

## 化 学

1

解答

問 1. イ 問 2. イ 問 3. エ 問 4. ウ 問 5. カ  
問 6. オ 問 7. ア 問 8. ア 問 9. ウ

解説

### 《小問 9 問》

**問 1.** ア. 誤文。ベリリウム Be の原子番号は 4 であり，4 個の電子をもつ。これらの電子は K 殻に 2 個，L 殻に 2 個となるように収容されている。

ウ. 誤文。フッ化物イオン  $F^-$  の電子配置は K 殻に 2 個，L 殻に 8 個であり，ネオン Ne と同一である。

エ. 誤文。ナトリウムイオン  $Na^+$  はネオン型，塩化物イオン  $Cl^-$  はアルゴン型の電子配置をとる。

オ. 誤文。窒素 N の電子配置は K 殻に 2 個，L 殻に 5 個であり，L 殻の 5 個の電子が価電子となる。

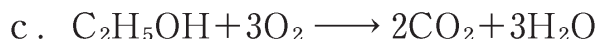
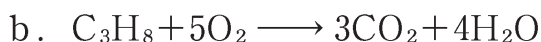
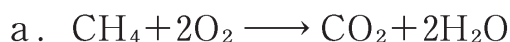
カ. 誤文。アルゴンの場合，最外殻電子数は 8 であるが価電子数は 0 である。基本的に他の原子との結合を作らない貴ガスでは，価電子数を 0 と定めている。

**問 2.** すべての元素のうち，電気陰性度の最も大きいものはフッ素 F であり，酸素 O はこれに次ぐ 2 番目である。硫黄 S は非金属であり陰性の元素であるが，酸素よりは電気陰性度が小さい。一方，リチウム Li は金属元素であり陽イオンになりやすい元素であるから，電気陰性度は小さい。

**問 3.** 溶液の調製や希釈には，調製したい溶液の体積に応じた大きさのメスフラスコを用いる。メスフラスコは加熱するとガラスが膨張し容積が変わってしまうので，加熱による乾燥は厳禁である。したがって，自然乾燥した状態，または純水で濡れている状態のまま用いる。カのように希釈前

の NaCl 水溶液で内壁を洗った状態で用いてしまうと、濃度が必要な溶液よりも濃くなってしまう。

**問 4.** それぞれの物質の完全燃焼の反応式は以下の通り。



したがって、物質 1 mol の燃焼に必要な酸素の物質量は a が 2 mol, b が 5 mol, c が 3 mol, d が 2 mol となる。

**問 5.** ルシャトリエの原理より、C を追加すると C を減少する向き、すなわち左向きに平衡が移動する。平衡定数は温度のみに依存しており、本問では温度を「一定に保ったまま」とあるので、平衡定数は変化しない。

**問 6.** オ. 誤文。正コロイドは電気泳動で陰極側に移動する。

**問 7.** ア. 正解。希硫酸は水素 H よりもイオン化傾向の小さな白金とは反応しない。

イ. 不適。希硫酸は水素 H よりもイオン化傾向が大きな金属であるニッケルと反応して水素  $\text{H}_2$  を発生する。



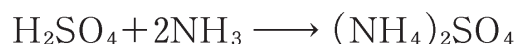
ウ. 不適。希硫酸は強酸として弱酸の塩である硫化鉄(Ⅱ)と反応し、弱酸である硫化水素が遊離する。



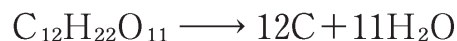
エ. 不適。熱濃硫酸は酸化力が強く、希硫酸や塩酸などと反応しない銅と以下のように反応して銅を溶解する。



オ. 不適。濃硫酸は酸としてアンモニアとは中和反応を起こす。



カ. 不適。濃硫酸には脱水作用があり、スクロース  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  に作用させると以下のように水を引き抜いて炭化させる。この反応では濃硫酸は触媒としてはたらいっている。



**問 8.** a. 正しい。アルカン  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  は、常温常圧において炭素数  $n \leq 4$  で気体、 $5 \leq n \leq 17$  で液体、 $18 \leq n$  で固体となる。

