

化 学

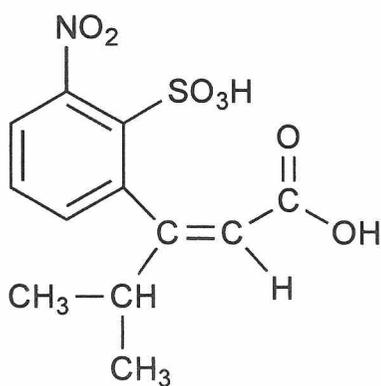
「解答上の注意」

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, Ni = 59.0,

Cu = 64.0, Ag = 108 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。

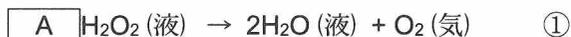


例

第1問

以下の問い（問1～3）に答えよ。

問1 過酸化水素の分解反応は式①で表される。



反応式①の係数 A を整数で記せ。

問2 25°C 、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ における液体の H_2O_2 、液体の H_2O および気体の O_2 の生成エンタルピーはそれぞれ、 -188 kJ/mol 、 -286 kJ/mol 、および 0 kJ/mol である。式①の過酸化水素の分解反応に伴うエンタルピー変化 ΔH [kJ/mol] はいくらか。温度および圧力は 25°C 、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ とする。解答には正負の符号を付し、値は整数で記せ。

問3 水溶液中における過酸化水素の分解反応について調べるため、次のような実験を行った。まず、過酸化水素濃度が 0.10 mol/L の水溶液を調製した。図1に示すように滑らかに動く、質量が無視できるピストンをもつ注射器の内部に少

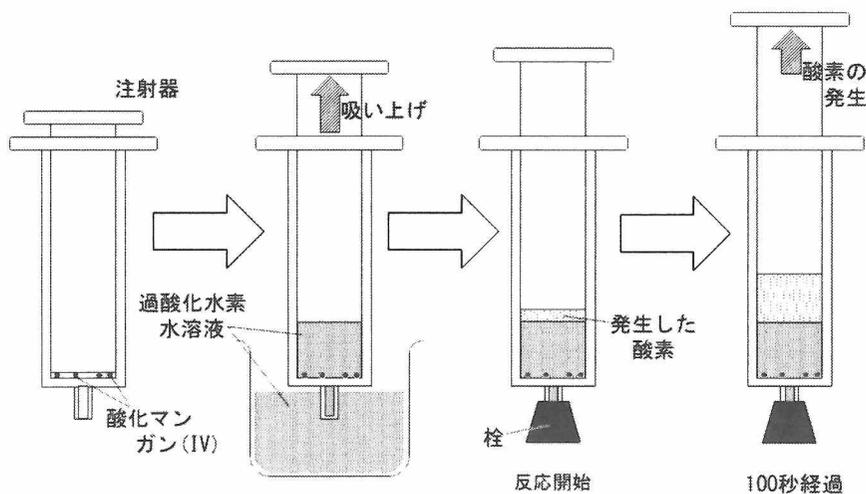


図1 過酸化水素の分解反応実験

量の酸化マンガン(IV)を触媒^{しよくばい}として入れた。このとき注射器内に残存する気体はごく少量であり、過酸化水素の分解反応および発生する酸素の体積変化には影響しないものとする。その注射器で調製した過酸化水素水溶液 0.10 L を素早く吸い上げ、直ちに吐出口を閉じた。この時を反応開始時刻とした。その後、反応時間の経過とともに注射器内の気体の体積が増加し、ピストンが押し上げられていった。注射器内の温度および圧力は 25°C および 1.013×10^5 Pa で一定に保たれているとする。ただし、過酸化水素水溶液の体積は変化しないものとする。過酸化水素の分解反応を不可逆反応として、以下の(1)～(6)に答えよ。

- (1) 反応開始から 100 秒経過した時、注射器の目盛りは 59 mL 増加した。このとき過酸化水素の分解反応による酸素の発生量は何 mol か。有効数字 2 桁で記せ。なお、酸素の水溶液への溶解は無視でき、25°C、 1.013×10^5 Pa における 1 mol の気体の体積は 24.5 L とする。
- (2) 単位時間あたりの過酸化水素濃度 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ の減少量を過酸化水素の分解反応の反応速度 $[\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})]$ とする。反応開始から 100 秒までの過酸化水素の分解反応の平均の反応速度はいくらになるか。有効数字 2 桁で記せ。
- (3) 過酸化水素の分解反応の速度は過酸化水素濃度に比例するとする。過酸化水素の分解反応速度 v $[\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})]$ を過酸化水素濃度 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ $[\text{mol}/\text{L}]$ と反応速度定数 k $[\text{/s}]$ を用いた式で記せ。
- (4) 反応開始から 100 秒までの過酸化水素の分解反応の平均の反応速度から反応速度定数 k $[\text{/s}]$ を有効数字 2 桁で記せ。なお、過酸化水素濃度は、反応開始時と 100 秒後の濃度の平均値とせよ。
- (5) 分解反応が十分進んだとき、注射器の目盛りは反応開始時刻から何 L 増加するか。有効数字 2 桁で記せ。

