

# 化 学

計算のために必要な場合には、以下の数値を使用せよ。

原子量 H = 1.0 C = 12.0 N = 14.0 O = 16.0 Si = 28.1  
S = 32.1 Cl = 35.5 Ca = 40.1 Fe = 55.9 Ba = 137.3

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

アボガドロ定数  $6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$

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

解答に字数の指定がある場合、以下の例に示すように、句読点、数字、アルファベット、および記号も1字として数えよ。なお、問題中の体積記号Lは、リットルを表す。

(例)

F	e	<sup>3</sup>	+	を	含	む	4	°	C	の	H	<sub>2</sub>	O	が	,
---	---	--------------	---	---	---	---	---	---	---	---	---	--------------	---	---	---

- 1 次の文章〔I〕と〔II〕を読み、問1から問11に答えよ。ただし、気体はすべて理想気体としてふるまうものとする。特に指定がない場合、解答欄に単位を書かなくてよい。

〔I〕 水は人類にとって最も身近な物質の一つである。水は生命の維持に不可欠であるだけでなく、その特異な化学的性質により、地球での生命体の誕生と進化の過程においても非常に重要な役割を果たしてきたと考えられている。

水分子内において、水素原子Hと酸素原子Oは  結合を形成しているが、水素と酸素の  の違いによりH原子がわずかに正の電荷を帯び、またO原子がわずかに負の電荷を帯びることにより、このO-H結合は極性をもつ。また分子の形状が折れ線形であることから結合の極性が打ち消されず、水は分子全体としても極性をもつ。これにより、液体の水は多くの物質を溶解する優れた溶媒となる。

大気圧下において、水の沸点は100℃であり、凝固点は0℃である。しかし、塩化ナトリウムなどを溶解した水溶液の沸点は100℃より高い。これは不揮発性物質を溶解した水溶液では  が起こることにより、沸点が上昇するためである。また、水溶液が凝固する際には凝固点降下が見られ、不揮発性物質を溶解した水溶液は0℃では凝固しない。この性質を利用し、冬季の寒冷地では、不揮発性物質である塩化カルシウムを散布すること<sup>c)</sup>で道路の凍結を防止している。

問 1 空欄  および  に入る語句の組み合わせとして最も適切なものを次の(a)から(f)の中から1つ選び、解答欄の記号を○で囲め。

	ア	イ
(a)	水 素	電気陰性度
(b)	水 素	イオン化傾向
(c)	共 有	電気陰性度
(d)	共 有	イオン化傾向
(e)	イオン	電気陰性度
(f)	イオン	イオン化傾向

問 2 空欄  に入る最も適切な用語を書け。

問 3 下線部 a) について、水の特異な化学的性質の一つとして、融点(凝固点)において液体である水の方が固体である氷よりも高い密度をもつことが挙げられる。その理由として最も適切な記述を次の (a) から (d) の中から 1 つ選び、解答欄の記号を○で囲め。

- (a) 液体では一部の水分子が  $H^+$  と  $OH^-$  に電離し、これらのイオンが水分子を強く引き寄せているため。
- (b) 水分子の熱運動は  $4^\circ C$  にて最も小さく、液体では固体よりも分子間力が強くはたらいて水分子が密に存在しているため。
- (c) 固体では水分子どうしが水素結合により規則正しく並び、液体よりもすき間の多い立体構造を形成しているため。
- (d) 固体中の水分子間には、正の電荷を帯びた H 原子どうしの反発が強くはたらいているため。

問 4 下線部 b) について、たとえ難溶性の塩であっても、ごくわずかであるが水に溶解する。たとえば、50.0 mL の硫酸バリウム  $BaSO_4$  の飽和水溶液には、 $25^\circ C$  において  g の  $BaSO_4$  が溶解している。

空欄  に入る数値を求め、有効数字 2 桁で書け。ただし、 $25^\circ C$  における  $BaSO_4$  の溶解度積は  $9.1 \times 10^{-11} (mol/L)^2$  であるとし、また計算に必要であれば以下の数値を使用せよ。

$$\sqrt{2} = 1.4, \sqrt{3} = 1.7, \sqrt{5} = 2.2, \sqrt{7} = 2.6, \sqrt{11} = 3.3, \sqrt{13} = 3.6$$

