

訂正【化学】

問題冊子

12ページ

問11 下線部 (iii) に関する下の記述の [キ] ~ [ケ] に適切な イオン式や語句 を指示に従って記入せよ。



問11 下線部 (iii) に関する下の記述の [キ] ~ [ケ] に適切な 語句や実験操作 を指示に従って記入せよ。



化 学

試験時間；12:30～14:10（100分）

配 点；200点

【注意事項】

1. 試験開始の合図があるまで、この「問題冊子」の中を見てはいけません。
2. 配付物；（1）「問題冊子」1～25ページ
（2）「解答用紙」2枚
3. 「問題冊子」中、表紙裏と5ページ、9ページ、13ページ、21ページは下書き用紙です。計算用紙として使いなさい。
問題冊子の余白等は適宜利用してよいが、どのページも切り離してはいけません。
4. 問題文は、1～4ページ、6～8ページ、10～12ページ、14～20ページ、22～25ページに印刷してあります。
5. 試験開始と同時に配付物を確認し、脱落している場合は申し出なさい。
また、試験中に「問題冊子」の印刷不鮮明、ページの落丁・乱丁および「解答用紙」の汚れ等に気付いた場合は、手を挙げて監督者に知らせなさい。
6. 「解答用紙」について
☆ 「解答用紙（その1）」、「解答用紙（その2）」の氏名欄には各自の氏名を楷書で記入し、受験番号記入欄には各自の4ケタの受験番号（0001, 0002, 0003, …）を記入しなさい。
「解答用紙（その1）」
1 ～ 4 の解答用紙です。
「解答用紙（その2）」
5 ～ 7 の解答用紙です。
7. 試験終了の合図と同時に、裏返しの状態で下から「問題冊子」、「解答用紙（その1）」、「解答用紙（その2）」の順に並べなさい。
8. 試験終了後、「問題冊子」は持ち帰りなさい。

下書き用紙

解答はすべて「解答用紙」の指定された箇所に記入せよ。

必要があれば、次の数値を用いよ。

原子量：H = 1.0, C = 12, N = 14, O = 16, F = 19, Na = 23, S = 32,

Cl = 35.5, K = 39, Ca = 40

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

セルシウス温度目盛りのゼロ点 0°C : 273 K

『余 白』

1

問1 次の(1)～(7)の問いについて、正しいものを1つ選び、記号で答えよ。(14点)

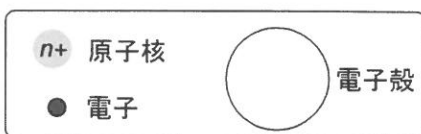
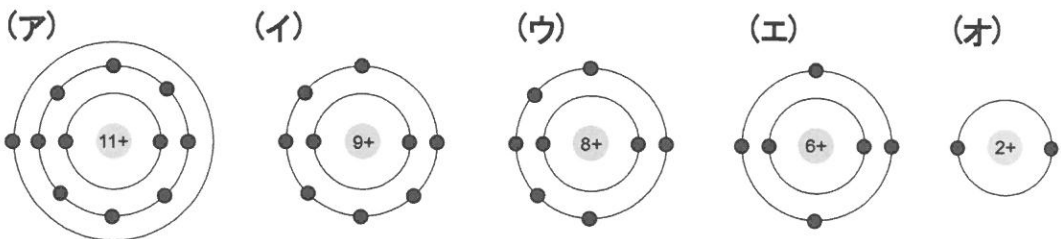
(1) 次の原子のうち、中性子数が陽子数より1つだけ多いものはどれか。

(ア) ^{12}C (イ) ^{18}O (ウ) ^{23}Na (エ) ^{37}Cl (オ) ^{40}Ca

(2) 次の元素のうち、電気陰性度の最も大きいものはどれか。

(ア) Li (イ) B (ウ) C (エ) O (オ) S

(3) 次の電子配置をもつ原子のうち、価電子を最も失いやすいものはどれか。



(4) 実験室での次の操作のうち、発生する気体を下方置換で捕集するのが適切なものはどれか。

- (ア) 塩化アンモニウムに水酸化カルシウムを加えて加熱する。
- (イ) 亜鉛に希硫酸を加える。
- (ウ) 酢酸ナトリウムに水酸化ナトリウムを加えて加熱する。
- (エ) 炭化カルシウムに水を加える。
- (オ) 銅に濃硝酸を加える。