(6) 反応速度定数を(4)で求めた値より大きくするためにはどうすれば良いか。

正しいものをア～オの中から一つ選び、記号で記せ。

ア 注射器内の圧力を一定に保ったまま、温度を上げる。

イ 注射器内の温度を一定に保ったまま、圧力を上げる。

ウ 過酸化水素濃度を上げる。

エ 吸い上げる過酸化水素水溶液の量を増やす。

オ 可視光を照射する。

第2問

以下の問い（問1・2）に答えよ。

問1 次の文章を読み、以下の（1）～（4）に答えよ。

電解質水溶液に電極を浸し、電池の電気エネルギーを用いて直流の電流を流すと、電極表面で酸化還元反応が起こる。これを、電気分解という。電気分解では、電池の **A** 極につないだ極が陽極、**B** 極につないだ極が陰極となり、陽極で **C** 反応が、陰極で **D** 反応が起こる。電気分解は、銅の精錬^{せいれん}に使用されている。代表的な銅鉱石である黄銅鉱^{おうどうこう}を石灰石やけい砂とともに溶鉱炉に入れて強熱すると硫化銅 (I) が得られる。この硫化銅 (I) を転炉に移し、空気を吹きこみながら加熱すると、純度が約 99% の粗銅が得られる。粗銅には、不純物として銀 Ag やニッケル Ni などが含まれる。粗銅板を陽極、純銅板を陰極、硫酸で酸性にした硫酸銅 (II) CuSO_4 水溶液 1.0 L を電解液にして 0.3 V 程度の低電圧で電気分解すると、陽極では主に **a** の反応が、陰極ではその逆の反応が起こる。粗銅中の不純物は、沈殿またはイオンのまま水溶液中にとどまる。これにより、純度が 99.99% 程度の銅が析出する。このように、電気分解を利用して金属の純度を高める操作を電解精錬という。

(1) **A** ～ **D** に入る語句として最も適当な組み合わせを、次のア～クの中から1つ選び、記号で記せ。

- | | | | | |
|---|-----|-----|------|------|
| ア | A 正 | B 負 | C 酸化 | D 還元 |
| イ | A 陽 | B 陰 | C 酸化 | D 還元 |
| ウ | A 負 | B 正 | C 酸化 | D 還元 |
| エ | A 陰 | B 陽 | C 酸化 | D 還元 |
| オ | A 正 | B 負 | C 還元 | D 酸化 |
| カ | A 陽 | B 陰 | C 還元 | D 酸化 |

キ A 負 B 正 C 還元 D 酸化

ク A 陰 B 陽 C 還元 D 酸化

(2) の反応を，反応式で記せ。

(3) Ag と Ni を含む粗銅板を用いて下線の条件で電気分解をしたところ，粗銅の質量は 3.4 g 減少し，純銅の質量は 3.2 g 増加した。さらに，溶液中の銅 (II) イオン濃度は 0.010 mol/L 減少した。このとき，沈殿した金属の質量は何 g か。有効数字 2 桁で記せ。硫酸銅 (II) 水溶液の体積は変化しないものとする。

(4) 粗銅に含まれる不純物には Ag や Ni 以外に金 Au，鉄 Fe，鉛 Pb，亜鉛 Zn がある。Au，Fe，Pb，Zn の 4 種を含む粗銅板を用いて本文中の下線の条件で電気分解したとき，電極の下に単体あるいは化合物として沈殿する元素はどれか。Au，Fe，Pb，Zn の中からすべて選び，元素記号で記せ。

