近畿大学

2022 年度　一般選抜　化学

（2 科目　120 分）

必要があれば，次の値を使用せよ。アボガドロ定数 $N_A = 6.02 \times 10^{23}\,/\mathrm{mol}$，気体定数 $R = 8.31 \times 10^3\,\mathrm{Pa{\cdot}L/(K{\cdot}mol)}$，ファラデー定数 $9.65 \times 10^4\,\mathrm{C/mol}$，1 気圧 $= 1.013 \times 10^5\,\mathrm{Pa}$，原子量 H = 1.0，C = 12，N = 14，O = 16，Na = 23，S = 32，Pb = 207

I 次の問 (1)，問 (2) に答えよ。

問 (1)　次の文章を読み，以下の設問 (a)〜(e) に答えよ。

18 世紀後半，ヨーロッパにおいて気体の単離が進んだが，元素の特定は難航した。当時，化学者の間では「可燃性の物質は燃素（フロギストン）を含んでおり，燃焼とはフロギストンの脱離過程である」というフロギストン説（燃素説）が一般に信じられていた。

1766 年，イギリスのキャベンディッシュは，(i) 希薄な酸に亜鉛などの金属を加えると，可燃性の気体（ A ）が発生することを見出し，この気体が金属から発生すると考えた。はじめは，この気体が燃素であると考えられた。1772 年，イギリスのプリーストリーは，空気を満たしたガラス容器中で炭を燃やし，(ii) 生じた気体を石灰水に吸収させた。その結果，空気の体積の 5 分の 1 は石灰水に吸収されたが，5 分の 4 の気体（ B ）が未反応のまま残ることを見出した。1774 年，プリーストリーはさらに，酸化水銀 (Ⅱ) を加熱して気体（ C ）の単離に成功した。同じ頃，スウェーデンのシェーレはすでに，硝石を強熱することによって気体（ C ）を単離し，軟マンガン鉱（主成分は MnO_2）を硫酸と反応させて気体（ C ）を得ていた。

1774 年，シェーレはまた，(iii) 軟マンガン鉱に塩酸（塩酸は当時，海酸塩と呼ばれた）を作用させて加熱すると，気体（ D ）が発生することを見出した。シェーレは，海酸塩からフロギストンが脱離してできた化合物が（ D ）であると考え，「脱フロギストン海酸塩気」と名付けた。1785 年，フランスのベルトレは，(iv) 気体（ D ）を水に溶解し，(v) これに太陽光（紫外線）を当てると気体（ C ）が発生するという事実から，（ C ）と海酸塩を成分とする化合物が（ D ）であると考えた。以後 20 年以上，その化合物は分離されず，1810 年，イギリスのデービーは（ D ）が新しい元素であると発表し，ギリシャ語の「黄緑色」に由来する名前をつけた。

プリーストリーから気体（ C ）の製法を知ったフランスの［ ア ］は，それが空気の成分であり，燃焼および動物による呼吸の維持に不可欠であることに気付いた。［ ア ］は，気体（ C ）の中で生じる燃焼生成物が酸の性質をもつことを見出し，「酸味のあるものを生ずる」という意味の名称を与えた。

さらに気体（ A ）が，1783 年に赤熱した鉄管中に水蒸気を通すことにより，また，1789 年に水の電気分解により得られたことから，（ A ）が水の成分であることを確認し，燃素説が誤りであることを確証した。1789 年，フロギストン説を否定する際に［ ア ］は，気体（ B ）の中では動物が呼吸できなくなることから「生命を保持することができない」という意味の名前をつけた。

(a) 気体（ A ）～（ D ）の物質名を答えよ。

(b) 下線部 (i) について，希硫酸に亜鉛を加えたときに起こる反応の化学反応式を書け。

(c) 下線部 (ii)～(iv) で起こる反応の化学反応式を書け。

(d) 下線部 (v) の気体は，下線部 (iv) で生じる化合物の分解によって発生する。下線部 (v) で起こる反応の化学反応式を書け。

(e) 質量保存の法則を確立したことで知られる化学者［ ア ］は誰か。

問 (2)　次の文章を読み，以下の設問 (a)～(e) に答えよ。

ヒトの赤血球は直径 $8\,\mu\mathrm{m}$ の円盤状の細胞であり，その体積は $1.0 \times 10^{-10}\,\mathrm{cm}^3$ である。内部に含まれる［ ア ］とよばれるタンパク質は，水を含む赤血球全体の質量の 35 % を占め，その分子量は 6.45×10^4 である。［ ア ］には，2 価の［ イ ］イオンに窒素が配位結合した「ヘム」と呼ばれる錯体が分子内に 4 箇所あり，1 分子あたり 4 個の酸素分子と結合することができる。酸素分子と結合するヘムは［ イ ］イオンを必要とし，［ イ ］の不足は貧血の一因となる。成人の体内には 2.0×10^{13} 個の赤血球があり，血管中で酸素を運搬している。水を含む赤血球の平均密度を $1.0\,\mathrm{g/cm}^3$ と仮定して計算し，結果を有効数字 2 桁で記せ。

