の測定結果も考慮して、化合物 A の分子式を求めよ。その導出過程も記せ。
 - (iii) 化合物 A はヨードホルム反応を示したが、ナトリウムとは反応しなかった。化合物 A の構造式を示せ。

3. 下線部 (b) について、異性体は構造異性体と立体異性体に大きく分類される。下記の①～⑥の組合せを解答欄の「構造異性体」、「立体異性体」、「異性体ではない」に分類して記せ。なお、いくつかの化合物の構造を図2に示す。

- | | |
|--------------------|--------------------|
| ①アセトアルデヒド、ビニルアルコール | ②オレイン酸、ステアリン酸 |
| ③グルコース、フルクトース | ④D-グルタミン酸、L-グルタミン酸 |
| ⑤シクロヘキサン、1-ヘキセン | ⑥フマル酸、マレイン酸 |

4. 下線部 (c) について、二酸化窒素を例として、二つの物質で組成が同じでも分子量が違う化合物を明示し、両者の関係を簡潔に説明せよ。

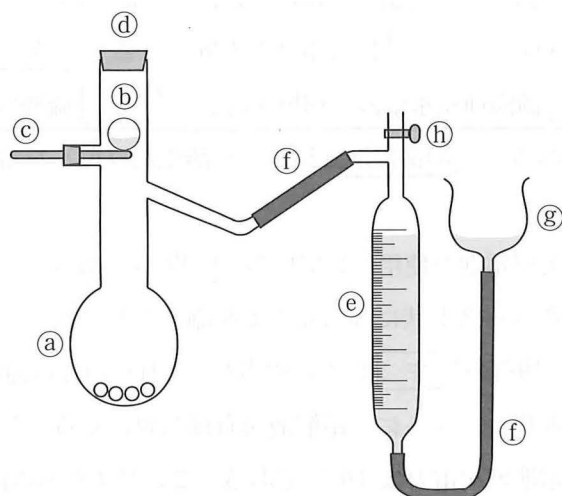
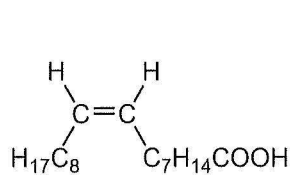
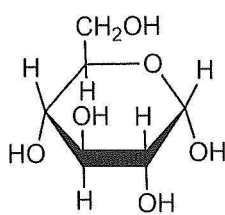


図1 蒸気密度の測定装置

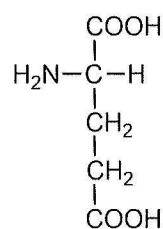
①：ガラス容器，②：試料を封入したアンプル，③：ゴム栓付ガラス棒，
④：ゴム栓，⑤：ガスビュレット，⑥：ゴム管，⑦：水ため，⑧：コック



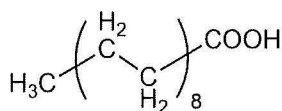
オレイン酸



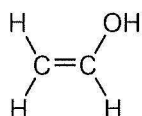
グルコース



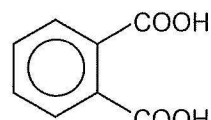
グルタミン酸



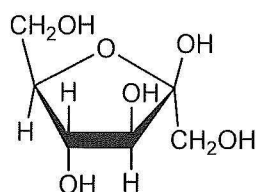
ステアリン酸



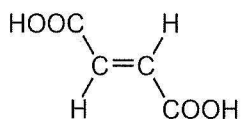
ビニルアルコール



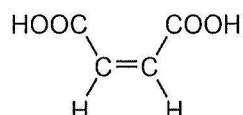
フタル酸



フルクトース



フマル酸



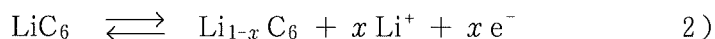
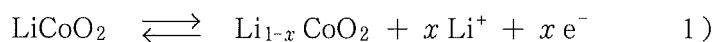
マレイン酸

