

令和7年度 一般選抜

板 書 訂 正

【 前期日程 理科 】

<化学>

理科問題冊子35ページ1行目

誤 . . . 、図1に示した . . .

正 . . . 、図5に示した . . .

化 学 問 題

(解答はすべて化学解答用紙に記入すること)

【注意】

1. 必要があれば次の数値を用いよ。

Hの原子量 = 1.0

Cの原子量 = 12

Nの原子量 = 14

Oの原子量 = 16

Naの原子量 = 23

Pの原子量 = 31

Sの原子量 = 32

Clの原子量 = 35.5

Znの原子量 = 65

Brの原子量 = 80

Snの原子量 = 119

Iの原子量 = 127

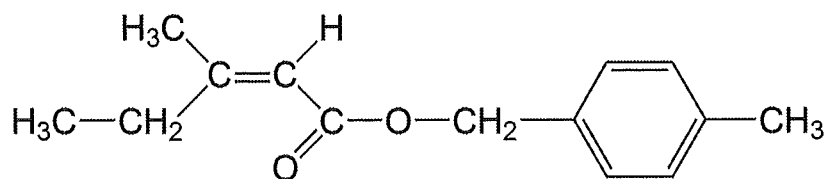
アボガドロ数 $N_A = 6.02 \times 10^{23}/\text{mol}$

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

気体定数 $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$

2. 特にことわらない限り，構造式は下の例にならって示すこと。

(例)



3. 体積の単位記号 L はリットルを表す。

4. 字数制限のある解答は，下の例にならって書くこと。

(例)

α	-	グ	ル	コ	ー	ス	を	,	5	.	0	$\times$	1	0	-	²	g
/	L	の	N	a	N	O	₃	水	溶	液	に	溶	か	し	た	。	

1) 以下の文章を読み、問1～問8に答えよ。

亜鉛は ア 族元素であり、その原子の最外殻電子は イ 殻にある。単体の亜鉛は、塩酸、水酸化ナトリウム水溶液の双方に溶解し、いずれの場合も水素を発生する。

亜鉛は硫化亜鉛を主成分とする閃亜鉛鉱として産出する。硫化亜鉛は亜鉛イオンと硫化物イオンからなるイオン結晶であり、図1に示す一辺 $5.4 \times 10^{-10} \text{ m}$ の立方体の単位格子をもつ。

亜鉛は金属の腐食防止(防食)に用いられている。例えば、図2に示すように、水分を含む土の中に埋められた鉄の構造物の防食を目的として、絶縁体で被覆した導線で亜鉛を接続し一緒に埋めるという手法がある。

亜鉛はさまざまな電池の電極に用いられている。空気亜鉛電池は、負極活物質として亜鉛、正極活物質として大気中の酸素、電解質溶液として塩基性水溶液を用いる一次電池である。放電させると、負極では亜鉛が酸化されて酸化亜鉛が生じ、正極では酸素が還元されて水酸化物イオンが生じる。両極の化学変化をまとめた反応式は、次のように表される。

