

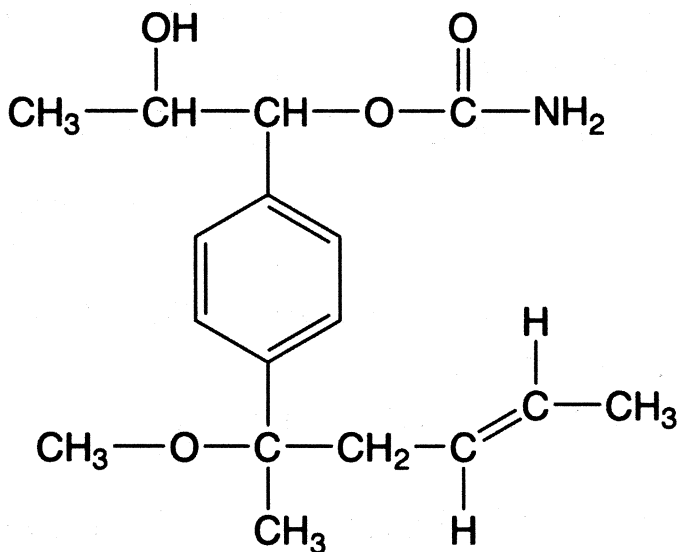
化 学

「解答上の注意」

各問の解答は、解答用紙の指定されたところに記入せよ。

指定のない限り、原子量には $H = 1.00$, $C = 12.0$, $N = 14.0$, $O = 16.0$, $S = 32.0$ を用いよ。

構造式は、指定のない限り、下記の例にならって記せ。

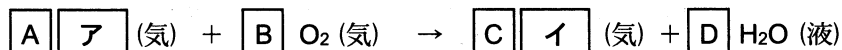


例

第1問

問1 反応にかかわる物質（系）のもつ運動エネルギーや結合エネルギーなどの全エネルギーを内部エネルギーという。内部エネルギーは化学反応に伴う あ の出入りに加えて、体積変化に伴う仕事によっても変化する。一方、エンタルピー変化は一定 い 下での化学反応に伴う あ の出入りに等しく、体積変化による仕事を考慮せずに、あ の出入りだけに注目することができる。燃焼熱 q を持つある物質の燃焼反応を考えた場合、 q は物質 1 mol が完全燃焼したときに発生する熱量を意味する。それに対して、燃焼エンタルピー ΔH はこの発熱を通して系が失うエンタルピー変化を表わすため、 $\Delta H = -q$ の関係となる。

エタンの燃焼エンタルピーは -1561 kJ/mol である。この燃焼反応の化学反応式は以下の式①で表わされる。



$$\Delta H = -1561 \text{ kJ/mol} \cdots \text{①}$$

- (1) あ および い にあてはまる語句として適切なものを、次の語群の中から1つずつ選んで記せ。

体積, エントロピー, 圧力, 温度, 熱

- (2) 空欄 ア , イ に化学式を, A ~ D に整数を入れて, 式①を完成させよ。
- (3) エタンの生成エンタルピーを, 符号に注意して, 有効数字3桁で求めよ。ただし, 黒鉛, 水素の燃焼エンタルピーは, それぞれ -394 kJ/mol , -286 kJ/mol である。
- (4) エタン, 黒鉛, 水素のうち, 1g あたりから取り出せる熱量がもっとも大きいものを選び, 解答欄に丸をつけよ。また, その熱量を有効数字3桁で答えよ。

問2 結晶とは構成する粒子が規則正しく繰り返して配列した固体のことである。

化学結合の種類で分類した4種類の結晶の性質を表1に示した。

表1 結晶の性質*

	ア	イ	ウ	エ
融点	低い	高い	高い～低い	高い
電気伝導性	なし	なし	あり	なし
硬さ	軟らかい もろい	硬いが もろい	さまざま	非常に 硬い

*一般的な特徴をまとめたものであり、それぞれに例外がある。

- (1) ア～エはそれぞれ何という結晶に分類されているか答えよ。
- (2) 次を示す物質の結晶は、それぞれア～エのどれに該当するか、ア～エの記号で答えよ。
- 二酸化ケイ素
ナトリウム