図2 化合物の構造

IV 次の文を読み、問いに答えよ。

化学電池は単に電池ともいい、一般に酸化還元反応により [ア] エネルギーを [イ] エネルギーに変換して取り出す装置のことを指す。電池には、使い捨ての [ウ] と充電により繰り返し使うことができる [エ] がある。[エ] は蓄電池とも呼ばれる。^(a) ダニエル電池は [ウ] であり、^(b) 亜鉛板を浸した [オ] 硫酸亜鉛水溶液と銅板を浸した [カ] 硫酸銅(Ⅱ)水溶液を素焼板などで仕切った構造の電池である。^(c) 鉛蓄電池は鉛および酸化鉛(Ⅳ)を希硫酸に浸した構造の電池である。

現代では、さまざまな実用電池が使用されている。[ウ] であるマンガン乾電池やアルカリマンガン乾電池では、電解液をペースト状に固める工夫を施すことで携帯に便利なものとした。電池の起電力は、電極に使われる物質の [キ] の差に相当し、これらの乾電池の起電力は約 1.5 V である。しかし、電極にリチウムを用い、さらに、電解液を有機溶媒にすることで起電力を大きくすることが可能であり、リチウム電池の起電力は 3.0 V である。このリチウム電池の [エ] 化の試みは精力的に行われたが、^(d) 大きな課題があり、なかなか実用化に至らなかった。この実用化への大きな貢献が 2019 年ノーベル化学賞の対象である。この実用化された電池は [ク] と呼ばれ、現在ではスマートフォンやパソコンなどに用いられている。[ク] は、正極に LiCoO_2 、負極にリチウムイオンを含む^(e) 黒鉛を使用する。各極では、以下のような反応が起こる。



$$(0 \leq x \leq 1)$$

1. [ア] ～ [ク] にあてはまる適切な用語、語句を書け。
2. 下線部 (a), (c) が電池としてはたらくときの正極で起こる反応を化学反応式で示せ。また、各反応で還元される元素があれば、その元素記号と酸化数がいくつからいくつに変化するかを記せ。還元される元素がないときは元素記号の代わりに「×」を書け。
3. ダニエル電池で、硫酸亜鉛水溶液と硫酸銅(Ⅱ)水溶液の濃度を下線部 (b) のようにすると、電池の持ちがよくなる。その理由を簡潔に述べよ。
4. 下線部 (d) について、課題の一つは充電時に金属リチウムが析出して樹枝状になることである。樹枝状になることで生じる安全面の問題について簡潔に説明せよ。

5. 下線部 (e) について、黒鉛の特徴的な構造が式 1), 2) の反応に役立っている。これを説明した以下の文を読み、各設問に答えよ。

黒鉛は、炭素原子が他の ① 個の炭素原子と ケ 結合して巨大な網目状の平面構造をつくり、これが層状に重なった構造をしている。層の重なり方の違いで何種類かの結晶構造が知られているが、通常は次に説明するような構造である。 n を自然数として、各層の平面を上から見たとき、 $2n + 1$ 番目の層どうし、 $2n$ 番目の層どうしがぴったり重なり、 $2n + 1$ 番目の層における炭素原子で構成される正六角形の中心には $2n$ 番目の層の半数の炭素原子が配置している。この様子を上から見た図が図 3 (A) である。層の間は コ で結合している。この層間の結合は サ ので、リチウムイオンを層の間に取り込んだり、脱離させたりすることができる。^(f)炭素原子 ② 個あたりリチウムイオンを最大 ③ 個取り込むことができる。ここで、リチウムイオンを取り込んだときには、黒鉛のすべての層が完全に重なり、図 3 (B) の構造になると推定されている。

- (1) ① ~ ③ にあてはまる数値および ケ ~ サ にあてはまる適切な用語、語句を記せ。
- (2) 図 3 (A) の黒鉛について、炭素原子間の結合距離を r cm、層と層の間を l cm として密度 ρ g/cm³ を文字式で示せ。必要であれば、アボガドロ定数を N_A mol⁻¹ として表記せよ。
- (3) 図 4 には下線部 (f) に対応した黒鉛の網目状平面構造の一つの層と 1 個のリチウムイオン (○) のみを示す。解答欄の図にリチウムイオン (○) を追加して図を完成させよ。ただし、層内におけるリチウムイオン間の反発が最小となるようにせよ。