問9.  $\alpha$ -アミノ酸の側鎖以外の部分の分子量は74である。トリペプチドは3分子のアミノ酸が2つのペプチド結合で結合している。ペプチド結合1つにつき水1分子が脱離していることに注意して分子量を計算すると

$$(74+1)+(74+15)+(74+47)-18\times 2=249$$

また、ビウレット反応は水酸化ナトリウム水溶液と硫酸銅(Ⅱ)水溶液によって赤紫～青紫に呈色する反応で、3分子以上のペプチド鎖を検出できる。

2

解答

(A)問1. エ 問2. (1)―ウ (2)―エ 問3. ア

(B)問4. オ 問5. ア 問6. カ

解説

### 《電池、気体の諸法則》

(A)問1. ア. 誤文。電池の正極には酸化剤があり、電子は正極に流入する。また、負極には還元剤があり、負極から電子は流出する。

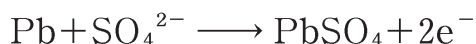
イ. 誤文。電池を放電するときには、化学エネルギーが電気エネルギーに変換される。

ウ. 誤文。充電できる電池は二次電池と呼ばれる。一次電池は充電できない使い切りの電池のことを指す。

オ. 誤文。放電するとき、電池内部では陽イオンが正極に向かって移動する。

問2. (1) 正極の  $\text{PbO}_2$  中の Pb の酸化数は +4, 負極の Pb の酸化数は 0 である。反応後はいずれの電極でも Pb の酸化数 +2 の硫酸鉛(Ⅳ)  $\text{PbSO}_4$  が生成する。放電によって正極活物質(酸化剤)は電子を得るため酸化数は減少し、負極活物質は電子を失うため酸化数が増加している。

(2) 鉛蓄電池の負極の反応は以下の式で表され、生じた  $\text{PbSO}_4$  は電極上に付着するように析出するため負極の質量は増加する。



電子が 0.20 mol 流れるとき、0.10 mol の Pb (式量 207) が 0.10 mol の  $\text{PbSO}_4$  (式量 303) へと変化するから、その質量変化は

$$(303-207)\times 0.10=9.6[\text{g}]$$

問3. 表中の元素をイオン化傾向の大きい順に並べると、 $\text{Li}>\text{Zn}>\text{Ni}>\text{Sn}>\text{Ag}$  となる。イオン化傾向の差が最も大きくなるのは、Li と Ag

の組み合わせである。

(B)問 4. シャルルの法則より、圧力一定のもとでは理想気体の絶対温度と体積は比例の関係にあるから、温度を  $27^{\circ}\text{C}$  から  $-33^{\circ}\text{C}$  に変化させると、体積は

$$\frac{-33+273}{27+273} = \frac{240}{300} \text{ 倍}$$

となる。一方、ボイルの法則より、温度一定のもとでは理想気体の圧力と体積は反比例の関係にあるから、圧力を  $\frac{2.5 \times 10^4}{1.0 \times 10^5}$  倍とすると、体積は

$\frac{1.0 \times 10^5}{2.5 \times 10^4}$  倍となる。したがって、本問の温度圧力変化による体積変化は

以下のように計算できる。

$$\frac{240}{300} \times \frac{1.0 \times 10^5}{2.5 \times 10^4} = 3.2 \text{ 倍}$$

問 5. 気体の状態方程式  $PV=nRT$  は、気体の分子量  $M[\text{g/mol}]$  と気体の質量  $w[\text{g}]$  を用いて以下のように変形できる。

$$PV=nRT=\frac{w}{M}RT \iff \frac{w}{V}=\frac{M}{RT}P$$

左辺  $\frac{w}{V}$  は単位体積あたりの気体の質量、すなわち密度  $d$  を表しており、この式から気体の密度  $d$  は圧力  $P$  に比例していることがわかる。したがって、グラフは原点を通る直線であるアとなる。

問 6. 高温で気体分子が高速で動き回っている状態ほど、分子間力による気体の収縮が起こりにくく、理想気体に近い状態となる。また、分子量が小さく、極性の小さな気体ほどファンデルワールス力が小さくなるため、分子間力の影響が小さくなる。

3

解答

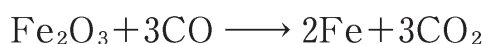
(A)問 1. ア 問 2. カ 問 3. エ

(B)問 4. エ 問 5. (1)―カ (2)―ア (3)―エ

解説

《金属に関する酸化還元反応、金属イオンの沈殿反応》

(A)問 1. それぞれの酸化物に対する一酸化炭素  $\text{CO}$  による還元反応の反応式は以下ようになる。



したがって、1 mol の FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の還元に必要な一酸化炭素の物質量は、1 mol、3 mol、4 mol となる。

**問 2.** a. 鉄(II)イオン Fe<sup>2+</sup> と水酸化物イオン OH<sup>-</sup> によって、緑白色の沈殿が形成される。

b. 鉄(II)イオン Fe<sup>2+</sup> とヘキサシアニド鉄(III)酸イオン [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> によって、濃青色沈殿が形成される。

c. 鉄(III)イオン Fe<sup>3+</sup> にチオシアン酸イオン SCN<sup>-</sup> が配位してできる錯イオンによって、血赤色の溶液となる。