問 5 下線部 c) について、塩化カルシウム 7.00 g を 0.500 kg の水に溶かした水溶液では、純水に比べ凝固点が  K 低下する。

空欄  に入る最も適切な数値を次の (a) から (d) の中から 1 つ選び、解答欄の記号を ○ で囲め。ただし、水のモル凝固点降下は  $1.85 \text{ K}\cdot\text{kg}/\text{mol}$  であるとし、使用した塩化カルシウムは結晶水を含んでおらず、また水溶液中で完全に電離しているものとする。

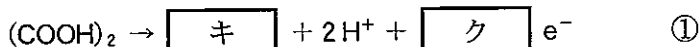
- (a) 0.23                      (b) 0.24                      (c) 0.69                      (d) 0.70

問 6 下線部 c) について、塩化カルシウムの溶解熱(発熱)は大きいため、粒状の塩化カルシウムを散布することにより、凍結防止効果に加えて融雪効果も期待できる。25℃ の塩化カルシウム 7.00 g を 25℃ の水 0.500 kg に溶かしたとき、塩化カルシウムを溶解する前の水と比べ、塩化カルシウム水溶液の温度は  K 高くなる。

空欄  に入る数値を求め、有効数字 2 桁で書け。ただし、25℃ の水に対する塩化カルシウムの溶解熱は  $82.0 \text{ kJ}/\text{mol}$  とする。また、塩化カルシウム水溶液の比熱は  $4.20 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$  とする。使用した塩化カルシウムは結晶水を含んでおらず、完全に水に溶解し、発生した熱はすべて水溶液の温度上昇に使われたものとする。

〔Ⅱ〕 過マンガン酸カリウム  $\text{KMnO}_4$  や二クロム酸カリウム  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  は、酸性水溶液中で酸化剤として作用する。 <sup>d)</sup> 河川や湖沼の水質汚濁を示す指標である。化学的酸素要求量の測定では、これらの酸化剤が用いられる。この測定において、河川水などに含まれる有機物を酸化するのに必要な酸化剤の量が少ないほど、その水は汚染が少ないとみなされる。

そこで有機物としてシュウ酸  $(\text{COOH})_2$  を、酸化剤として  $\text{KMnO}_4$  を用いて、シュウ酸水溶液の酸化還元滴定を行った。十分な量の硫酸によって酸性に調整したシュウ酸の水溶液 50.0 mL をビーカーに入れた。この水溶液を  $45^\circ\text{C}$  に保ち、これに  $0.0500 \text{ mol/L}$  の  $\text{KMnO}_4$  水溶液をビュレットから数滴、十分にかき混ぜながら滴下したところ、 $\text{KMnO}_4$  水溶液の赤紫色はすぐに消えた。 <sup>e)</sup> これは  $\text{MnO}_4^-$  が還元され、Mn の酸化数が +7 から +2 に減少したためである。さらに滴定を続けると、滴下量が 22.0 mL に達したところで、かすかに薄い赤紫色が残り、消えなくなった。この実験により、酸性水溶液中のシュウ酸の濃度を求めることができる。 <sup>f)</sup> なお、シュウ酸の酸化は、電子  $e^-$  を含むイオン反応式では①式のように示される。

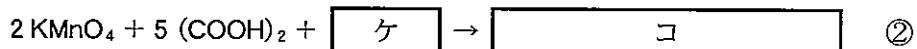


問 7  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  の Cr の酸化数を解答欄 (A) に書け。また、下線部 d) の作用を示す電子  $e^-$  を含むイオン反応式を解答欄 (B) に書け。

問 8 空欄  $\boxed{\text{キ}}$  および  $\boxed{\text{ク}}$  を埋めてイオン反応式①を完成させよ。

問 9 下線部 e) について、シュウ酸の水溶液を温度  $18^\circ\text{C}$  に保ち、同じ滴定実験を行ったところ、赤紫色が消えるまでの時間が遅くなった。これは温度を下げると反応が遅くなるためである。反応が遅くなる主要な理由は 2 つある。1 つ目の理由は、水溶液中の粒子 (分子やイオン) どうしの衝突回数が減少するからである。もう 1 つの理由を 35 字以内で書け。

問10 下線部 e)で起こる反応は②式のように書ける。



空欄  $\boxed{\text{ケ}}$  および  $\boxed{\text{コ}}$  を埋めて化学反応式を完成させよ。その際、イオン式は含めないこと。

問11 下線部 f)について、滴定前のビーカーに入っていた水溶液におけるシュウ酸の濃度は  $\boxed{\text{サ}}$  mol/L である。

空欄  $\boxed{\text{サ}}$  に入る数値を求め、有効数字 2 桁で書け。ただし、水の蒸発は無視できるものとする。また、酸化還元反応以外の反応は生じないものとする。