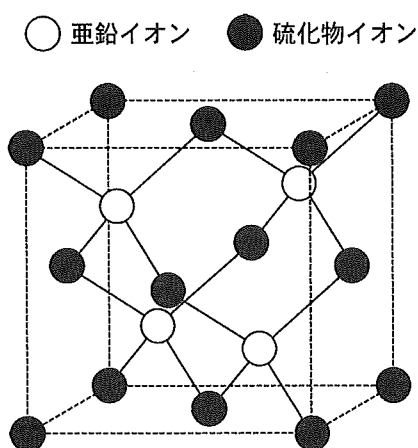


図1

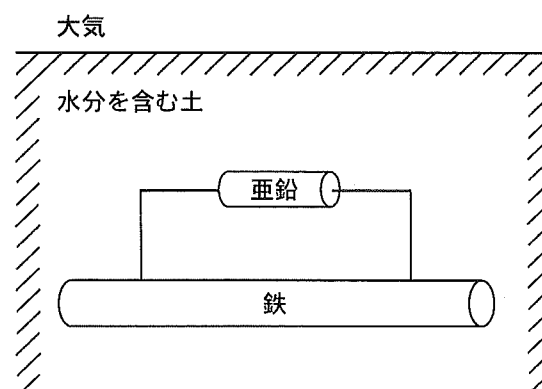


図2

問 1 と にあてはまる最も適切な数字またはアルファベットの記号を記入せよ。

問 2 下線部①の 2 通りの溶解反応をそれぞれ反応式で示せ。

問 3 下線部②の単位格子から硫化亜鉛の密度 $[\text{g}/\text{cm}^3]$ を有効数字 2 桁で求めよ。

問 4 下線部③について、鉄の腐食が起こりにくくなる理由を 40 字以内で記せ。

問 5 下線部④について、負極と正極で進行する化学変化をそれぞれ電子 e^- を含む反応式で示せ。

問 6 式 1 の反応のエントロピー変化 ΔS とエンタルピー変化 ΔH に関する以下の文章の ～ にあてはまる最も適切な語句を、次の語群の中から選んで書け。

空気亜鉛電池は式 1 の反応が自発的に進む力を起電力として取り出している。式 1 は乱雑さが する反応であり、 ΔS の符号は である。反応が自発的であることと ΔS の符号が であることから、 ΔH の符号は と判断することができる。つまり、式 1 は である。

[増大, 減少, 正, 負, 発熱反応, 吸熱反応]

問 7 空気亜鉛電池のエネルギー密度 $[\text{J}/\text{g}]$ を有効数字 2 桁で求めよ。エネルギー密度は、亜鉛負極の質量 $m [\text{g}]$ 、完全放電により外部回路を流れる電気量 $Q [\text{C}]$ 、起電力 $E [\text{V}]$ を用いて、 $QE/m [\text{J}/\text{g}]$ と定義されるものとする。空気亜鉛電池の起電力は 1.4 V とする。

問 8 ある空気亜鉛電池の正極・負極間に抵抗をつなぎ放電させると、放電中の電池の両端にかかる電圧 V は放電開始からの時間 t に対して図 3 のように変化した。電圧 V は時間 t_1 までは V_1 のまま一定であり、その後直線的に低下し、時間 t_2 に V_2 となったところで放電を停止させた。このとき、電池の質量 W は放電前の W_0 から放電停止時の W_2 まで増加した。電池の質量 W の変化を表すグラフとして最も適切なものを以下の(a)~(f)から選んで書け。ここでは、式 1 の反応による質量変化のみを考えるものとする。

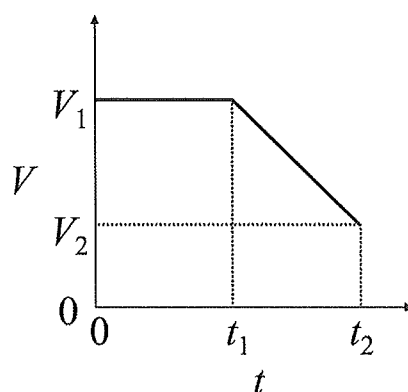
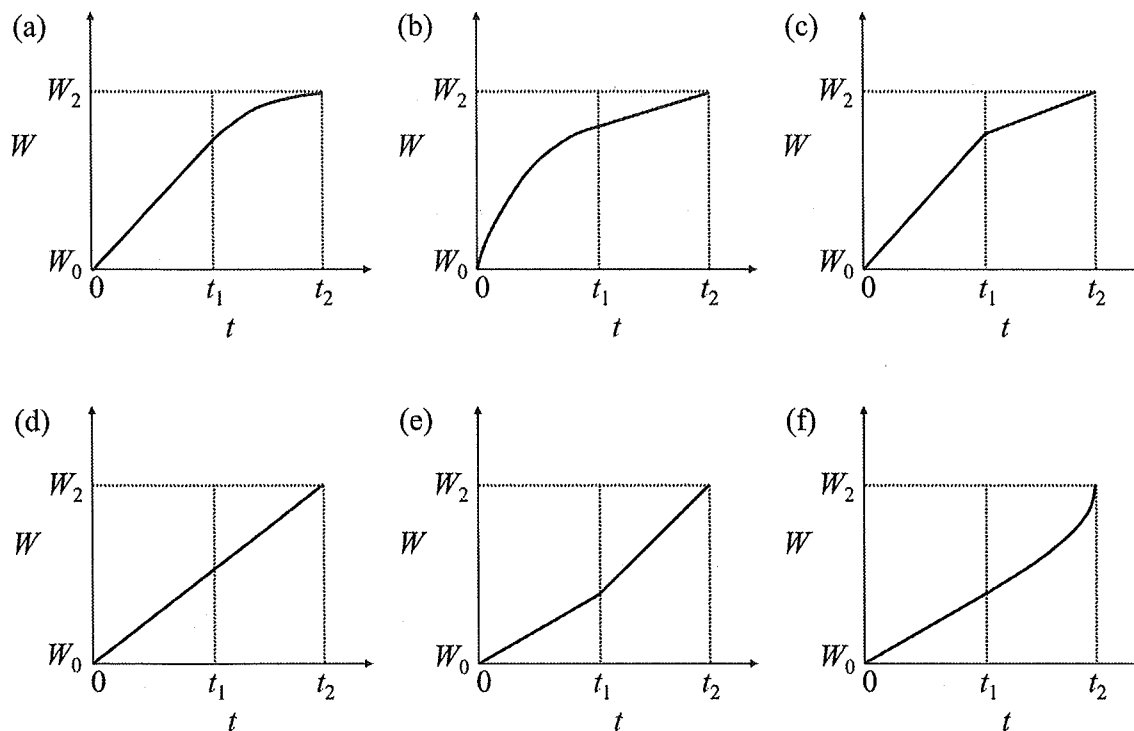


