

化学 問題 I

問 1 次の文章を読んで、設問(1)~(3)に答えよ。

下記に周期表の一部が示されている。ただし、△印には何らかの元素記号が入る。

族 周期	1	2	13	14	15	16	17	18
1	H							He
2	Li	Be	B	△	△	△	F	Ne
3	△	Mg	Al	Si	△	△	△	△
4	K	△	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr

設問(1)：上記の周期表中の元素 X のうちで、同じ元素からなる二原子分子 X_2 として存在するのはどれか。それらすべての元素記号を書け。ただし、△印の元素も含めよ。

設問(2)：設問(1)にあげた二原子分子 X_2 のうち、同素体を持つ元素の同素体の化学式を書け。

設問(3)：次の文中の空欄 a ~ f に適切な語句を入れよ。ただし、同じ記号の空欄内には同じ語句が入る。

水素化合物の融点と沸点は分子間力が強くなればなるほど高くなる。一般に、極性のない分子では、分子の質量が大きいほど分子間力も強くなる。しかし、第 2 周期 15 ~ 17 族の元素の水素化合物の沸点は、第 2 周期 14 族や、第 3、第 4 周期 14 ~ 17 族の元素の水素化合物の沸点より高くなっている。これは a とよばれる分子間力のためである。a をつくっている 3 つの原子はほぼ直線上にある。

は な引力によるもので、フッ化水素では の高いフッ素原子が の電荷を帯びている。
 の差が非常に大きい原子の間の結合は とみなされる。
 からなる物質は水に溶けるものが多いが、水に溶けにくい物質もある。これはイオンの大きさの組合せによるところが大きく、例えばマグネシウムの 塩は水によく溶けるが、カルシウムの 塩は水に溶けにくい。

問 2 次の文章を読んで、設問(1)~(4)に答えよ。

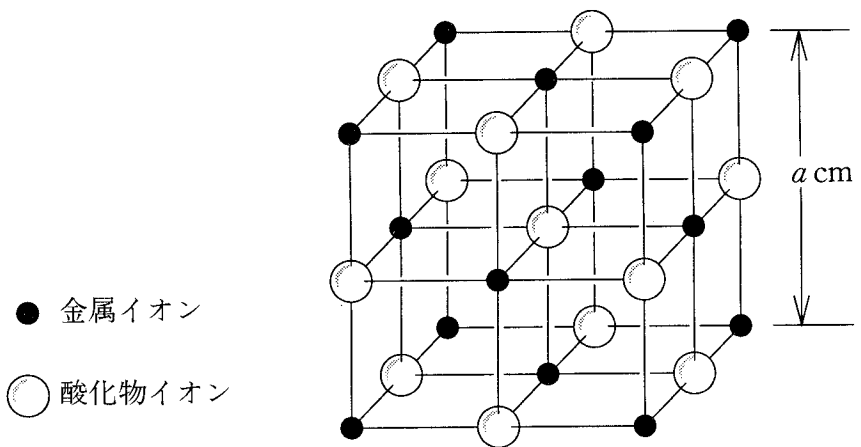
純粋なある金属 1.000 g を、完全に燃焼させて酸化物としたとき、質量は 1.658 g に増加した。また、この反応の際には、25.4 kJ の ア があった。この酸化物の結晶構造を調べたところ、その単位格子は、下の図に示した立方体であった。この構造は、イオン結晶である イ と同じ構造である。図に示された単位格子中には陽イオンが ウ 個と陰イオンが エ 個存在しており、それぞれの配位数は オ と カ であることがわかった。

設問(1)：空欄アとイに適切な化学式または語句を、ウ~カには数値を記入せよ。

設問(2)：この金属酸化物の化学式を示せ。

設問(3)：この酸化物の単位格子の一辺が a cm であるとき、この結晶の密度を、 g/cm^3 の単位で求める計算式を記せ。ただし、アボガドロ定数は N_A とする。