2 次の文章〔I〕と〔II〕を読み、問1から問10に答えよ。

〔I〕 元素の周期表の17族の元素はハロゲンと呼ばれ、価電子7個をもつ電子配置をとる。ハロゲン元素の単体はいずれも二原子分子<sup>a)</sup>からなり、それぞれ製造方法や性質が異なる。ハロゲン化水素の水溶液のうち、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素は強酸であるが、フッ化水素は水溶液中での  定数が小さいため弱酸である。またフッ化水素の水溶液(フッ化水素酸)はガラスの主成分である二酸化ケイ素<sup>c)</sup>  $\text{SiO}_2$  と反応する性質をもっており、ガラス加工や半導体製造プロセスのエッチング(腐食による加工)に用いられている。

ヨウ素単体は水には溶けにくいがヨウ化カリウム水溶液には  イオンを生じて溶け、褐色のヨウ素ヨウ化カリウム水溶液(ヨウ素溶液)になる。ヨウ素溶液にデンプン水溶液を加えると、ヨウ素がデンプンのらせん構造に取りこまれることで青紫色に呈色する。この呈色反応は  と呼ばれ鋭敏に応答するため、微量のヨウ素またはデンプンの検出に利用される。

問1 文中の空欄  から  に入る最も適切な語句を書け。

問2 下線部a)に関して、以下の(1)から(3)の記述にあてはまるそれぞれの原子を下の(a)から(d)のうちからすべて選び、解答欄の記号を○で囲め。

- (1) 1価の陰イオンになるとKrと同じ電子配置をもつ。
- (2) 最外殻電子がM殻に入っている。
- (3) N殻に18個の電子が入っている。

(a)  ${}_9\text{F}$

(b)  ${}_{17}\text{Cl}$

(c)  ${}_{35}\text{Br}$

(d)  ${}_{53}\text{I}$

問 3 下線部 b) について、以下の問いに答えよ。

(1) ハロゲン単体に関する以下の記述のうち、正しいものをすべて選び、解答欄の記号を○で囲め。

- (a) フッ素はホタル石を濃硫酸とともに加熱すると得られる。
- (b) 塩素は塩化ナトリウム水溶液の電気分解により得られる。
- (c) フッ素および塩素は水素との反応性が高く、低温・暗所でも爆発的に反応する。
- (d) 臭素は水素と低温・暗所および常温ではほとんど反応せず、加熱により反応が進行する。
- (e) 臭素は塩化カリウムと反応して塩素を遊離させる。
- (f) ヨウ素は臭化カリウムと反応して臭素を遊離させる。

(2) フッ素は水と激しく反応し、気体が発生する。この反応を化学反応式で書け。

問 4 下線部 c) に関して、以下の問いに答えよ。

(1) この反応を化学反応式で書け。

(2)  $\text{SiO}_2$  のみから構成されているスライドガラス 10.0 g を、ある濃度のフッ化水素酸 100 mL に浸して常温で反応させた。その後、スライドガラスをビーカーから取り出し、水で十分に洗浄し乾燥させたところ、スライドガラスの重量は 3.99 g に変化していた。この実験で用いたフッ化水素の濃度 [mol/L] の値を有効数字 2 桁で書け。また、導出過程も書け。なお、水溶液中のフッ化水素はすべてスライドガラスと反応したとする。



問 5 ヨウ化カリウムとデンプンを含む水溶液に浸し乾燥させたろ紙をヨウ化カリウムデンプン紙といい、様々な物質の検出に用いられている。次の(a)から(d)の気体のうち、湿らせたヨウ化カリウムデンプン紙を呈色させるものをすべて選び、解答欄の記号を○で囲め。

(a)  $\text{CO}_2$

(b)  $\text{O}_3$

(c)  $\text{Cl}_2$

(d)  $\text{Br}_2$

〔Ⅱ〕 元素の周期表で第 3 族から第 11 族の元素は遷移元素とよばれ、これらの元素の単体や化合物は触媒としてはたらくものが多い。

第 4 周期に属する鉄 Fe は、窒素と水素からアンモニアを合成する反応に触媒作用を示す。工業的なアンモニア合成プロセスでは、反応装置に四酸化三鉄 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が投入され、反応中に水素により還元されて生じた鉄が触媒としてはたらく。