図 3



〔2〕 以下の文章を読み、問1～問7に答えよ。

粒子の直径が $10^{-9} \sim 10^{-7}$ m 程度の大きさで、均一に分散している状態をコロイドといい、分散している粒子をコロイド粒子という。コロイド粒子を含む溶液をコロイド溶液または **ア** といい、**ア** が固まって流動性を失った状態を **イ**、さらに乾燥して水(分散媒)を除いたものを **ウ** という。また、コロイドの中でも、電解質溶液を少量加えたとき凝析を起こしやすいコロイドを **エ**、凝析しにくいコロイドを **オ** という。

コロイド粒子や電解質のモル質量を求める方法として、これらの希薄溶液の浸透圧を利用した方法がある。これは溶液の浸透圧が、その溶液に溶解している「全溶質粒子のモル濃度」と「気体定数」と「溶液の温度」の積で表されることを利用したものである。今、以下に示す手順にて、ある物質のモル質量を求めることを考える。

図1のようなピストンと半透膜が付いた体積可変のU字管(断面積： S)に水(体積：左右に V_w ずつ)と窒素(圧力： P_1 、体積： V_1)が充填されている。初めにピストンを固定した状態で半透膜の右側部分の水にある溶質を加え全量溶解させたところ、十分時間が経過した後に図2のように左右の液面差が $2d$ となった。このときの窒素の圧力と体積はそれぞれ P_2 、 V_2 であった。次に、ピストンの固定を解除しゆっくりと下に引いたところ、図3のように窒素の圧力と体積がそれぞれ P_3 、 V_3 となったときに左右の液面差が0となった。