(5) 次のコロイドに関する記述のうち、正しいものはどれか。

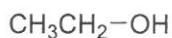
- (ア) 流動性のあるコロイド溶液をゲルという。
- (イ) チンダル現象は、コロイド粒子が光をよく吸収するために起こる現象である。
- (ウ) ブラウン運動は、水中のコロイド粒子が規則正しく運動することである。
- (エ) 親水コロイド表面の水分子が多量の電解質によって奪われることでコロイド粒子が沈殿する現象を透析という。
- (オ) コロイド粒子と反対符号の電荷をもち、価数の大きなイオンは、疎水コロイドを凝析させやすい。

(6) 硝酸カリウムの水に対する溶解度は、60℃で110、20℃で32.0である。60℃における硝酸カリウムの飽和水溶液315gを20℃まで冷却すると析出する硝酸カリウムの結晶の質量[g]はいくらか。最も近い値を選べ。なお、硝酸カリウムの結晶は、水和水（結晶水）を含まないものとする。

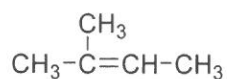
(ア) 36.4 (イ) 88.6 (ウ) 117 (エ) 129 (オ) 165

(7) 次の化合物のうち、金属ナトリウムと反応することで水素を発生し、また、濃硫酸を加えて加熱することで幾何異性体をもつアルケンを生成する化合物はどれか。

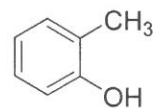
(ア)



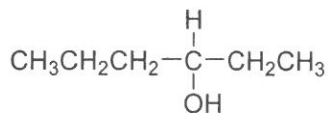
(イ)



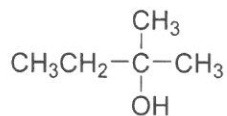
(ウ)



(エ)



(オ)



下書き用紙

2

次の記述を読んで、問い(問2～問7)に答えよ。

(35点)

水分子は、酸素原子と水素原子が互いに価電子を出し合い [ア] 結合で結びついている。酸素の水素化合物である水の沸点は、16族の他の水素化合物の沸点より非常に高い。その理由は、酸素原子と水素原子の電気陰性度の差により極性分子となり、隣り合う水分子間で水素原子をなかだちとした引力による [イ] 結合を生じているからである。また、16族元素の水素化合物である水と17族元素の水素化合物であるフッ化水素の沸点を比較すると、(i) 水の沸点はフッ化水素の沸点よりも高い。

氷は水分子の分子結晶である。結晶中で1個の水分子は [ウ] 個の水分子と [イ] 結合している。すき間の大きな立体構造をとっているため、氷は液体の水より [エ] が小さく、氷は水に浮く。

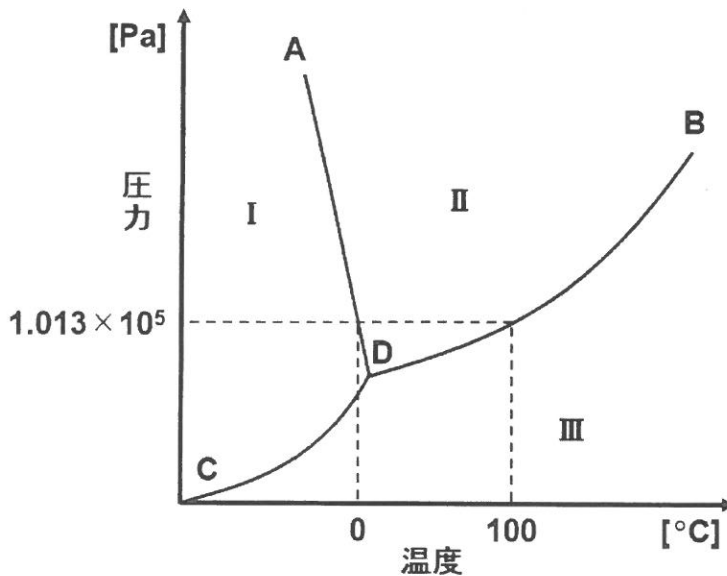


図1: 水の状態図

物質には固体、液体、気体の3つの状態があり、それらは温度、圧力によって決まる。図1は水の状態図である。状態図の3つの境界線AD, BD, CDで分けられた状態I, II, IIIでは、水は固体、液体、気体のうちいずれか1つの状態として存在する。状態Iから境界線ADをこえて状態IIに変化するときの状態変化を [X] といい、この状態変化のときに吸収する熱量を [X] 熱という。