(a) 空欄［ ア ］と［ イ ］に入る適切な物質の名称を答えよ。

(b) 酸素の分圧が 0.20 気圧の空気に接している 36 ℃の水 1.0 L には，7.0 mg の酸素が溶解している。この水に含まれる酸素のモル濃度はいくらか。

(c) 赤血球 1 個に含まれる［ ア ］の個数を計算せよ。

(d) 赤血球中において，［ ア ］のヘムがすべて酸素と結合したとき，赤血球中の酸素のモル濃度はいくらか。水を含む赤血球中に［ ア ］が均一に分布すると仮定した場合の平均値として求めよ。

(e) 成人の体内において，［ ア ］のヘムがすべて酸素と結合したとき，体内の赤血球に含まれる酸素の総量は，0 ℃，1 気圧の理想気体の体積に換算すると何リットルか。

II 鉛に関する次の文章〔1〕〜〔3〕を読み，空欄［ 1 ］には最も適当な説明文を，［ 2 ］，［ 11 ］，［ 12 ］には適当なイオン反応式を，［ 3 ］，［ 7 ］には適当な化学式を，［ 4 ］〜［ 6 ］，［ 13 ］，［ 15 ］，［ 17 ］には適当な数字を，［ 8 ］〜［ 10 ］，［ 14 ］，［ 16 ］には適当な語句を記せ。［ 4 ］〜［ 6 ］，［ 13 ］，［ 15 ］，［ 17 ］は有効数字 2 桁で答えよ。

〔1〕鉛は硝酸や強塩基の水溶液には溶けるが，希塩酸や希硫酸に溶けにくい。希塩酸や希硫酸に溶けにくいのは［ 1 ］ためである。鉛 (Ⅱ) イオンはさまざまな陰イオンと反応し，沈殿を生じる。例えば，鉛 (Ⅱ) イオンを含む水溶液に少量の水酸化ナトリウム水溶液を加えると白色沈殿を生じ，この反応をイオン反応式で表すと，

［ 2 ］

となる。また，この溶液に過剰の水酸化ナトリウム水溶液を加えると，鉛を含む錯イオンである［ 3 ］を生じて沈殿が溶ける。

〔2〕硫酸鉛 (Ⅱ) は硝酸鉛 (Ⅱ) に比べて水への溶解度が低いため，硝酸鉛 (Ⅱ) 水溶液に希硫酸を加えると容易に沈殿を生じる。ここで，硫酸鉛 (Ⅱ) の 25 ℃における溶解度積を $2.2 \times 10^{-8}\,\mathrm{mol^2/L^2}$ とし，試薬の調整において温度や容量は変化しないものとする。いま，$4.0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol/L}$ の硝酸鉛 (Ⅱ) 水溶液 100 mL と，それに加えても沈殿が生じない最も濃い希硫酸 100 mL を調製したい。この硝酸鉛 (Ⅱ) 水溶液を調製するためには［ 4 ］g の硝酸鉛 (Ⅱ) を必要とする。また，希硫酸の調製には，濃硫酸（質量パーセント濃度 98 %，密度 $1.8\,\mathrm{g/cm^3}$）のモル濃度が［ 5 ］mol/L であることから，これを水で 1.0×10^4 倍に希釈したものを［ 6 ］mL 量りとり，そこに水を加えて 100 mL とする必要がある。

〔3〕鉛と酸化鉛［ 7 ］を希硫酸に浸した構造の電池を鉛蓄電池という。鉛蓄電池では，酸化鉛に比べて［ 8 ］されやすい鉛が［ 9 ］極となり，酸化鉛が［ 10 ］極となる。放電の際に，鉛の電極で起こる反応を，e^- を含むイオン反応式で表すと，

［ 11 ］

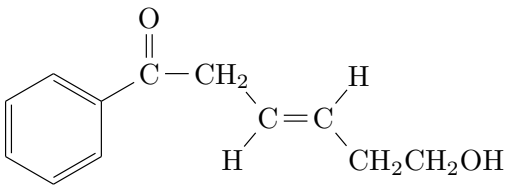
となり，酸化鉛の電極で起こる反応を，e^- を含むイオン反応式で表すと，

［ 12 ］

となる。いま，質量パーセント濃度が 30 % の希硫酸 1.0 kg に鉛および酸化鉛を浸した鉛蓄電池の放電において，流れた電子が 1.0 mol のとき，鉛の電極の質量は［ 13 ］g［ 14 ］し，酸化鉛の電極の質量は［ 15 ］g［ 16 ］する。このとき，硫酸鉛の水への溶解を無視すると，電解液の希硫酸の質量パーセント濃度は［ 17 ］% になる。