第 5 周期および第 6 周期の第 8 族から第 11 族には希少な元素が多い。その中でも、白金族元素である白金 Pt、、ロジウム Rh は、自動車エンジンから排出される有害物質である窒素酸化物、一酸化炭素、炭化水素を無害化する触媒として利用され、三元触媒とよばれる。

の塩化物および  の塩化物は、エチレンを酸素で酸化してアセトアルデヒドを合成する反応の触媒としてはたらく。フェーリング液にアセトアルデヒドを加え加熱すると  の酸化物が赤色沈殿として生じる。

問 6 遷移元素について、次の (a) から (e) の記述の中で正しいものをすべて選び、解答欄の記号を○で囲め。

- (a) 第 4 周期に属する遷移元素では、原子番号の増加とともに最外殻の N 殻ではなく内側の M 殻に電子が収容されるため、N 殻の電子数は原子番号によらず変わらない。
- (b) 金は展性・延性が銀の次に大きい。
- (c) 酸化マンガン(IV) MnO<sub>2</sub> はアルカリマンガン乾電池の正極活物質として用いられる。
- (d) 同一周期の隣り合う元素どうしは化学的性質が大きく異なることが多い。
- (e) Fe<sup>2+</sup> を含む水溶液にチオシアン酸カリウム水溶液を加えると、血赤色溶液となる。

問 7 文中の空欄 

ア
---

 , 

イ
---

 に入る元素をそれぞれ元素記号で解答欄に書け。

問 8 下線部 a) に関して、以下の問いに答えよ。

(1) 水素により  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が還元されるこの反応を化学反応式で書け。

(2)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  における Fe の酸化数をすべて書け。

問 9 下線部 b) に関連し、白金 Pt とアルミニウム Al はどちらも銀白色の金属であり、見た目での判別が難しい。化学的な性質の違いにより判別することを目的に、白金とアルミニウムを薬品 (1) に浸漬したところ、アルミニウムのみが気体 (2) を発生しながら溶けた。薬品 (1) および気体 (2) として最も適切なものを、以下の記号からそれぞれ 1 つ選択し、解答欄 (1), (2) の記号を ○ で囲め。

(1) (a) 王 水

(b) 濃硝酸

(c) 水酸化ナトリウム水溶液

(d) 塩化ナトリウム水溶液

(2) (a) 水 素

(b) 塩 素

(c) 一酸化窒素

(d) 二酸化窒素

問10  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  のイオンを含む酸性に調整された水溶液がある。この水溶液から金属イオンを分離する実験(1)および(2)を行い、それぞれ(1)で  $\text{Ag}$  を、(2)で  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のみを得た。(1), (2)の実験操作として最も操作が少なく適切な手順を、以下の〔操作〕に示した選択肢(A)から(I)を用いて、〔解答例〕にならい、解答欄(1)および(2)に左から順にそれぞれ記号を書け。必ずしも解答欄の空欄をすべて埋める必要はなく、同じ選択肢を複数回使用してもよい。また、選択肢(A)から(G)の操作に示した「水溶液」は、いずれの操作も行っていない水溶液や、ろ液、反応後の水溶液のいずれかを示す。

〔操作〕

- (A) 水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を過剰量加える。
- (B) 水溶液にアンモニア水を過剰量加える。
- (C) 水溶液に希塩酸を過剰量加える。
- (D) 水溶液に少量の硫酸を加える。
- (E) 水溶液に硫化水素を通じる。
- (F) 水溶液を煮沸する。
- (G) 水溶液をろ過し、沈殿物とろ液に分ける。
- (H) ろ液から分離した沈殿物に十分に光を当てる。
- (I) ろ液から分離した沈殿物を空气中で十分に加熱する。

〔解答例〕

A
---

 → 

B
---

 → 

C
---

 → 

D
---

 → 

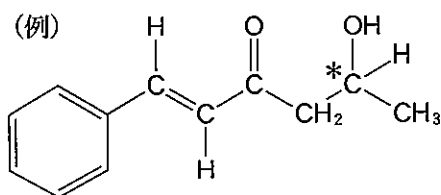
E
---

 → 

F
---

3 炭素、水素、酸素原子のみからなる分子量 300 以下の化合物 A がある。

実験 1 から実験 12 に関する記述を読み、問 1 から問 12 に答えよ。なお、これらの実験ではシス-トランス異性体を区別するが、特に指定のない限り鏡像異性体を区別しない。構造式や不斉炭素原子の表示(\*)を求められた場合は、次の例にならって書け。実験の過程で生じる気体は、理想気体としてふるまうものとする。