問2 次の文章を読み、以下の(1)～(5)に答えよ。

元素は、単体の性質によって、非金属元素と金属元素に分類できる。非金属元素であるハロゲン元素の単体は、いずれも二原子分子からなり、他の物質から電子を奪う力が大きいので、酸化力が大きい。ハロゲン元素の単体の酸化力は原子番号の **A** ものほど大きい。また、ハロゲン元素の原子番号の大きいものほど、単体の融点や沸点は **B**。単体の塩素 Cl_2 は、水に少し溶けて塩素水を生じる。塩素水中では、塩素の一部が水と反応して、**a** と **b** を生じる。**a** は酸化作用が強いため、塩素水は、殺菌や漂白に利用される。**b** の水溶液は、水素よりもイオン化傾向が **C** 金属と反応して、金属の塩化物と水素を生じる。

金属元素である鉄やアルミニウムは、ベースメタルとよばれ、私たちの生活を支えている。鉄は、湿った空気中で徐々に酸化され、**D** を含む赤さびを生じる。**D** は、水酸化鉄(III)の沈殿を加熱することでも生じる。アルミニウムは、空気中で表面に両性酸化物である **E** の被膜を生じる。このような酸化被膜は、鉄やアルミニウムを濃硝酸に入れることでも生じ、内部が保護され反応が進まなくなる。このような状態を **F** という。アルミニウムの粉末と **D** の混合物は **G** とよばれ、**G** に点火すると、激しく反応して多量の熱を発生し、融解した鉄が得られる。このように、アルミニウムを用いて **D** などの金属酸化物を還元する反応を **G** 反応といい、鉄道のレールの溶接などに用いられる。

(1) **A** ～ **C** に入る語句として最も適当な組み合わせを、次のア～クの中から1つ選び、記号で記せ。

- | | | | | | | |
|---|---|-----|---|----|---|-----|
| ア | A | 小さい | B | 低い | C | 小さい |
| イ | A | 大きい | B | 低い | C | 小さい |
| ウ | A | 小さい | B | 高い | C | 小さい |
| エ | A | 大きい | B | 高い | C | 小さい |

- オ A 小さい B 低い C 大きい
カ A 大きい B 低い C 大きい
キ A 小さい B 高い C 大きい
ク A 大きい B 高い C 大きい

(2) および にあてはまる適切な化学式を記せ。

(3) ハロゲン元素の単体と化合物について、次のア～オの記述のうち、正しくないものをすべて選び、記号で記せ。ない場合は「なし」と記せ。

- ア ハロゲン化水素はいずれも極性分子で、水にほとんど溶けない。
イ 単体の臭素は常温・常圧で赤褐色の液体である。
ウ 単体の塩素は酸化マンガン(IV)に濃塩酸を加えて加熱することで発生する。
エ フッ化水素酸は強酸で、ガラスを溶かす性質がある。
オ 単体のヨウ素は昇華性のある黒紫色の液体である。

(4) および にあてはまる適切な化学式を記せ。また、 および に入る適切な語句を記せ。

(5) 次のア～オの記述のうち、典型元素にあてはまらず、遷移元素にだけあてはまるものをすべて選び、記号で記せ。ない場合は「なし」と記せ。

- ア 周期表の同族元素はその化学的性質が似ている。
イ すべて金属元素である。
ウ イオンや化合物は無色である。
エ 周期表の同一周期では族番号が大きいほど最外殻電子が多い。
オ 周期表上、横に並んだ元素同士の性質が似ている場合が多い。

第3問

次の文章を読み、以下の問い（問1～5）に答えよ。

フェノールはベンゼンの水素原子の1つが **a** 基で置換された化合物であり、工業的には **b** 法という方法で合成されている。**b** 法では、まず、ベンゼンを触媒の存在下でプロペンと反応させ、化合物Aを得る。次に、化合物Aを酸素で酸化することにより生じる化合物Bを硫酸で分解すると、フェノールと化合物Cが生成する。化合物Cは水と任意の割合で混じり合う液体で、有機化合物もよく溶かすため、有機溶媒として利用されるほか、除光液などにも用いられている。また、他のフェノールの合成方法としては、ベンゼンを濃硫酸と反応させることで生じる化合物Dを水酸化ナトリウム水溶液で中和した後に、固体の水酸化ナトリウムを加えて融解させることで得られる化合物Eに希塩酸を加える方法などがある。

フェノールは、医薬品、合成樹脂、農薬、染料などの原料として利用されており、フェノールから合成可能な医薬品として、医薬品Xや医薬品Yがある。これらは解熱鎮痛剤として用いられる。図2にフェノールから医薬品Xおよび医薬品Yへの反応経路を示す。フェノールを水酸化ナトリウムで中和すると化合物Eが生じ、