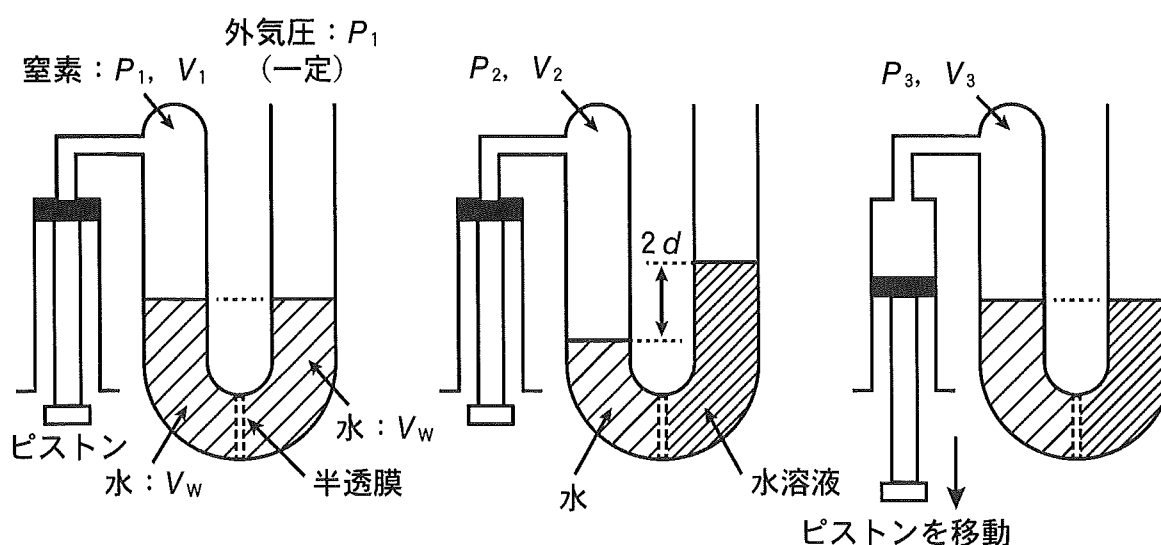


図1

図2

図3

この一連の変化は次のように整理することができる。まず図2においては、窒素の体積 V_2 は液面位の変化から ① と表される。そのため、窒素の全圧 P_2 は ② と表すことができる。このとき、水溶液の浸透圧は「外気と容器内の窒素との圧力差 ③」と「液面差 $2d$ の水溶液柱の圧力」の和で表される。また図3においては、液面差が0になることから水溶液の浸透圧は ④ と表される。

なお、気体は全て理想気体とみなせ、気体の水への溶解、水および溶質の蒸気圧、溶質の溶解に伴う液体の体積変化は無視できるものとする。また、気体や液体の温度および外気圧は一定とみなせるものとする。なお、必要に応じて以下の値を用い、解答の数値は有効数字2桁とすること。

$$P_1 = 1.00 \times 10^5 \text{ Pa}, \quad V_1 = 4.00 \text{ L}, \quad V_3 = 6.00 \text{ L}, \quad V_w = 2.70 \text{ L}, \quad \text{温度} \\ T = 300 \text{ K}, \quad \sqrt{113} = 10.630, \quad \sqrt{129} = 11.358, \quad \sqrt{576} = 24$$

問1 ア ~ オ にあてはまる最も適切な語句を記入せよ。

問2 ① ~ ④ に入る量を P_1, V_1, V_3, d, S のうち必要なものを用いて記号で表せ。ただし、 d と S の積の単位は V_1, V_2, V_3 の単位と等しいとする。

問3 一連の変化が質量 60.0 g の非電解質を溶解させたコロイド溶液を用いた場合の結果であるとして、このコロイド粒子のモル質量を g/mol 単位で計算せよ。

次に、質量 3.40 g (物質量 $n[\text{mol}]$)、電離定数 $K[\text{mol/L}]$ の電解質 XY (電離式: $\text{XY} \rightarrow \text{X}^+ + \text{Y}^-$) を溶質として図1～図3の操作を行った場合を考える。この場合も窒素の圧力と体積がそれぞれ P_3, V_3 のときに、左右の液面差が0となった。ここで $C = n/V_w[\text{mol/L}]$ とすると、 $K/C = 3.20$ であった。

問4 図3における XY の電離度 α を計算せよ。

問 5 問 3 と問 4 それぞれにおける図 3 の状況を比較した(1)～(5)の文章のうち、正しいものをすべて選びその番号を答えよ。

- (1) 電解質 XY の溶解では電離度 α の分だけ全溶質粒子のモル濃度が減少するので、XY 水溶液の方がコロイド水溶液より浸透圧が低い。
- (2) 電解質 XY の溶解では電離度 α の分だけ全溶質粒子のモル濃度が増加するので、XY 水溶液の方がコロイド水溶液より浸透圧が高い。
- (3) 電解質 XY のモル質量はコロイド粒子のモル質量より小さい。
- (4) 電解質 XY のモル質量はコロイド粒子のモル質量より大きい。
- (5) 全溶質粒子のモル濃度は、XY 水溶液とコロイド水溶液で等しい。

続いて、この XY を溶解した水溶液に別の電解質 AB (電離式： $AB \rightarrow A^+ + B^-$) を一定量加え溶解させたところ、直ちに XB が沈殿として生成した。このとき、電離していなかった XY の一部がさらに電離し、溶液中の全溶質粒子のモル濃度は AB を添加する前に比べ $x\%$ 増加した。またこのとき $[A^+] = 0.400 \times C [\text{mol/L}]$ であり、 $[B^-]$ は無視できるほど小さかった。