設問(4)：この金属の燃焼熱を有効数字 3 桁で求め、熱化学方程式として表せ。



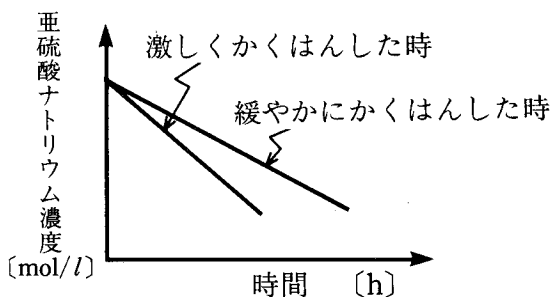
燃焼によって生じた酸化物の構造

化学 問題Ⅱ

次の実験に関する文章を読んで、設問(1)～(5)に答えよ。

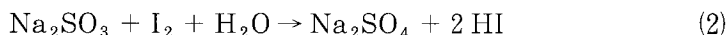
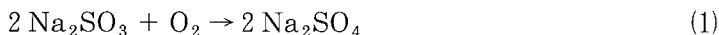
水溶液中の化学反応に酸素が関係する場合、水溶液中への酸素分子の溶解速度を調べることが大切である。ここでは亜硫酸ナトリウムと酸素の反応を利用して、水溶液中への酸素分子の溶解速度を調べてみよう。

酸素は、かくはん条件が一定であれば、水溶液に一定の速度で溶解する。水溶液に溶解した酸素は亜硫酸ナトリウムと迅速に反応するので、亜硫酸ナトリウムの濃度は図Aのように、時間とともに直線的に減少し、この傾きから酸素の溶解速度を見積もることができる。溶解速度はかくはんが激しいほど速い。



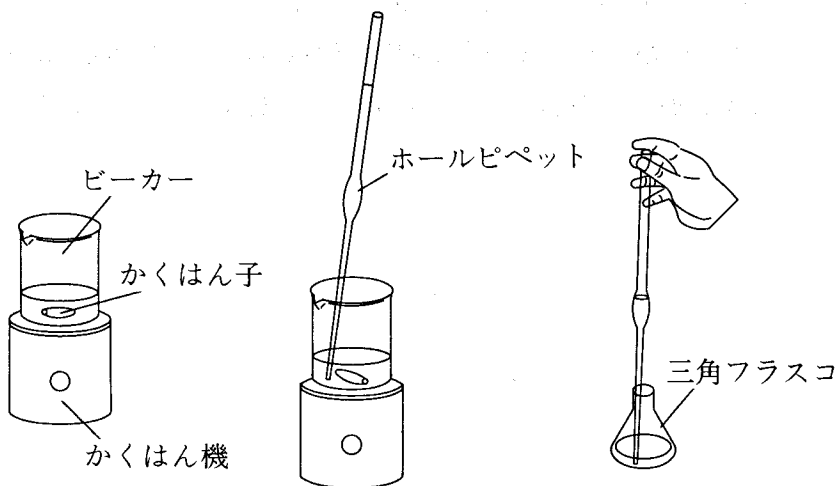
図A

溶解した酸素は、次の式(1)のように亜硫酸ナトリウムと速やかに反応する。また、亜硫酸ナトリウムの濃度は、式(2)のように過剰のヨウ素溶液ですべての亜硫酸ナトリウムを反応させた後、式(3)のように、残っているヨウ素をチオ硫酸ナトリウムで滴定して求めることができる。



以上の原理にもとづいて、次の操作を行った。

- (操作1) 反応器として、かくはん子とかくはん機で溶液をかき混ぜるビーカーを用いた。ビーカーに 0.45 mol/l の亜硫酸ナトリウム溶液 300 ml を入れ、かくはん機で激しくかき混ぜた(図B—1参照)。かき混ぜ始めた時点を時間0とした。
- (操作2) そのまま1時間かくはんを続けた後、ホールピペットを使って 5.0 ml を正確にとった(図B—2参照)。
- (操作3) 直ちに $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ のヨウ素溶液 50 ml を入れた三角フラスコに、このホールピペットをいれ、ピペットの先端を液中に入れて、ゆっくりと加えた(図B—3参照)。^(a)
- (操作4) すべて加えたら、軽くふり混ぜ、 $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ のチオ硫酸ナトリウム溶液を使って未反応のヨウ素を滴定した。^(b)



図B—1

図B—2

図B—3

設問(1): 式(1)の反応で硫黄原子の酸化数は から に変化した。
空欄に適切な酸化数を入れよ。

設問(2): 下線部(a)の操作をする理由を50字以内で述べよ。

設問(3): 下線部(b)の滴定の終点を見やすくするため何を加えるべきか。それを加えて滴定した時の終点前後の色の变化と合わせて50字以内で説明せよ。

設問(4) : 時間 0 で亜硫酸ナトリウムが酸素と全く反応していないとみなして、滴定に必要なチオ硫酸ナトリウム溶液の体積(ml)を求めたい。下記のウ～オの空欄に適切な数字を記せ。