カルシウム
ドライアイス

塩化ナトリウム
- (3) ガラスは主成分が二酸化ケイ素であるが、結晶ではなく、構成粒子の配列が不規則である。このような固体の構造を何というか答えよ。

第2問

問1 食品に含まれる食塩分は、塩化物イオン Cl^- をモール法で定量することで調べることができる。モール法は、塩化銀 AgCl とクロム酸銀 Ag_2CrO_4 の溶解度の差を利用した Cl^- の沈殿滴定法である。 AgCl の溶解度積は $1.8 \times 10^{-10} \text{ (mol/L)}^2$ 、 Ag_2CrO_4 の溶解度積は $3.6 \times 10^{-12} \text{ (mol/L)}^3$ である。

$3.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ の Cl^- と $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ のクロム酸カリウム K_2CrO_4 を含む水溶液に、ビュレットを使って硝酸銀 AgNO_3 水溶液を滴下すると、まず A の AgCl が沈殿し始めた。さらに滴下を続けると、B の Ag_2CrO_4 の沈殿が生じ始めたため、滴定を終了した。このとき、①溶液中の Cl^- の濃度は非常に小さくなっている、滴定の終点とみなすことができる。

- (1) A と B に入る語句として最も適切なものを、次の語群の中から1つずつ選んで記せ。

黄色, 青色, 白色, 赤褐色, 黒色, 紫色

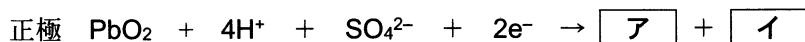
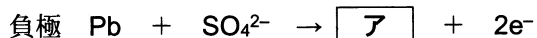
- (2) AgCl の沈殿が形成され始めた時点での銀イオン Ag^+ の濃度 (mol/L) を有効数字2桁で求めよ。なお、滴定前と後での体積変化は無視できるものとする。
- (3) 下線部①において、溶液中に残っている塩化物イオン Cl^- の濃度 (mol/L) を有効数字1桁で求めよ。なお、滴定前と後での体積変化は無視できるものとする。

問2 地殻中で、酸素、ケイ素、アルミニウム、鉄に続いて5番目に多い元素であるカルシウムは、イオン化傾向が大きく、①常温の水と反応して、消石灰を生じる。消石灰は、さまざまな用途で使われる。例えば、塩化アンモニウムと反応させてアンモニアを発生させたり、酸性の河川を中和するための中和剤として使われたりする。消石灰の水溶液は石灰水と呼ばれ、この石灰水に二酸化炭素を通じると、白色沈殿が生じる。さらに、②過剰に通じ続けると白色沈殿は溶解する。この白色沈殿は、石灰石や大理石として天然に多量に存在しており、石灰石が存在する地域では②の反応により鍾乳洞ができることがある。また、この白色沈殿に塩酸を加えると、二酸化炭素と共に③カルシウムを含む化合物が生じる。

- (1) 下線部①の化学反応式を記せ。
- (2) 下線部②の化学反応式を記せ。
- (3) 下線部③で生じたカルシウムを含む化合物の用途として最も適切なものを、次の語群の中から1つ選んで記せ。

研磨剤、 医療用ギブス、 電池、 造影剤、 乾燥剤

問3 二次電池である鉛蓄電池は自動車のバッテリーに使われている。鉛蓄電池は、負極に Pb、正極に PbO₂、電解液に希硫酸を用いており、放電すると、下記の反応が起こる。



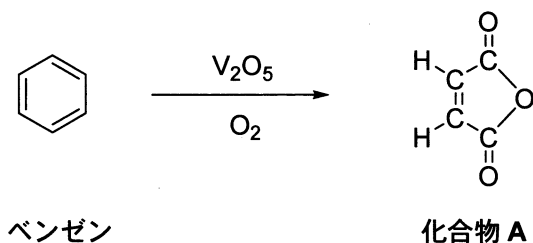
放電を続けると、正極および負極とも水に不溶の白色の $\boxed{\text{ア}}$ で覆われ、また電解液の希硫酸の濃度が小さくなるため、電圧が低下する。