その後、時間の経過とともに液面位の変化が見られたが、ピストンをさらに引いて窒素の体積を V_4 としたところ、やがて左右の液面差は再び 0 となった。

問 6 下線部①において新たに電離する割合を β とすると、 β は以下のように表される。

$$\beta = \frac{\text{AB 溶解後に新たに電離した XY の物質質量}}{\text{AB 溶解前に電離せずに溶解していた XY の物質質量}}$$

電離定数 K が AB を溶解させる前後で変化しないことを用いて β および x の値を計算せよ。なお、AB および AY の電離度は 1 であり、沈殿 XB が生成した時点での水溶液の体積変化は無視できるものとする。

問 7 V_4 は V_3 の何倍になるか。記号 x を使って示せ。

〔 3 〕 以下の文章を読み，問 1 ～問 8 に答えよ。

【 I 】

ある有機化学反応の効率を評価するための指標の一つに原子効率がある。原子効率とは，出発物質に含まれる原子がどれくらいの割合で目的物質に取り込まれているかを示す値であり，下式より算出される。なお，触媒を用いる反応では，触媒は原子効率の計算には含めない。

$$\text{原子効率}(\%) = \frac{\text{目的物質の分子量}}{\text{出発物質の分子量の総和}} \times 100$$

例えば，酢酸(分子量：60)とブタノール(分子量：74)から酸触媒により酢酸ブチル(分子量：116)を得る反応の原子効率は，

$$\frac{116}{60 + 74} \times 100 \div 87(\%)$$

と計算される。このことは，この反応が完全に進行した場合，出発物質の質量の総和のうち，87 % が目的物質に取り込まれることを示している。

問 1 無水酢酸 1 分子とブタノール 1 分子との反応でも，同様に酢酸ブチルを得ることができる。この反応の原子効率の値を有効数字 2 桁で求めよ。

問 2 ブタノールとそれと同じ物質量の酢酸とを酸触媒にて反応させる条件ではすべてのブタノールを酢酸ブチルへ変換することはできない。この理由を 20 字以内で記せ。

問 3 実験室では、アセトアルデヒドはエタノールを酸性条件下、二クロム酸カリウムで酸化することにより合成されるが、この反応の原子効率は低い。一方、工業的には、アセトアルデヒドはエチレンを出発物質として用いることで、より高い原子効率で製造されている。このエチレンを用いる反応の化学反応式を記せ。ただし、その反応に必要な触媒については記載する必要はない。

問 4 次の(a)~(e)の有機化学反応のうち、最も原子効率の高い反応を選び、その記号を答えよ。また、その反応の原子効率の値もあわせて答えよ。

- (a) アセトンとヨウ素と水酸化ナトリウムからヨードホルムを得る反応
- (b) 酸素を用いる酸化によりクメンからフェノールを得る反応
- (c) ニトロベンゼンを塩酸酸性条件下、スズにより還元してアニリン塩酸塩を得る反応
- (d) シクロヘキセンと臭素から 1,2-ジブロモシクロヘキサンを得る反応
- (e) アニリンと無水酢酸からアセトアニリドを得る反応

【Ⅱ】

ある有機化合物を構成する水素原子を別の置換基で置き換えると、もとの化合物に比べて反応性がしばしば変化する。これを置換基効果とよび、置換基効果を調査することは有機化学反応の反応機構に関する知見を得るための重要な手段の一つとなっている。例えば、式1に示した安息香酸とその誘導体(**G**はH, CH₃O, NO₂のいずれか)の電離定数は、**G**の種類によって大きく変化する。安息香酸の電離定数を1としたときの各安息香酸誘導体の電離定数の相対値を表1に示した。一般にカルボン酸の電離定数は、カルボン酸イオンが安定化されるほど大きくなる。つまり表1の値は、各置換基によってカルボン酸イオンのもつ負電荷が、水素に比べてどの程度安定化、あるいは不安定化されるかを相対的に示している。一方、式2に示したアニリンとその誘導体(**G**はH, CH₃O, NO₂のいずれか)の電離定数における置換基効果は、式1の場合とは逆の傾向を示す(表1)。さらに、置換基は化学反応の速度にも影響する。例えば、式3に示したエステルの塩基による加水分解における置換基効果は、式1と同じ傾向であった(表1)。このことから式3における反応の ア において イ 電荷が増大しており、置換基が ア に含まれるその電荷を安定化あるいは不安定化することにより、反応速度を変化させると考察することができる。