また、状態Ⅰから境界線 **CD** をこえて状態Ⅲに変化するときの状態変化を [Y] といい、この状態変化のときに吸収する熱量を [Y] 熱という。さらに、状態Ⅱから境界線 **BD** をこえて状態Ⅲに変化するときの状態変化を蒸発といい、この状態変化のときに吸収する熱量を蒸発熱という。圧力 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ のもとで、水は 0°C で凝固し、 100°C で沸騰する。3本の境界線の交点 **D** は [オ] とよばれ、固体、液体、気体の 3つの状態が共存する。このような特徴をもつ水を用いて、熱量および凝固点に関する実験を行った。

問2 文中の [ア] ～ [オ] に適切な語句または数字を記入せよ。

問3 文中の [X] と [Y] に適切な語句を記入し、水の [X] 熱と蒸発熱の大きさを答えよ。

問4 下線部 (i) の理由について、45文字以内で説明せよ。

問5 一般的に分子間力が強いほど、沸点や融点は高くなる。下記の物質の組み合わせのうち、分子間力が強い方の物質名を書け。

- (1) 塩素, フッ素
- (2) 塩化水素, フッ素
- (3) エタノール, ジメチルエーテル

問6 20 °C の水 100 g を $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ のもとで 75 kJ の熱量を加えて加熱し、沸騰させた。このとき蒸発する水の質量 [g] はいくらか。有効数字 2 桁で答えよ。ただし、水の比熱を $4.2 \text{ J/(g}\cdot\text{K)}$ 、沸点における水の蒸発熱を 41 kJ/mol とする。また、加えた熱量はすべて水の温度上昇と蒸発に使われ、水は 100 °C まで蒸発しないものとする。

問7 ある不揮発性の非電解質 5.4 g を 100 g の水に溶かした溶液の凝固点を測定すると、質量モル濃度 0.10 mol/kg の塩化ナトリウム水溶液の凝固点と一致した。この非電解質の分子量を、有効数字 2 桁で答えよ。ただし、塩化ナトリウムは水溶液中で完全に電離するものとする。

下書き用紙

3

次の記述を読んで、問い(問8～問12)に答えよ。

(42点)

ヨウ素原子は周期表の17族に属し、価電子の数は[ア]個で、1価の陰イオンになりやすい。ヨウ素はフッ素、塩素、臭素などとともにハロゲンという。ハロゲンの単体はすべて二原子分子である。この単体には[イ]作用があり、その強さは原子番号が小さいものほど強い。ヨウ素の単体は、ヨウ化物イオンが塩素で[イ]されることによって得られる。(i) ヨウ素の結晶は[ウ]結晶であり、ヨウ素分子を1つの粒子として見ると、図1に示す面心立方格子のように直方体の8つの頂点と6つの面の中央にヨウ素分子が位置している。この単位格子中のヨウ素の原子数は[エ]個である。一般に[ウ]結晶は融点が低く、軟らかい性質をもつ。