実験 1 化合物 A 105 mg を完全に燃焼させたところ、二酸化炭素 242 mg と水 63 mg のみが生じた。

実験 2 化合物 A を水酸化ナトリウム水溶液で完全に加水分解した後、酸性になるまで希塩酸を加えたところ、化合物 B, C, D が得られた。化合物 C は炭酸水素ナトリウムと反応して気体を生じたが、化合物 B, D は炭酸水素ナトリウムと反応しなかった。一方で化合物 B, D は金属ナトリウムと反応して、気体を生じた。化合物 B は不斉炭素原子をもっていたが、化合物 C, D は不斉炭素原子をもっていなかった。

実験 3 化合物 B に白金やニッケルを触媒として水素を作用させると、1 分子の化合物 B に対して 2 分子の水素が付加した化合物 E が得られた。化合物 E の分子式は  $C_4H_{10}O$  であった。また、化合物 E は 金属ナトリウムと  
反応して気体を発生した。  
a) b)

実験 4 化合物 E に硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液を加えて酸化すると、分子量が 2.0 減少した化合物 F が得られた。化合物 E は不斉炭素原子をもっていたが、化合物 F は不斉炭素原子をもっていなかった。

- 実験5 化合物 C を加熱すると分子量が 18.0 減少した化合物 G が得られた。
- 実験6 触媒に酸化バナジウム(V)を用いてベンゼンを酸化すると、化合物 G が得られた。また、同じ触媒を用いてナフタレンを酸化すると、同様の反応が進行して化合物 H が得られた。化合物 G と H は部分的に同じ構造をもっていた。
- 実験7 加熱した濃硫酸に 15.0 g の化合物 D を加えると、化合物 D は完全に分解し、 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $1.01 \times 10^5\text{ Pa}$  で 5.60 L の気体状の炭化水素 I と分子量 18.0 の化合物 J に変化した。この実験において、1 分子の化合物 D は 1 分子の炭化水素 I と 1 分子の化合物 J になった。
- 実験8 炭化水素 I を重合すると合成樹脂<sup>c)</sup>が得られた。
- 実験9 化合物 D に硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液を加えて酸化すると化合物 D より分子量が 14.0 増加した化合物 K が得られた。
- 実験10 化合物 K に適切な脱水剤を加えて加熱すると化合物 L が得られた。
- 実験11 化合物 L はアミノ酸 M と反応して化合物 K と N を生じた。この反応において 1 分子ずつの化合物 L とアミノ酸 M から 1 分子ずつの化合物 K と N が生じた。L 型のアミノ酸 M は生体のタンパク質を構成する主要な  $\alpha$ -アミノ酸約 20 種類のうち、ヒトの体内で合成されないか合成されにくいものの 1 つであった。アミノ酸 M の分子量は 165 であった。
- 実験12 アミノ酸 M を成分にもつタンパク質に濃硝酸を加えて加熱すると、黄色の呈色が見られた。さらに冷却後、適切な塩基を用いて塩基性にすると濃黄色(橙黄色)への色調変化が見られた。

- 問 1 化合物 A の分子式を書け。
- 問 2 実験 3 の下線部 a), b) の条件をすべて満たす化合物の構造式をすべて書け。不斉炭素原子が存在する場合には不斉炭素原子に\*印をつけよ。
- 問 3 化合物 B, F の構造式を書け。不斉炭素原子が存在する場合には不斉炭素原子に\*印をつけよ。
- 問 4 化合物 H の名称を書け。
- 問 5 化合物 C の構造式を解答欄 (a) に, 名称を解答欄 (b) に書け。
- 問 6 炭化水素 I の分子量を求め, その数値を整数で解答欄 (a) に, 炭化水素 I の分子式を解答欄 (b) に, それぞれ書け。ただし,  $0^{\circ}\text{C}$ ,  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$  における  $1 \text{ mol}$  の気体の体積は  $22.4 \text{ L}$  とする。
- 問 7 実験 8 の下線部 c) の合成樹脂の名称を, 略称を用いずに書け。
- 問 8 化合物 D の名称を書け。
- 問 9 化合物 L の構造式を書け。
- 問10 実験 11 の下線部 d) のアミノ酸を何とよぶか。最も適切な語句を書け。
- 問11 実験 12 に示したタンパク質の呈色反応を何とよぶか。最も適切な語句を書け。
- 問12 化合物 N の構造式を書け。不斉炭素原子が存在する場合には不斉炭素原子に\*印をつけよ。