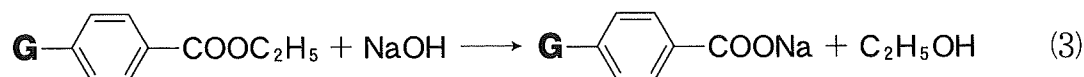
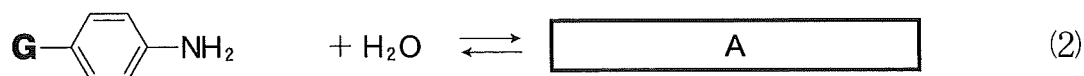
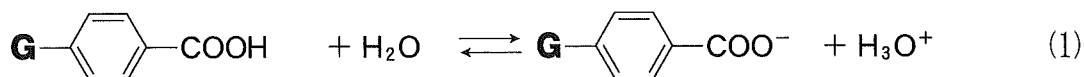


表 1

G の種類	H	CH ₃ O	NO ₂
式 1 の電離定数の相対値	1.0	0.54	6.0
式 2 の電離定数の相対値	1.0	5.5	0.0070
式 3 の反応速度定数の相対値	1.0	0.21	90

問 5 式 2 の A にあてはまる適切な化学式を書き加えて、化学反応式を完成させよ。

問 6 ア にあてはまる最も適切な語句を答えるとともに、イ にあてはまるものとして正または負のいずれか適切な方を選び答えよ。

問 7 ベンゼンおよびその誘導体 C₆H₅-G (G は H, CH₃O, NO₂ のいずれか) に対して、濃硝酸と濃硫酸の混合物を作用させたときに起こるニトロ化反応の反応速度における置換基効果を調べたところ、表 2 のような結果が得られた。この結果から、ニトロ化反応の反応途中に生成する化合物を表すのに最も適切な構造式を図 1 の(a)~(f)から選べ。また、その構造式を電子式で表したときに●印をつけた炭素原子の周りにおける電子数を例にならって答えよ。ただし、これらの構造式中の⊕印はその原子がもつ価電子を 1 つ失った状態、⊖印は逆に電子を 1 つ余分に得た状態を表している。また、選択肢(c), (f)にある・印は不対電子を示している。

表 2

G の種類	H	CH ₃ O	NO ₂
反応速度定数の相対値	1.0	39	0.0

例

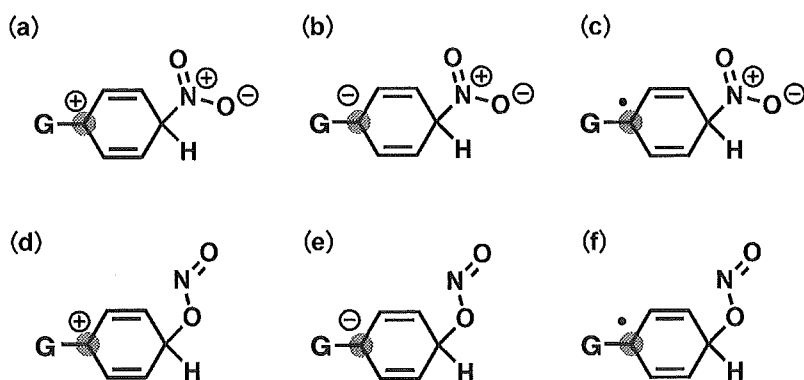
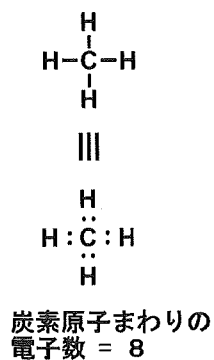
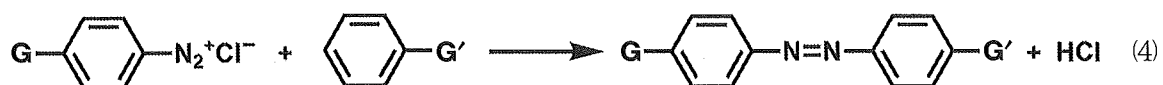