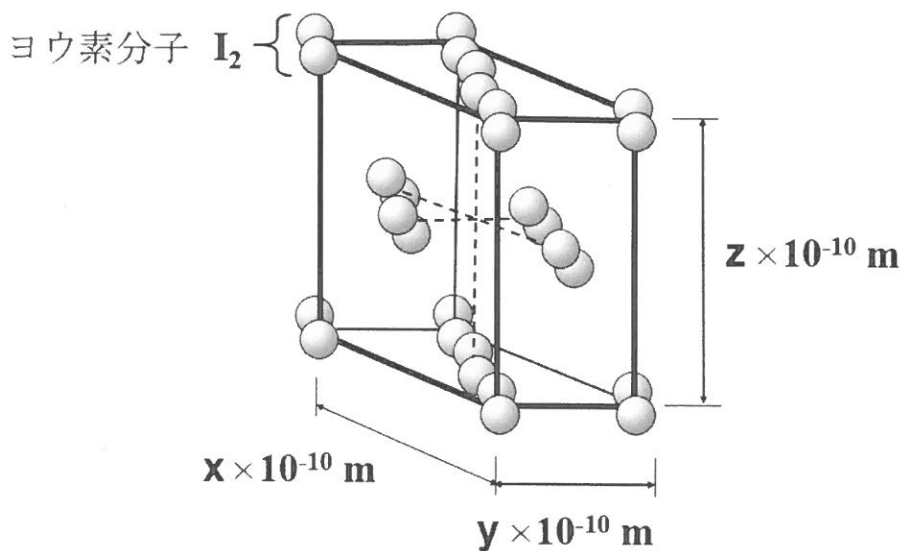


図1: ヨウ素の結晶の構造

ヨウ素は確認反応や滴定に利用される。(ii) エタノールやアセトンにヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて温めると、特有の臭気をもった[a]色の沈殿が生成する。この反応を[オ]反応という。ヨウ素は水にほとんど溶けないが、ヨウ化カリウム水溶液にはよく溶けて[b]色の溶液になる。(iii) このヨウ素ヨウ化カリウム水溶液はデンプン水溶液と反応して[c]色を呈する。ヨウ素を[イ]剤、ヨウ化物イオンを[カ]剤として、中和滴定と同様の操作で酸化

還元滴定を行うことができる。そこで、過酸化水素水の濃度を求めるために、次のような実験を行った。

[実験]

(iv) 希硫酸を加えて酸性にした濃度不明の過酸化水素水 10 mL に、過剰のヨウ化カリウム水溶液を加えた。デンプンを指示薬として用いて、遊離したヨウ素を **0.15 mol/L** のチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定したところ、**28 mL** で終点に達した。ヨウ素はチオ硫酸ナトリウムと次のように反応する。

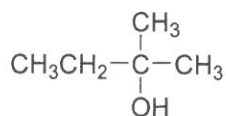


問8 文中の [ア] ~ [カ] に適切な語句または数字を記入し, [a] ~ [c] には適切な色を下から選べ。ただし, 色は重複して用いてもよい。

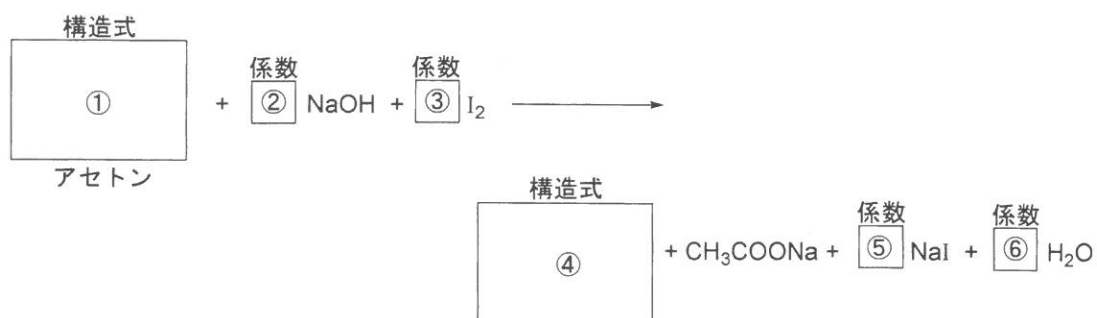
[無, 赤, 黄, 褐, 黒, 青紫]

問9 下線部 (i) について, ヨウ素の原子量を **A** として, ヨウ素の結晶の密度 [g/cm^3] を **A** および図 1 中の **x, y, z** を用いて表せ。

問10 下線部(ii)について、アセトンを用いた反応は次の反応式で表される。
空欄に構造式および係数を記入し、反応式を完成させよ。ただし、構造式を書く場合は、例にならって書け。