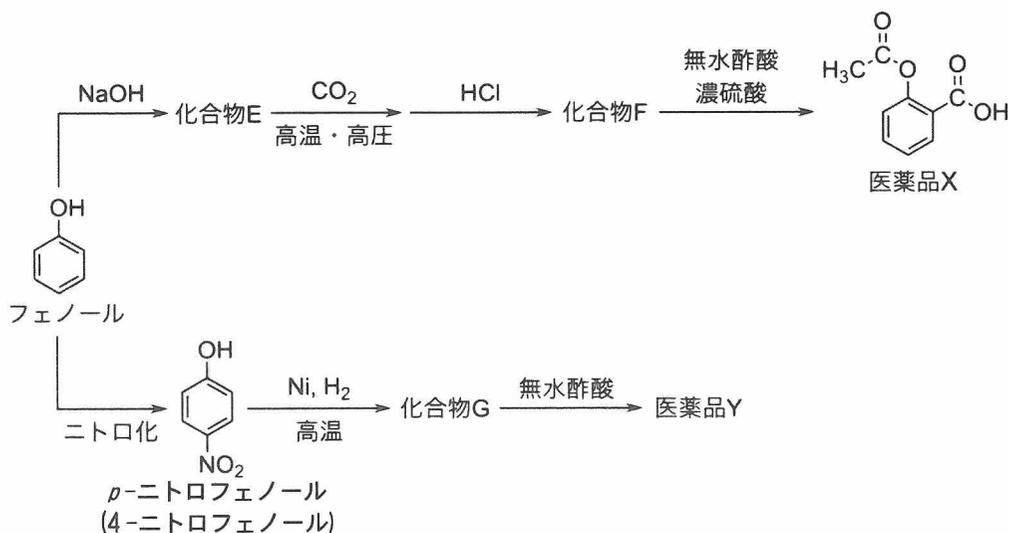


図2 フェノールから医薬品XおよびYへの反応経路

化合物 E に高温・高圧下で二酸化炭素を反応させ、希塩酸で処理すると化合物 F が生じる。化合物 F に無水酢酸と濃硫酸を加えて反応させると医薬品 X が生成する。また、フェノールのニトロ化により得られる *p*-ニトロフェノール (4-ニトロフェノール) を高温でニッケルと水素を用いて還元すると化合物 G が生じる。化合物 G に無水酢酸を加えて反応させると医薬品 Y が生成する。

問 1 および にあてはまる語句を記せ。

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

問 3 化合物 C には、環状構造をもたない異性体がいくつ考えられるか。化合物 C を除く異性体の数を記せ。ただし、平衡関係にある不安定な化合物や立体異性体が存在する場合は、それぞれを別の異性体として扱うものとする。

問 4 化合物 E から化合物 F を得る際に、未反応の化合物 E からフェノールが生じた。化合物 F とフェノールを、分液ろうとを使用して分離するための有機溶媒と水溶液の組み合わせとして最も適当なものを、次のア～ケの中から 1 つ選び、記号で記せ。

ア メタノール／水酸化ナトリウム水溶液

イ メタノール／炭酸水素ナトリウム水溶液

ウ メタノール／希塩酸

エ ジエチルエーテル／水酸化ナトリウム水溶液

オ ジエチルエーテル／炭酸水素ナトリウム水溶液

カ ジエチルエーテル／希塩酸

キ アセトン／水酸化ナトリウム水溶液

ク アセトン／炭酸水素ナトリウム水溶液

ケ アセトン／希塩酸

問5 医薬品 Y は、炭素、水素、窒素、酸素のみからなる分子量 200 以下の化合物である。それを元素分析したところ、成分元素の質量百分率は炭素 63.56%、水素 6.00%、窒素 9.27%、酸素 21.17%であった。また、医薬品 Y にさらし粉水溶液を加えたが呈色しなかった。以下の (1) ~ (2) に答えよ。

(1) 医薬品 Y の分子式を記せ。

(2) 医薬品 Y の構造式を記せ。なお、構造式は「解答上の注意」の例にならって記せ。

第4問

以下の問い（問1・2）に答えよ。

問1 次の文章を読み、以下の（1）～（7）に答えよ。

合成高分子化合物は、合成繊維や合成樹脂（プラスチック）製品に加工されて我々の日常生活に活用されている。合成高分子化合物は、熱に対する性質によって熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂の二種類に分類される。

熱硬化性樹脂の代表的な例として、フェノールや尿素と **A** との **ア** によって得られるフェノール樹脂や尿素樹脂が知られている。ポリエチレンは熱可塑性樹脂の例である。ポリエチレンはエチレンの **イ** によって合成される。合成の反応条件を変えるとやわらかくて透明な **B** や硬くて不透明な **C** を作り分けることができる。