負極および正極をそれぞれ外部の直流電源の $\boxed{\text{A}}$ 極および $\boxed{\text{B}}$ 極に接続して逆向きに電流を流すと、放電のときと逆向きの反応が起こるため、電極と電解液がはじめの状態に戻り、 $\boxed{\text{C}}$ 力が回復する。この操作を $\boxed{\text{D}}$ という。

- (1) $\boxed{\text{ア}}$ と $\boxed{\text{イ}}$ に入る化学式（係数も含む）を記せ。
- (2) 電流 5.00 A で 965 分間放電したとき、正極の質量は何 g 増加するか、有効数字 3 桁で求めよ。ファラデー定数は、 $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ とする。
- (3) $\boxed{\text{A}}$ ～ $\boxed{\text{D}}$ に適切な語句を入れよ。

第3問

次の文章を読み、以下の問1～問4に答えよ。



ベンゼンは通常では酸化されにくいですが、酸化バナジウム(V) V_2O_5 を用いて、高温で酸素と反応させると化合物 **A** が生成する。化合物 **A** を加水分解したところ、化合物 **B** が生じた。化合物 **B** のように、炭素原子間に二重結合をもつ化合物には、二重結合が回転できないことによって生じる立体異性体が存在する。化合物 **B** は、シス形の構造をもつ。一方、その異性体である化合物 **C** はトランス形の構造である。また、①一定量の臭素 Br_2 を溶解した水溶液に十分な量の化合物 **B** を加えると、溶液の色が a から b へと変化した。この色の変化は、臭素が化合物 **B** と反応し消費されたために生じる。

ベンゼンは、酸化反応以外にも様々な反応に利用されている。たとえば、ベンゼンに鉄粉を用いて塩素と反応させると、化合物 **D** が生じる。化合物 **D** を高温高压下で水酸化ナトリウム水溶液と反応させると、化合物 **E** が生じる。一方、ベンゼンに濃硝酸と濃硫酸の混合物を反応させると、化合物 **F** が生じる。化合物 **F** に濃塩酸とスズを反応させることによって得られる生成物に強塩基の水溶液を加えると、弱塩基性の化合物 **G** が遊離する。化合物 **G** は、さらし粉水溶液を加えると赤紫色を呈する。低温下、化合物 **G** に塩酸と亜硝酸ナトリウム $NaNO_2$ を作用させると化合物 **H** を生じる。化合物 **H** に化合物 **E** の水溶液を加えると、橙色の化合物 **I** が生じる。

問1 化合物 **A**, **B**, **C** の名称を記せ。

問2 化合物 **D**, **F**, **G**, **I** の構造をそれぞれ記せ。なお、構造式は「解答上の注意」の例にならって記せ。

問3 下線部①の反応に関する下記の問いに答えよ。

- (1) および に当てはまる語句の正しい組み合わせとして適切なものを1つ選び、ア～オの記号で答えよ。

ア a 赤褐色, b 紫色

イ a 黄色, b 赤色

ウ a 赤褐色, b 無色

エ a 無色, b 赤褐色

オ a 緑色, b 無色

- (2) 臭素 Br_2 と 1-ブテン $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ を反応させたときに生じる化合物 **J** の構造を記せ。不斉炭素原子がある場合は、不斉炭素原子の右上に*印をつけて示せ。立体異性体を区別して記す必要はない。

問4 化合物 **B** と **C** に関する次の文章を読み、 ～ に当てはまる語句の正しい組み合わせとして適切なものを1つ選び、ア～カの記号で答えよ。

アルコールの融点は構造異性体の関係にあるエーテルの融点よりも高いことが知られている。これは、極性の高いヒドロキシ基が分子間で水素結合を形成するためと考えられている。また、幾何異性体の関係にある化合物 **B** と化合物 **C** を比較したとき、化合物 **B** の方が低い融点を示す。これは、化合物 **B** では2つの が で水素結合を形成しているが、化合物 **C** では が で水素結合を形成しているためと考えられている。