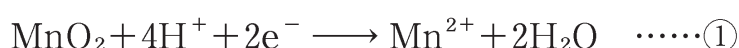
**問 3.** 鉄板と希硫酸の反応は以下の化学反応式で表される。



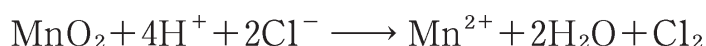
鉄板の質量は  $7.9 \times (1.0 \times 10^{-2})$  [g] であり、0°C、 $1.013 \times 10^5$  Pa における気体の体積は  $22.4 \times 10^3$  mL/mol であることから、発生する水素の体積 [mL] は以下のように計算できる。

$$\frac{7.9 \times (1.0 \times 10^{-2})}{56} \times 22.4 \times 10^3 = 31.6 \div 32 \text{ [mL]}$$

**(B)問 4.** 酸化マンガン(IV)と濃塩酸の反応を表す反応式は、以下のようにそれぞれの半反応式を組み合わせて作ることができる。



① + ② より



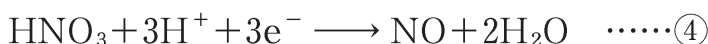
両辺に 2Cl<sup>-</sup> を加えると



したがって、消費される MnO<sub>2</sub> と HCl の物質量は 1 : 4 である。

**問 5.** (1) 濃塩酸と濃硝酸を 3 : 1 の体積比で混合したものを王水と呼び、金を溶解することができる。これは、濃硝酸によって金が酸化されて生じた金イオン Au<sup>3+</sup> が濃塩酸由来の塩化物イオン Cl<sup>-</sup> と錯イオン [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> を形成する反応である。

(2) 希硝酸が酸化剤としてはたらくときには、一酸化窒素 NO が生じる。ちなみに、濃硝酸の場合は二酸化窒素 NO<sub>2</sub> が生じる。銀と希硝酸の反応を表す反応式は、以下のようにそれぞれの半反応式を組み合わせて作ることができる。



③×3+④ より



反応式の係数比より、3 mol の銀 Ag が反応する場合に生じるのは 1 mol の一酸化窒素である。

(3) 水酸化銅(Ⅱ)の青白色沈殿に過剰量のアンモニアを加えると、錯イオンであるテトラアンミン銅(Ⅱ)イオン [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> を形成して溶解し、深青色の溶液となる。

4

解答

(A)問 1. (1)―イ (2)―ウ (3)―ク

(B)問 2. カ 問 3. エ 問 4. (1)―エ (2)―ウ

解説

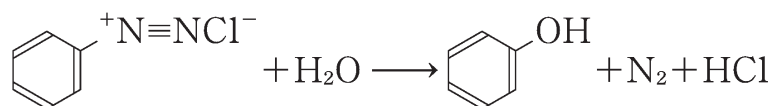
《窒素 N を含む芳香族化合物，サリチル酸とその誘導化合物，有機化合物の分離操作，芳香族炭化水素の構造推定》

(A)問 1. (1) 1 分子のベンゼン C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> から 1 分子のニトロベンゼン C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> が生じる。ベンゼンの分子量 78 に対してニトロベンゼンの分子量 123 であるから、3.12 g のベンゼンの 75% から生成したニトロベンゼンの質量は以下のように計算できる。

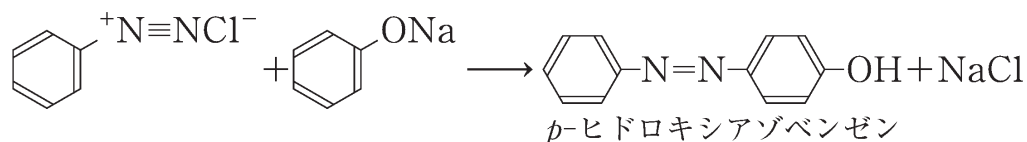
$$3.12 \times 0.75 \times \frac{123}{78} = 3.69 \div 3.7 [\text{g}]$$

(2) ウ. 誤文。アニリンにさらし粉を加えると、赤紫色に呈色する。この反応によってアニリンを検出できる。

(3) 操作Ⅲはジアゾ化と呼ばれる操作であり、塩化ベンゼンジアゾニウムが生成している。塩化ベンゼンジアゾニウムは分解しやすい化合物であるため、反応は氷冷した 5℃ 以下の温度条件で行われる。高温状態での分解の反応では以下の化学式で示されるように、窒素 N<sub>2</sub> が発生する。