酸素と全く反応していないとき、ビーカー中の亜硫酸ナトリウム濃度は 0.45 mol/l である。亜硫酸ナトリウム 1 mol はヨウ素 mol と反応するので、亜硫酸ナトリウム溶液 5.0 ml を三角フラスコ中のヨウ素溶液 50 ml に加えた時、三角フラスコ中に残存するヨウ素は mol である。ヨウ素 1 mol はチオ硫酸ナトリウム 2 mol と反応するので、そのヨウ素とちょうど反応するチオ硫酸ナトリウム溶液の滴定量は ml となる。

設問(5) : (操作 4) の結果、滴定量は、設問(4) の結果と比べて 2.0 ml 多かった。このかくはん条件での酸素の溶解速度、すなわち、1 時間の間にビーカー中の水溶液に溶解した酸素分子の量(mol/h)を、有効数字 2 桁で答えよ。

化学 問題Ⅲ

次の設問(1)および(2)に答えよ。ただし、 0°C から 100°C の間では水 1.00 g を 1°C 温めるのに必要な熱量は 4.20 J であり、加えられた熱量は、すべて水あるいは氷の加熱に使われるとする。

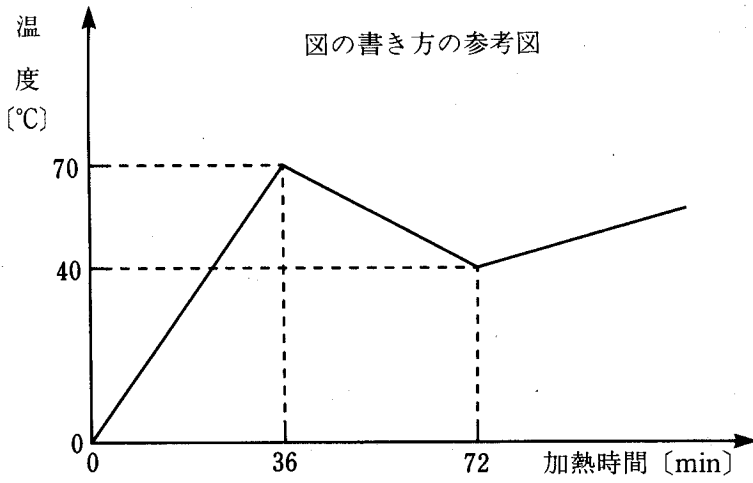
設問(1)：次の文中の空欄ア～エに入るべき数字を有効数字3桁で記入せよ。ただし、同じ記号の空欄には同じ数字が入る。

ヤカンに入った 25°C の 1.00 kg の水に、毎分 21.0 kJ の熱を加えて、完全に蒸発させるのに2時間かかった。これから氷の中の水分子間の結合のエネルギーと、水の蒸発熱を計算してみる。

2時間間に、ヤカンの中の 1.00 kg の水に加えられた熱量は $\times 10^3\text{ kJ}$ であり、したがって 1.00 g の水を 25°C から水蒸気にするのに必要な熱量は kJ となる。また 0°C において 1.00 g の氷を水に融解するのに 336 J の熱量が必要であり、さらにそれを 0°C から 25°C まで温めるのに J 必要である。したがって氷 1 mol 当たりの水分子間の結合エネルギーは kJ となる。

また水 1.00 g を 25°C から 100°C にし、さらに水蒸気にするのに要する熱量は上に述べたように kJ であるから、 100°C において 1.00 g の水の蒸発に必要な熱量は kJ となる。

設問(2)：上の設問(1)で得られた各熱量をもとに、 -10°C の 1.00 kg の氷を、上記のように毎分 21.0 kJ で温めて、完全に蒸発するまでの温度変化のようすの概略図を解答欄に示せ。右図を参考にして、縦軸を温度、横軸を時間(分の単位)とせよ。ただし、氷 1.00 g を 1°C 温めるのに必要な熱量は、水 1.00 g を 1°C 温めるのに必要な熱量の半分であるとする。



問題 III

(1)