図 1

問 8 下に示した式 4 の反応 (**G**, **G'** は H, CH₃O, NO₂ のいずれか) は, 問 7 のニトロ化反応と類似の反応機構で進行することが知られている。式 4 の反応の速度が最も速くなると期待されるのは, **G**, **G'** がそれぞれ H, CH₃O, NO₂ のいずれであるときか, その組み合わせを答えよ。



〔4〕 以下の文章を読み、問1～問7に答えよ。

セッケンは高級脂肪酸のナトリウム塩(RCOONa)やカリウム塩(RCOOK)の総称である(Rは炭化水素基を表す)。セッケンはその構造に炭化水素基(R)からなる親油性(疎水性)の部分と、水溶液中で電荷を帯びて、親水性を示す部分があり、そのような物質を **ア** という。セッケンや合成洗剤は、水に溶けると水の **イ** を低下させ、繊維などを濡れやすくする。セッケン分子は希釈条件では、水に溶けているが、ある濃度以上になると、会合し、球状のミセルを形成する。^(a)セッケン分子の親油性の部分は繊維に付着した油状物質を取り囲んで、水中に分散させる。この作用を **ウ** という。

上記のセッケン分子が示す会合には、元となる脂肪酸分子の構造も関係している。飽和脂肪酸のステアリン酸(図1)は炭化水素鎖が直線状に伸びた構造を取り、分子鎖どうしが **エ** により密に集合する。一方で、不飽和脂肪酸であるオレイン酸(図2)は分子鎖に二重結合が存在するために、立体的に折れ曲がった構造となり、密に集合できない。この性質はそれぞれの脂肪酸の融点にも関係し、ステアリン酸の融点はオレイン酸に比べて **オ** 。

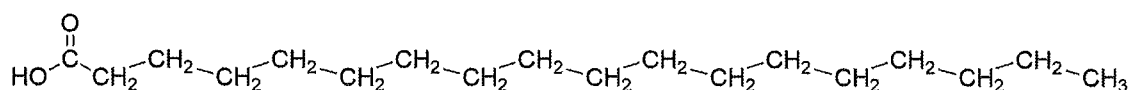


図1 ステアリン酸の化学構造

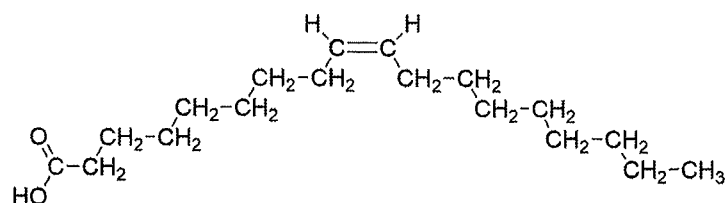


図2 オレイン酸の化学構造

問 1

ア

 ～

ウ

 にあてはまる最も適切な語句を記入せよ。

問 2

エ

 と

オ

 にあてはまる最も適切な語句を次の語群の中から
選んで答えよ。

[ファンデルワールス力, イオン結合, 配位結合, 共有結合, 高い, 低い, 変わらない]

問 3 セッケン分子は図 3 の簡略化された構造で示すことができる。下線(a)に記載された現象は図 4 に示される。

あるセッケン分子は濃度 C [mol/L] 以上にてミセルを形成する。集合体のミセル 1 個は z 個のセッケン分子で構成されているとする。

濃度 C よりも高い溶液濃度 x [mol/L] の溶液が y [L] ある。アボガドロ定数を N_A [/mol] として、この溶液に含まれるミセルの個数を C , x , y , z , N_A の記号を用いて記せ。ただし、濃度 C を超えた分のセッケン分子はすべてミセルを形成するものとする。