操作Vはジアゾカップリング反応と呼ばれ、以下の反応式によって橙赤色のアゾ染料（*p*-ヒドロシアゾベンゼン）が生成する。



(B)問2. a. 誤文。芳香族化合物はベンゼン環を中心とした炭化水素基の疎水性が大きく、水に溶けにくい。基本的にイオン化していない分子状態では水に溶けにくいものと考えておいてよい。

b. 誤文。サリチル酸をアセチルサリチル酸にするには、無水酢酸を作用させる必要がある。

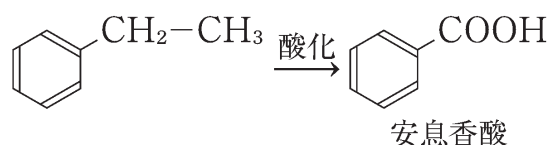
c. 正しい。なお、サリチル酸メチルが消炎鎮痛剤に用いられるのに対して、アセチルサリチル酸は解熱鎮痛剤に用いられる。

d. 正しい。サリチル酸メチルにはフェノール性水酸基があるため、塩化鉄(Ⅲ)水溶液によって赤紫色の呈色を示す。これに対し、アセチルサリチル酸はフェノール性水酸基の部分がアセチル化されているため、塩化鉄(Ⅲ)水溶液による呈色を示さない。

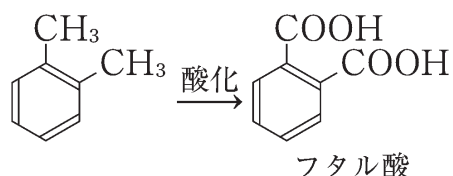
問3. 希塩酸を加えるとアニリンが中和反応を起こしてアニリン塩酸塩となって水層（B層）に除かれ、その後水酸化ナトリウム水溶液を加えると安息香酸が安息香酸ナトリウムとなって水層（D層）に除かれる。C層に残っているのは塩酸、水酸化ナトリウムいずれとも反応しない *o*-キシレンとニトロベンゼンである。

問4. 分子式が  $\text{C}_8\text{H}_{10}$  で表される芳香族炭化水素の候補は、①エチルベンゼン、② *o*-キシレン、③ *m*-キシレン、④ *p*-キシレンの4種類であり、それぞれ過マンガン酸カリウムで酸化すると、側鎖のエチル基やメチル基がすべてカルボキシ基  $-\text{COOH}$  となった化合物が生じる。

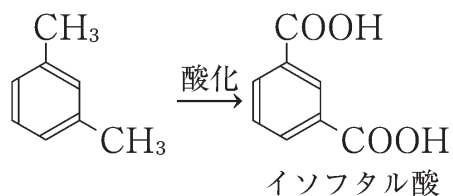
①エチルベンゼン



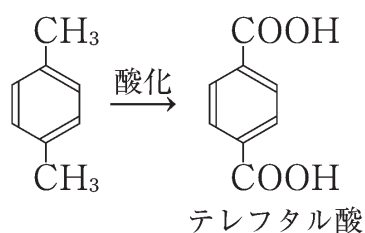
② *o*-キシレン



③ *m*-キシレン



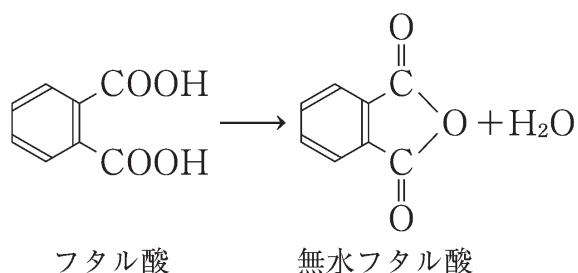
④ *p*-キシレン



(1) **C** は「1 価の芳香族カルボン酸」とあるから、安息香酸であることがわかる。安息香酸の分子量は 122 であるから、安息香酸 0.122 g の中和に必要な 0.20 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液の体積を  $v$  [mL] とおくと

$$0.20 \times \frac{v}{1000} = \frac{0.122}{122} \quad \therefore v = 5.0 \text{ [mL]}$$

(2) **D** は加熱によって分子内脱水を起こしたことから、フタル酸であるとわかる。その反応は以下の式で表され、生成物である **E** は無水フタル酸である。



無水フタル酸は以下のようにナフタレンを酸化バナジウム触媒のもとで酸化しても得られる。