エチレンに置換基を導入したモノマーを重合させると、種々の特徴をもつポリマーが合成される。たとえば、**D** ポリスチレンは **E** スチレンの **イ** によって得られ、透明なプラスチックのケースや食品のトレーに利用される。また、スチレンと *p*-ジビニルベンゼンを **ウ** させた樹脂に官能基を導入して機能性高分子化合物を構築することもできる。官能基として $-\text{SO}_3\text{H}$ を導入したスチレンと *p*-ジビニルベンゼンの **ウ** 体を筒状のガラス管（カラム）につめて、このカラムに塩化ナトリウムの水溶液を流すと、流出する溶液は **F** を示す。これは、**G** 塩化ナトリウム水溶液中の Na^+ と $-\text{SO}_3\text{H}$ から供給されるイオンとが入れ替わった結果である。一方、スチレンと *p*-ジビニルベンゼンの **ウ** 体に官能基として $-\text{N}^+\text{R}_3\text{OH}^-$ （R はアルキル基を表す）を導入した樹脂をカラムにつめて、塩化ナトリウムの水溶液を通すと、流出する溶液は **H** を示す。さらに、 $-\text{SO}_3\text{H}$ をもつ樹脂のカラムと $-\text{N}^+\text{R}_3\text{OH}^-$ をもつ樹脂のカラムを連結し、塩化ナトリウム水溶液を流すと純水が得られる。**I** 得られた純水をビーカーに入れて 25°C に保たれた実験室の実験台にしばらく放置した後に、その pH を測定すると弱酸性を示す。

- (1) にあてはまる化合物の名称を記せ。
- (2) ~ にあてはまる重合反応の種類を記せ。
- (3) および にあてはまるポリエチレンの種類を表す名称を記せ。
- (4) 下線部 D および E の化合物の構造式を、「解答上の注意」の例にならって記せ。必要な場合には重合度を n として記せ。
- (5) および にあてはまる最も適切な語句を下の語群から選んで記せ。

語群： 中性，塩基性，酸性

- (6) 下線部 G の作用を示す樹脂の名称を記せ。
- (7) 下線部 I に関して、25°C に保たれた実験室の実験台に放置した純水が弱酸性を示した理由として考えられることを、句読点を含めて 20 字以内で記せ。

問2 次の文章を読み、以下の(1)～(3)に答えよ。

植物は光のエネルギーを利用して、二酸化炭素と水からグルコースやデンプンを合成する。水溶液中においてグルコースは、図3に示すA～Cの三種類の異性体の平衡状態で存在する。化学反応性に関しては、グルコースはaフェーリング液の還元や銀鏡反応を示すことが特徴的である。

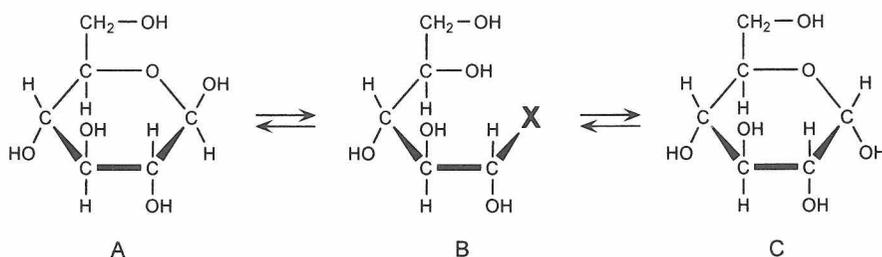


図3 水溶液中におけるグルコースの構造

デンプンやセルロースなどの天然高分子化合物は、多数のグルコース分子がグリコシド結合によって結合して形成されている。これらの天然高分子化合物はいずれも分子式がアで表される。デンプンはbアミラーゼによって加水分解され、二糖のマルトースが生成する。マルトースの分子式はイで表わされる。

- (1) グルコースが下線部aの反応性を示すのは、平衡式中のBの構造式の中に存在する官能基Xが重要な働きを担っている。官能基Xの名称を記せ。さらに、解答欄の構造式の空欄に官能基Xの構造を加え、Bの構造式を完成させよ。
- (2) アおよびイにあてはまる分子式を記せ。必要な場合には重合度をnとして記せ。
- (3) 下線部bに関して、重合度3000のデンプン48.6gを完全にマルトースへ加水分解するために必要な水の質量[g]を有効数字2桁で記せ。