構造式の例



問11 下線部(iii)に関する下の記述の〔キ〕～〔ケ〕に適切なイオン式や語句を指示に従って記入せよ。

デンプン水溶液にヨウ素ヨウ化カリウム水溶液を加えると、デンプン分子の〔語句:キ〕構造の内部にヨウ素分子などが取り込まれ着色する。この呈色反応を〔語句:ク〕反応という。着色した水溶液を〔実験操作:ケ〕すると、〔語句:キ〕中にヨウ素分子などが取り込まれなくなるため色が消える。

問12 下線部(iv)について、過酸化水素の濃度〔mol/L〕はいくらか。有効数字2桁で答えよ。

下書き用紙

4

次の記述を読んで、問い(問13~17)に答えよ。(22点)

生薬は、天然に存在する薬として効果を示すものをそのまま、あるいは加熱などの処理をほどこして使用される医薬品の一種である。その多くが植物由来であるが、動物や鉱物由来のものも一部存在する。

例えば、マガキの貝殻を乾燥させて細かく砕いたボレイ(牡蛎)とよばれる生薬や、ほ乳動物等の化石化した骨であるリュウコツ(竜骨)とよばれる生薬は、不眠などに効果があるとして漢方薬で用いられている。それらは、石灰石の主成分である[ア]を主成分とする。これらの生薬を、(i)塩酸と反応させると[イ]、水、および二酸化炭素が生じ、(ii)発生した二酸化炭素を水酸化カルシウム水溶液に通じると、白色沈殿が生じる。これらの反応および炎色反応などによって主成分[ア]の存在を確認する。

また、鉱物由来の生薬としても用いられるセッコウ(石膏)は、主成分が[ウ]の二水和物であり、漢方では解熱等のために他の生薬と配合した形で利用されている。セッコウは、(iii)約140℃に加熱すると、水和水の一部を失い、白色粉末状の半水和物($\frac{1}{2}$ 水和水)である焼きセッコウとなり、医療用ギプスなどにも使用されている。

問13 文中の[ア]~[ウ]に適切な化学式を記入せよ。

問14 下線部(i)について、リュウコツ5.8gにある濃度の塩酸50mLを加えたところ、塩酸とリュウコツ中に含まれている[ア]のみが過不足なく反応し、二酸化炭素2.2gが発生した。このとき、用いた塩酸の濃度[mol/L]はいくらか。有効数字2桁で答えよ。

問15 問14において、リュウコツ中に含まれていた[ア]の質量の割合[%]はいくらか。小数点第1位を四捨五入し、整数値で答えよ。

問16 下線部(ii)の反応溶液に、過剰に二酸化炭素を通じ続けると、やがて白色沈殿は溶解する。この白色沈殿が二酸化炭素と反応して水に溶解する反応の反応式を書け。

問17 下線部(iii)について、[ウ]の二水和物のみから成る純物質のセッコウ9.0gを140℃で加熱したところ、一部が焼きセッコウとなり、全体の質量が90%に減少した。このとき、生成した焼きセッコウの質量[g]はいくらか。有効数字2桁で答えよ。

5

(1) 式で表される気体の反応に関する問い (問18～問21) に答えよ。ただし、 X_2 、 Y_2 、および XY_3 はすべて気体の状態で存在し、理想気体としてふるまうものとする。 (16点)



問18 温度 T [K] で、内容積 V [L] の密閉容器に a mol の X_2 と $3a$ mol の Y_2 を入れたところ、 XY_3 が生成して平衡状態に達した。このとき、容器内のすべての物質のうち、 XY_3 の物質量が 60% を占めていた。平衡状態における XY_3 の物質量 [mol] を、 a を用いて表せ。

問19 問18の平衡状態における容器内の混合気体の全圧 [Pa] を、 T 、 V 、および a を用いて表せ。ただし、気体定数を R [Pa·L/(K·mol)] とする。