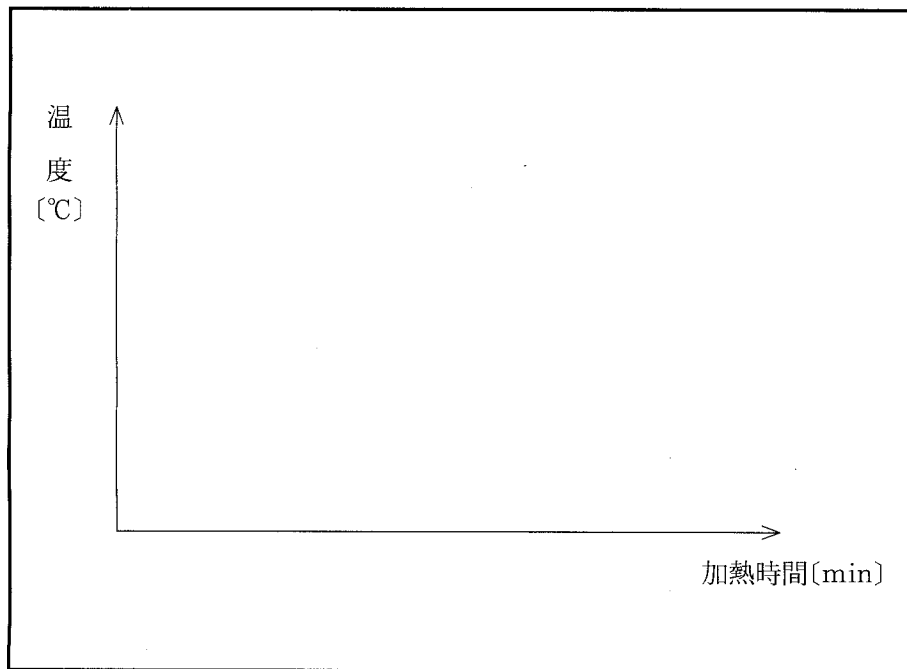
ア

イ

ウ

エ

(2)

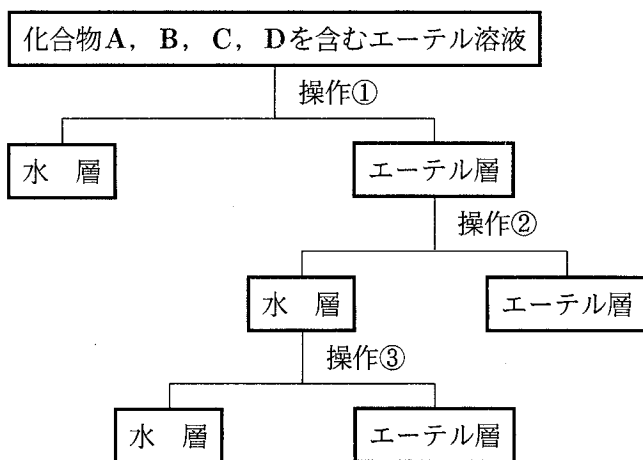


化学 問題IV

次の文章を読んで、設問(1)～(5)に答えよ。

4種類の芳香族化合物A、B、C、Dを含むエーテル溶液がある。下図は、各化合物を分離する目的で行なった操作の系統図である。また、図中の操作①～③は、次の操作(a)～(d)のうちのいずれかである。

- (a) 十分な量の希水酸化ナトリウム水溶液を加える。
- (b) 十分な量の飽和塩化ナトリウム水溶液を加える。
- (c) 十分な量の希塩酸を加える。
- (d) 二酸化炭素を十分に通した後、エーテルを加える。



設問(1)：操作①により分離された水層には、Aの塩が含まれている。Aは、ニトロベンゼンをスズと塩酸を用いて還元することにより得られる化合物である。Aと無水酢酸との反応の反応式を記せ。

設問(2)：化合物Bはナフタレンであり、操作②により分離されたエーテル層に含まれている。Bを濃硫酸とともに熱すると、分子式 $C_{10}H_8O_3S$ で示される2種類の異性体が生成する。この2種類の異性体の構造式を記せ。

設問(3) : 操作②により分離された水層には、化合物CおよびDの塩が含まれている。

この水層に操作③を行うことにより、Cの塩を含む水層およびDを含むエーテル層が得られる。CおよびDは、いずれも塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えると紫～赤紫色を呈する。Cに該当する化合物を(ア)～(カ)の中から選び、記号を記せ。