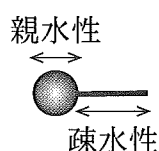


図 3 セッケン分子の簡略化された構造

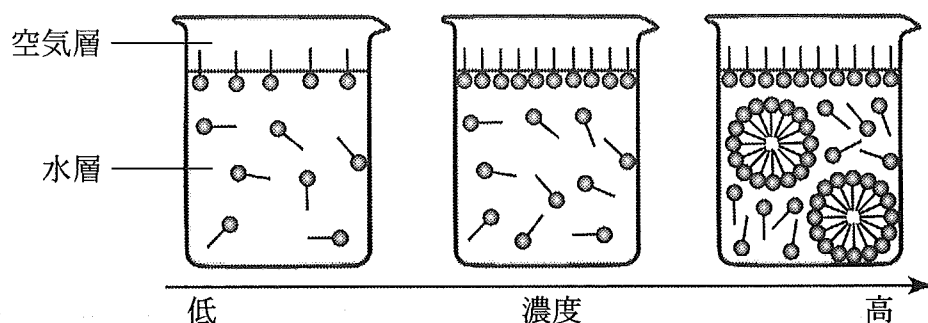


図 4 セッケン分子の濃度とミセルの形成の関係

問 4 セッケンを水に溶かし、激しく攪拌させたり、吹き上げたりすると、薄い膜からなる気泡(シャボン玉)が形成される。空気中に浮遊する気泡の膜の断面構造を図 3 と図 4 の表記方法にならって、解答用紙に図示せよ。図示にあたり、断面構造の空気層と水層を明記し、セッケン分子がどのようなになっているかを明確にせよ。

問 5 セッケンに関する以下の記述のうち、正しいものをすべて選び、記号で答えよ。

- (あ) 硫酸アルキルナトリウムやアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどからなる合成洗剤は、弱酸と弱塩基からなる塩であり、その水溶液の水素イオン指数はおおよそ7を示す。
- (い) セッケンの水溶液中のミセルの形成はチンダル現象により観察できる。
- (う) セッケンは弱酸と強塩基の塩であり、水溶液中で一部が加水分解して弱塩基性を示す。
- (え) 酵素であるプロテアーゼは0℃～50℃までの温度域で油脂を加水分解し、セッケンを合成できる。
- (お) セッケンはカルシウムイオン(Ca^{2+})やマグネシウムイオン(Mg^{2+})を多く含む水溶液を用いると、その洗浄力が低下する。
- (か) セッケンの水溶液にアンモニア性硝酸銀水溶液を加えると、銀が析出する。

セッケン分子の会合と細胞膜の形成は類似点が多い。細胞膜の主成分はリン脂質という複合脂質であり、二重層を形成している。代表的なリン脂質として、図5に示したリン脂質Aを考える。リン脂質Aは、グリセリンの3つの水酸基のうち、2つの水酸基それぞれに1分子の脂肪酸(RCOOH , $\text{R}'\text{COOH}$)が脱水縮合し、残りの1つの水酸基にトリメチルアンモニウム基が結合したリン酸誘導体が1分子脱水縮合した化学構造を形成している。

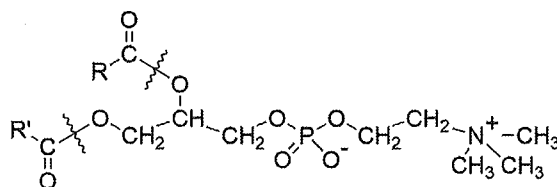


図5 リン脂質Aの化学構造

以下に示す〔実験 1〕と〔実験 2〕を行い、図 1 に示したリン脂質 A の化学構造の決定を試みた。

〔実験 1〕 リン脂質 A (182.8 g) の 2 ヶ所のエステル結合を水中にて酵素で加水分解した(図 5 の波線の箇所での切断)。反応液を酸性にしたところ、沈殿物が生じた。沈殿物から脂肪酸 B と脂肪酸 C の混合物を得た。水層を適切に処理した後、溶け込んでいた双性イオン D (64.3 g)を得た。得られた双性イオン D の分子量は 257 であった。上記のエステル結合の加水分解は完全に進行し、脂肪酸 B と脂肪酸 C の混合物と水溶性の双性イオン D は完全に分離し、回収されるものとする。

〔実験 2〕 〔実験 1〕で得た脂肪酸 B と脂肪酸 C の混合物の質量は 127.5 g であり、これに触媒を用いて水素を反応させた。反応は完全に進み、反応終了後、単一の脂肪酸 C (128.0 g)を得た。

問 6 リン脂質 A の分子量を有効数字 3 桁で記せ。

問 7 脂肪酸 B の分子式を記せ。