ア c ニトロ基, d 分子間, e 分子内

イ c ヒドロキシ基, d 分子間, e 分子内

ウ c カルボキシ基, d 分子間, e 分子内

エ c ニトロ基, d 分子内, e 分子間

オ c ヒドロキシ基, d 分子内, e 分子間

カ c カルボキシ基, d 分子内, e 分子間

第4問

問1 天然ゴムはイソプレンが付加重合して得られるポリイソプレンである。天然ゴムを引っ張ると容易に変形するが、力を取り除くと瞬時に縮んでもとの状態に戻る。このゴムの示す性質を **あ** という。しかし天然ゴムは大気中で次第に劣化し、**あ** を示さなくなる。これはポリイソプレンに含まれる二重結合が大気中のオゾンや酸素で酸化されるためである。天然ゴムに、その質量の5～8%の **い** を加えて加熱すると、鎖状のポリイソプレン分子どうしが **う** され、ゴムの機械的強度が上がり、大気中での耐久性も向上する。このような操作を **え** という。天然ゴムに30～40%の **い** を加えて加熱するとエボナイトという黒色の硬い物質になる。

イソプレンのメチル基を水素原子に置き換えた1,3-ブタジエンを付加重合させると合成ゴムの1種であるブタジエンゴムが得られる。合成ゴムには、組成によって様々な物性を付与することもできる。例えば、アクリロニトリルとブタジエンを **お** させたアクリロニトリル-ブタジエンゴムは、耐油性に優れている。

- (1) **あ** ～ **お** にあてはまる語句として適切なものを、次の語群の中から1つずつ選んで記せ。

ひずみ、 共重合、 変性、 弾性、 酸化
接着性、 酵素、 硬化、 硫黄、 架橋
加硫、 分岐、 開環重合、 縮合重合、 触媒

- (2) アクリロニトリル-ブタジエンゴムは、アクリロニトリルとブタジエンから構成される合成ゴムである。ポリアクリロニトリルとポリブタジエンの構造式をそれぞれ答えよ。ただし構造式において、ポリアクリロニトリルの重合度を m 、ポリブタジエンの重合度を n として記せ。

- (3) 窒素を質量比で22.6%含むアクリロニトリル-ブタジエンゴムを合成した。こ

のアクリロニトリル-ブタジエンゴム分子におけるアクリロニトリルとブタジエンの組成比を整数比で記せ。ただしアクリロニトリルおよびブタジエンの分子量をそれぞれ 53, 54 として計算せよ。

問2 二糖類は、2分子の単糖が脱水縮合し、 結合でつながった構造を有する。マルトースおよびラクトースの水溶液は 性を示すため、アンモニア性硝酸銀水溶液と混合すると銀が析出する。この反応を銀鏡反応という。スクロース水溶液は 性を示さないが、スクロースの加水分解で生じるグルコースとフルクトースの等量混合物は 性を示す。この等量混合物を という。

多糖は、多数の単糖が縮合重合した化合物で大きな分子量をもつ。そのため、多糖は水に溶けにくい。デンプンは米や小麦、いも類に多く含まれる多糖であり、 α -グルコースが縮合重合した構造を有する。^①デンプンは、その構造によって2種類に分けられる。 は α -グルコースが直鎖状につながった分子で分子量が小さい。 は α -グルコースが枝分かれの多い構造でつながっており、分子量が大きい。いずれもヨウ素デンプン反応を示し、 性を示さない。

(1) ～ にあてはまる適切な語句を答えよ。

(2) 下線部①について、デンプンの加水分解の過程で生じる生成物を次の語群の中から3つ選んで記せ。

スクロース, マルトース, セロビオース, デキストリン, グルコース
トレハロース, マンノース, ガラクトース, フルクトース

(3) スクロース 0.855 g を水に溶解して、酵素インベルターゼを加えて完全に加水分解すると、単糖類が得られた。この溶液を煮沸した後、十分量のフェーリング液を加えて加熱すると、何 g の赤色沈殿が得られるか。有効数字3桁で求めよ。ただし、スクロースと酸化銅(Ⅰ)の分子量をそれぞれ 342, 143 とし、1 mol の単糖類から 1 mol の酸化銅(Ⅰ)が生成するものとする。