III 次の問 (1)，問 (2) に答えよ。

構造式は，右の例にならって示せ。



構造式の例

問 (1)　次の文章を読み，以下の設問 (a)〜(e) に答えよ。酸素原子の相対質量を $^{16}O = 16$，$^{18}O = 18$ とする。計算結果を有効数字 3 桁で示せ。

化合物 A は，ベンズアルデヒドが入った試薬瓶の蓋を開けたまま空気中にしばらく放置した際にその試薬瓶の口の周囲に，白い固体として析出する。また，**化合物 A** は，中性または塩基性の過マンガン酸カリウム水溶液とともに，トルエンを長時間加熱して合成することができる。

①**化合物 A** 3.05 g に，酸素 ^{16}O を ^{18}O の同位体に置換した 1-ブタノール 7.03 g と 98 % の濃硫酸 0.500 g を加え，ある温度に保って反応させた。反応後の溶液を室温まで冷却し，②ジエチルエーテル 20.0 mL と濃度 1.20 mol/L の炭酸水素ナトリウム水溶液 20.0 mL を加えて分液ろうとに移し，よく振り混ぜた後，静置した。この操作によって得られた**化合物 B** の分子量は 180 であった。

(a) **化合物 A** の構造式を示せ。

(b) ^{18}O の同位体に置換した 1-ブタノールを使用することによって，どのような反応機構が明らかになるか。

(c) 下線部①の反応によって生成する**化合物 B** は，最大で何グラムか。

(d) 下線部①の反応は平衡反応である。**化合物 B** の生成量を設問 (c) の最大値に近づけるには，反応条件をどのように設定するとよいか。理由とともに答えよ。ただし，使用する試薬の種類と量は変更しないものとする。

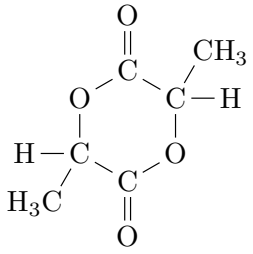
(e) ある条件のもとで下線部①の操作を行なったところ反応が平衡に達し，**化合物 B** の生成量は設問 (c) で計算した最大値の 50 % であった。反応後の溶液を用いて下線部②の操作を行なったとき，分液ろうとの中で上層と下層に分かれて存在する有機化合物をすべて構造式で示せ。両層に分配

されるものについては，その有機化合物がより多く存在する層の解答欄にのみ構造式を記せ。同位体 ^{18}O を含む化合物には，構造式に ^{18}O と記し，^{18}O が分子内で結合している位置を明確に示せ。

問 (2)　次の文章を読み，以下の設問 (a)〜(e) に答えよ。

合成樹脂（プラスチック）は，熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂に分類される。**フェノール樹脂**は，酸または塩基を触媒として，フェノールとホルムアルデヒドが付加縮合した，代表的な熱硬化性樹脂である。

酵素や微生物のはたらきによって最終的に水と二酸化炭素に分解される高分子は，生分解性高分子に分類され，**ポリ乳酸**などが含まれる。**ポリ乳酸**は，乳酸の縮合重合によって合成されるが，より分子量の大きいものは，2 分子の乳酸が脱水縮合した環状二量体である**ラクチド（ジラクチド）**を原料として，これを開環重合させて合成する。農業用フィルム，ゴミ袋，手術用の縫合糸などに利用される。



ラクチド

（ジラクチド）

(a)　次の合成樹脂①〜⑦のうち，熱硬化性樹脂を 1 つ選び，番号で答えよ。

① ポリエチレンテレフタレート樹脂

② シリコーン樹脂

③ ポリカーボネート樹脂

④ フッ素樹脂

⑤ アクリル樹脂（メタクリル樹脂）

⑥ ポリプロピレン

⑦ ポリ塩化ビニル

(b)　**フェノール樹脂**の合成に関する下線部の反応において，最終段階で加熱の際に硬化剤を加える必要があるのは，触媒として酸または塩基のどちらを用いた場合か。また，その場合に生じる中間

生成物の名称と構造式を答えよ。

(c) **ポリ乳酸**を構造式で示せ。

(d) ラセミ体の乳酸を脱水縮合させて得られる**ラクチド（ジラクチド）**には，何種類の鏡像異性体が存在するか。

(e) ラセミ体の乳酸を縮合重合させて得られる重合体のうち，鎖状構造でありかつ重合度の等しいものだけを集めて分析したところ，全部で 64 種類の鏡像異性体が存在することがわかった。この重合体の分子量はいくらか。