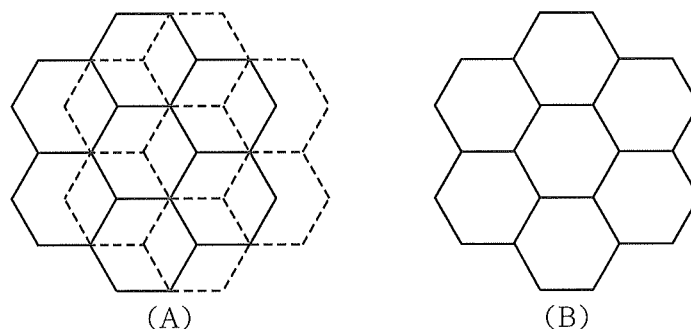


図 3 黒鉛の層の投影図

- (A) 通常の黒鉛 (実線が $2n$ 番目の層、点線が $2n + 1$ 番目の層)
- (B) リチウムイオンを取り込んだときの黒鉛

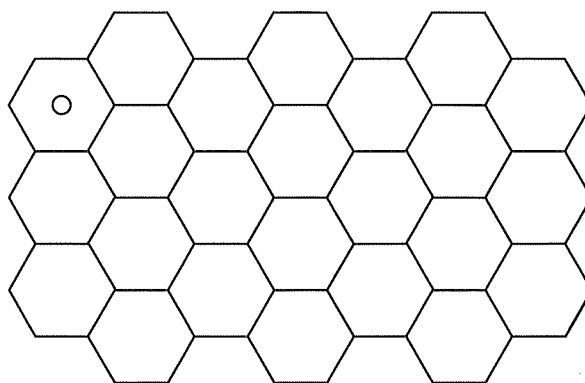


図4 黒鉛の網目状平面構造の一つの層

6. ク について、以下の問いに答えよ。

(1) 電極の反応式 1), 2) が電池としてはたらくときの向きを「→」, 「←」で示せ。

(2) 簡単のため電極の反応式 1), 2) において $x = 1$ とし, 1.0 A の電流を 5.0 時間流すための LiC_6 の質量を $m \text{ g}$ とする。鉛蓄電池において $m \text{ g}$ の鉛が 1.0 A の電流を流せる時間を計算せよ。導出過程も簡潔に記せ。

7. 電池の性能を示す指標の一つに質量エネルギー密度というものがある。これは、電池の単位質量あたりのエネルギーで、単位は Wh/kg で表す。実際の質量エネルギー密度はエネルギー変換効率が 100% ではないので、計算値に比べてかなり小さくなる。鉛蓄電池と ク の起電力をそれぞれ, 2.1 V , 3.7 V としてそれぞれの質量エネルギー密度の理論値を計算せよ。導出過程もわかりやすく簡潔に記せ。ただし、両極の電極活性物質以外の質量は無視し、完全に充電した状態から完全に放電する状態を仮定して求めよ。また、各単位については表 1 を参考にせよ。

表1 固有の名称と記号をもつ SI 組立単位の例

物理量	名称	記号	SI 組立単位
力	ニュートン	N	m kg s^{-2}
圧力	パスカル	Pa	$\text{m}^{-1} \text{ kg s}^{-2}$
エネルギー	ジュール	J	$\text{m}^2 \text{ kg s}^{-2}$
仕事率	ワット	W	$\text{m}^2 \text{ kg s}^{-3}$
電気量	クーロン	C	s A
電位	ボルト	V	$\text{m}^2 \text{ kg s}^{-3} \text{ A}^{-1}$

注：7 種の量の単位を基本単位として国際単位 (SI) が定められており、それらの積や商の形で構成されたものを組立単位という。