- | | | |
|------------|-----------|------------|
| (ア) テレフタル酸 | (イ) サリチル酸 | (ウ) o-キシレン |
| (エ) 安息香酸 | (オ) フェノール | (カ) スチレン |

設問(4) : 以下の文章の空欄1および2に化合物名を、また空欄3に適切な語句を記入せよ。

化合物Dは主にクメン法で製造され、これは同時に の製造法としても重要である。また、Dおよび を原料として、酸性またはアルカリ性で 重合することにより、熱硬化性樹脂が製造されており、一般に電気部品、機械部品などに利用されている。

設問(5) : 操作②に相当する操作を前述の操作(a)～(d)の中から選び、記号を記せ。

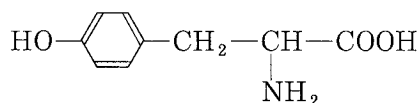
化学 問題V

問 1 次の文章を読み、空欄 1～8 に入るべき語句を下の(ア)～(チ)より選び、記号を記せ。

4つのビーカーに入ったA, B, C, Dの4種類の水溶液がある。これらは、卵白水溶液(注1), 0.002 mol/l グリシン水溶液, 0.002 mol/l グルコース水溶液, 0.002 mol/l チロシン水溶液(注2)のいずれかである。各溶液を3 ml ずつ4本の試験管にとり、それぞれに を0.1 ml 加えて加熱したところ、B以外は に発色した。B以外の3種類の溶液を新たに3 ml ずつ3本の試験管にとり、 を1 ml 加えたところCのみが沈殿を生じた。続いて3本の試験管を加熱したところ、AとCは を呈した。以上の結果からA, B, C, Dはそれぞれ , , , であると判定した。

(注1) 卵白に15倍の蒸留水を加えてかきまぜ、少量の食塩を加えて透明にした後、ろ過して不溶物を除いたものを卵白水溶液として用いた。

(注2) チロシンの示性式は下記の通りである。



- | | |
|---------------------------|--------------------------|
| (ア) 6 mol/l 水酸化ナトリウム水溶液 | (イ) 1 mol/l アンモニア水 |
| (ウ) 0.05 mol/l 酢酸鉛(Ⅱ)水溶液 | (エ) 0.05 mol/l 硫酸銅(Ⅱ)水溶液 |
| (オ) 0.05 mol/l 硫酸ナトリウム水溶液 | (カ) 0.05 mol/l ニンヒドリン水溶液 |
| (キ) 濃硝酸 | (ク) フェーリング液 |
| (ケ) 卵白水溶液 | (コ) グリシン水溶液 |
| (カ) グルコース水溶液 | (シ) チロシン水溶液 |
| (ス) 白色 | (セ) 黄色 |
| | (ノ) 赤色 |
| | (ト) 紫色 |
| (チ) 黒色 | |

問 2 分子式 $C_5H_{12}O$ の化合物 **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G**, **H** がある。これら **A**~**H** の化合物について記述した(a)~(e)の文を読み, 設問(1)~(3)に答えよ。

- (a) **A**~**H** はいずれも金属ナトリウムと反応して水素を発生する。
- (b) **A**~**H** で不斉炭素をもつ化合物は**E**, **G**, **H** だけである。**E**, **G**, **H** を二クロム酸カリウムの硫酸酸性溶液でおだやかに酸化すると中性の化合物 **I**, **J**, **K** がそれぞれ得られる。**I** と **J** は不斉炭素をもたないが, **K** は不斉炭素をもつ。
- (c) **A** を二クロム酸カリウムの硫酸酸性溶液で酸化するとケトンが得られるが, **B** はこの条件で酸化されない。
- (d) **A** と **E** をそれぞれ濃硫酸で脱水した生成物には, どちらにもアルケン **L** が含まれる。この反応条件で **D** からアルケンは得られない。
- (e) **A** と **F** をそれぞれ濃硫酸で脱水して得られるアルケンに水素を付加すると, 同一の生成物 **M** が得られる。同様の操作で **C** と **G** から同一の生成物 **N** が得られる。

設問(1): **A**~**D** および **F** の構造式を記せ。

設問(2): **I**, **J**, **K** のうちで銀鏡反応を起こす化合物を選び, 記号で記せ。

設問(3): **L** には 2 種類の幾何異性体が存在する。その両者の構造式を相違が明確にわかるように記せ。