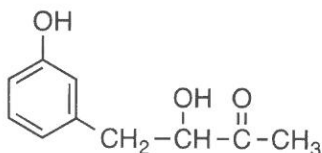
問20 (1) 式の平衡定数 [L^2/mol^2] を、平衡状態における X_2 、 Y_2 、 XY_3 のモル濃度 [mol/L] を用いて表せ。ただし、そのときの X_2 、 Y_2 、 XY_3 のモル濃度 [mol/L] をそれぞれ $[X_2]$ 、 $[Y_2]$ 、 $[XY_3]$ とする。

問21 問18の平衡状態における平衡定数 $[L^2/mol^2]$ を, V および a を用いて表せ。

『余 白』

6

次の記述を読んで、問い（問22～問26）に答えよ。ただし、構造式を書く場合は、例にならって書け。（32点）



構造式の例

1. 化合物 **A** は、分子量が **260** 以下で、ベンゼン環に **2** つの置換基をもつ中性化合物である。
2. 化合物 **A** **1 mol** に水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱した後、塩酸を加えて反応液を酸性にすると、中性化合物 **B** **1 mol** と、酸性化合物 **C** **1 mol** およびベンゼン環をもつ酸性化合物 **D** **1 mol** が生成した。
3. 化合物 **B** は分子量 **100** 以下の不斉炭素原子をもつ化合物であり、元素分析を行ったところ、質量百分率で、炭素 **64.8%**、水素 **13.6%**、酸素 **21.6%** であった。
4. 化合物 **B** に硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液を加えて反応させると中性化合物 **E** が生成した。
5. アセチレンに触媒を用いて水を付加させると不安定なビニルアルコールを経て化合物 **F** が生成した。さらに、化合物 **F** を酸化すると化合物 **C** が得られた。
6. 化合物 **D** を硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液と反応させると、化合物 **G** の生成を経て化合物 **H** が得られた。
7. 化合物 **H** を加熱すると、分子内で脱水がおり、酸無水物である化合物 **I** が生成した。化合物 **I** は、**V₂O₅** を触媒に用いてナフタレンを酸化しても得られる。

問22 化合物 **B** の分子式を書け。

問23 化合物 **B** の構造異性体は **B** を含めていくつあるか。ただし、光学異性体は、互いに異なる化合物として数える。

『余 白』

問24 化合物A, D, EおよびIの構造式を書け。

問25 化合物FおよびHの名称を書け。

問26 化合物C~F, およびHに関する次の記述のうち, 正しいものに○印を, 誤っているものに×印を記入せよ。

- (a) 化合物Dと化合物Eには幾何異性体が存在する。
- (b) 化合物Fは, 触媒を用いてエチレンを酸化することで得られる。
- (c) 炭酸水素ナトリウム水溶液に, 化合物Hを加えると二酸化炭素が発生するが, 化合物Cを加えても二酸化炭素は発生しない。
- (d) 化合物Hは, *o*-キシレンを酸化することで得られる。

下書き用紙

7

次の記述を読んで、問い（問27～問32）に答えよ。ただし、構造式を書く場合は、図1にならって書け。（39点）

デンプンとセルロースはグルコースが脱水縮合した構造をもつ。グルコースは、水溶液中では、環状構造をもつ α -グルコース（図1）と β -グルコース、および (i) 鎖状構造をもつ化合物の平衡状態にある。デンプンには **A** と **B** の2種類の成分があり、**A** は α -グルコースの1位の炭素原子につくヒドロキシ基と4位の炭素原子につくヒドロキシ基がグリコシド結合した直鎖状分子である。また、**B** は比較的分子量が大きく、 α -グルコースが1位と4位でグリコシド結合した直鎖状の構造と、1位と6位でグリコシド結合した枝分かかれ構造をあわせもつ。一方、セルロースは、 β -グルコースが1位と4位でグリコシド結合した直鎖状の構造をしている。(ii) セルロースに無水酢酸を十分に反応させると、すべてのヒドロキシ基が [ア] 化され、トリアセチルセルロースが生成する。生成した [イ] 結合のうち、一部分を穏やかに加水分解すると、ジアセチルセルロースが生成する。これを紡糸すると [ウ] とよばれる半合成繊維が得られる。

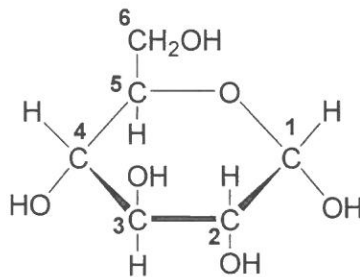


図1: α -グルコースの構造式

問27 化合物 **A** および **B** の名称を書け。

問28 下線部 (i) の鎖状構造をもつ化合物には、還元性を示す官能基が含まれている。その官能基の名称を書け。また、還元性を確認する方法に関する下の記述の空欄に、適切な語句や化学式を指示に従って記入せよ。

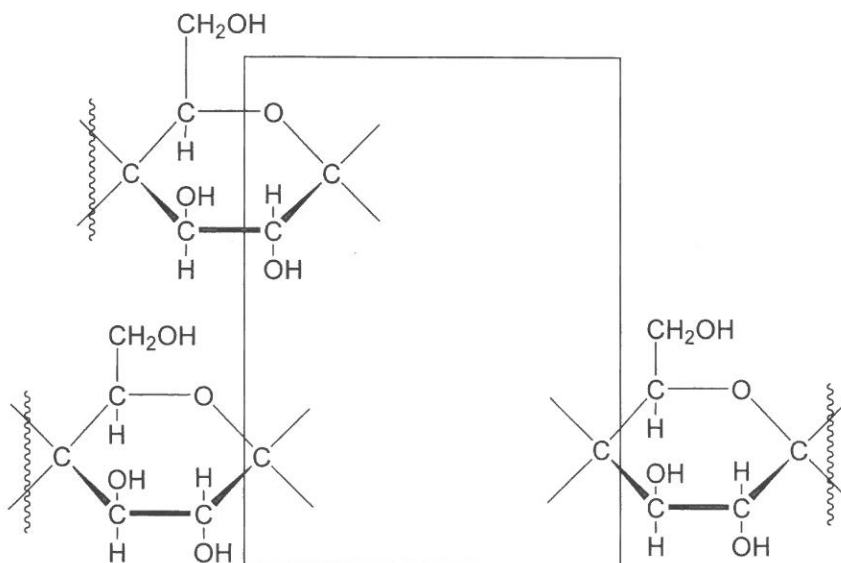
還元性をもつ官能基の確認方法：

グルコースを (①：語句) 液に加えて加熱すると、(②：化学式) の赤色沈殿が生じる。

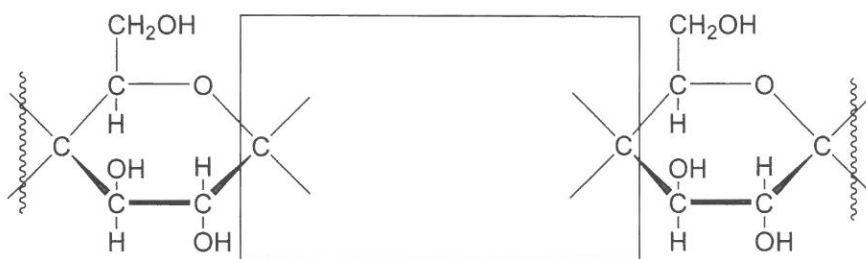
問29 文中の[ア]～[ウ]に適切な語句を記入せよ。

問30 下の図は、化合物**B**の枝分かれ部分およびセルロースの一部分の構造を示したものである。1つのグルコース単位を適切な結合を用いて記入したうえで、構造を完成させよ。

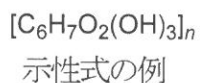
(1) 化合物**B**の枝分かれ部分



(2) セルロースの一部分



問3 1 下線部 (ii) の反応は次の反応式で表される。空欄に示性式および係数を記入し、反応式を完成させよ。ただし、示性式を書く場合は、例にならって書け。なお、重合度を n として表せ。



問3 2 セルロース 40.5 g を無水酢酸と反応させて、すべてトリアセチルセルロースにした。生成したトリアセチルセルロースの質量 $[\text{g}]$ 、およびこのときに必要な無水酢酸の質量 $[\text{g}]$ はそれぞれいくらか。有効数字 2 桁で答えよ。ただし、反応は完全に進行したものとする。

『以 上』