

化 学

【注意】化学 問題 I～IVに解答するに当たって、必要があれば次の値を用いよ。

原子量：H=1.0, C=12.0, O=16.0

気体定数： $R = 8.31 \times 10^3$ [L·Pa/(K·mol)]

化学 問題 I

次の文章を読み、問1～問9に答えよ。

三酸化硫黄は中心にある硫黄原子に3個の酸素原子がそれぞれ(①)結合してできた分子である。三酸化硫黄は水によく溶け、硫酸となることから(②)酸化物である。一般に、分子中に酸素原子を含む無機化合物の酸を(③)酸といい、(②)酸化物が水と反応すると(③)酸が生じる。

(A), (B), (C), (D), (E)はいずれも(③)酸の塩であり、炭酸ナトリウム、亜硝酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、塩素酸カリウム、クロム酸カリウムのいずれかである。(A)～(E)について次の[i]～[v]が分かっている。

[i] (A), (B), (C)の各々の水溶液に塩化バリウム水溶液を加えると、(A), (B)から白色沈殿が、(C)から黄色沈殿が生じる。(D), (E)の各々の水溶液に塩化バリウム水溶液を加えても、沈殿は生じない。

[ii] [i]で(B), (C)から生じた各々の沈殿に希塩酸を加えると、④(B)から生じた沈殿は⑤気体を発生して溶解し、無色の溶液となり、⑥(C)から生じた沈殿は溶解し、十分に希塩酸を加えると(⑦)色の溶液となる。しかし、[i]で⑧(A)から生じた沈殿に希塩酸を加えても溶解しない。

[iii] (D)の水溶液を加熱すると気体が発生する。

[iv] ⑨(E)と酸化マンガン(IV)を混合し加熱すると気体が発生する。

[v] (B)は工業的に(⑩)と呼ばれる方法で製造され、原料として(⑪), (⑫), アンモニア, 水が用いられる。

問1. (①), (②), (③)に当てはまる適当な語句を記せ。

問2. 下線部④, ⑥, ⑧の沈殿をそれぞれ化学式で記せ。

問3. 下線部⑤の気体を化学式で記せ。

問4. (⑦)に当てはまるものを、次の(ア)～(カ)のうちから選び、記号で記せ。

(ア) 赤紫 (イ) 青 (ウ) 緑 (エ) 黄 (オ) 橙赤 (カ) 無

問5. 下線部⑨の反応について以下の(1), (2)に答えよ。

(1) この反応を化学反応式で表せ。

(2) このとき酸化マンガン(IV)はどのような役割を果たしているか。次の(ア)～(オ)のうちから最も適当なものを選び、記号で記せ。

(ア) 酸化剤 (イ) 還元剤 (ウ) 酸 (エ) 塩基 (オ) 触媒

問6. (⑩)に当てはまる製造法を記せ。

問7. (⑪)および(⑫)に当てはまる適当な物質の名称を記せ。なお、記入順序は問わない。

問8. 複数の酸化数をとる元素では、結合する酸素原子数の違いで複数の種類の(③)酸ができる。塩素では(ア)HClO,

(イ)HClO₂, (ウ)HClO₃, (エ)HClO₄ができる。以下の(1)～(3)に答えよ。

(1) (ア)～(エ)のうちで最も強い酸はどれか、記号で記せ。

(2) その酸の名称を記せ。

(3) その酸の塩素の酸化数を記せ。

問9. (③)酸であるH₃PO₄, H₂SO₄, HClO₄では、中心原子P, S, Clにそれぞれ4個の酸素原子が結合しており、これらの中心原子は周期表で同一周期の元素である。以下の(1), (2)に答えよ。

(1) H₃PO₄, H₂SO₄, HClO₄を酸の強い順に並べたとき、どのような順序になるか。次の(ア)～(カ)のうちから選び、記号で記せ。

(ア) H₃PO₄ > H₂SO₄ > HClO₄ (イ) H₃PO₄ > HClO₄ > H₂SO₄ (ウ) H₂SO₄ > H₃PO₄ > HClO₄

(エ) H₂SO₄ > HClO₄ > H₃PO₄ (オ) HClO₄ > H₃PO₄ > H₂SO₄ (カ) HClO₄ > H₂SO₄ > H₃PO₄

(2) この順序は(③)酸の中心原子の元素のどのような性質を反映しているか。次の(ア)～(オ)のうちから最も適当なものを選び、記号で記せ。

(ア) イオン化エネルギーの小さい順 (イ) 電子親和力の小さい順 (ウ) 原子半径の大きい順

(エ) 電気陰性度の大きい順 (オ) 水素化合物の沸点の高い順

化学 問題 II

次の文章を読み、問1～問7に答えよ。

物質には、固体、液体、気体という3つの状態がある。これを物質の三態という。物質の状態は、構成粒子の集合状態の違いの現れであり、粒子の熱運動の激しさと粒子間に働く引力の強さによってきまり、温度や圧力に応じて状態が変化する。図は、水が種々の温度や圧力においてどのような状態にあるかを表したもので、このような図を状態図という。ただし、状態図の軸の目盛りは均等ではなく、任意の縮尺で描かれている。

3つの状態のうち、2つの状態が平衡状態で存在するとき、温度と圧力の関係は曲線で表される。曲線TA、TB、TC上ではその両側の状態が共存する。点Tで交わる3本の曲線で隔てられた領域I、II、IIIでは、水は固体、液体、気体のいずれかの状態が存在する。図において、例えばIからIIへの状態変化を(①)、その逆のIIからIへの状態変化を(②)、IIからIIIへの状態変化を(③)という。

分子の形や構造が似ている物質についてみれば、一般に分子量の大きい分子ほど沸点が(④)くなる。これは、分子量の増加にともなって、ファンデルワールス力が大きくなるためである。しかし、水の沸点は、同じ16族元素の水素化合物である H_2S 、 H_2Se 、 H_2Te などに比べて異常に(④)くなっている。この性質は水分子間に存在する(⑤)結合から理解することができる。

酸素原子が本来もっている価電子のうち(⑥)とよばれる電子2個は、それぞれ価電子を1個もつ水素原子との間に電子対を形成し、水分子をつくる。水分子の中の酸素原子は、水素原子との結合に関与しない(⑦)とよばれる電子対を(⑧)組もっている。酸素原子は特に(⑨)が大きいため、酸素原子と水素原子の間で共有された電子対は酸素原子の方に偏って存在している。さらに、水分子はその形状から、分子全体として強い極性を示す。こうして、水分子の中のいくらか(⑩)の電荷を帯びた水素原子が、別の水分子の中の酸素原子に静電的な引力で引きつけられる。酸素原子のように(⑨)の大きな原子が水素原子を仲立ちとして生じたこのような結合を(⑤)結合という。

氷は、水分子どうしが互いに(⑤)結合して規則正しく配列してできた正四面体構造の結晶で、すき間の多い構造になっている。氷が(①)すると四面体構造が部分的に壊れ、すき間に入り込む水分子もできるため、かえって密度が増加し、4℃で密度が最大となる。さらに、温度が上がると分子の熱運動の活発化にともなって体積が増加し、密度は小さくなる。なおも温度を上げ続けると、残った(⑤)結合も熱運動で切断され、水は(③)して、ばらばらの分子になる。

問1. (①)～(⑩)に当てはまる適当な語句または数字を記せ。

問2. 図の中の点Tについて、以下の(1)、(2)に答えよ。

(1) 点Tの名称を記せ。

(2) 点Tに関する記述として正しいものを、次の(ア)～(ウ)のうちから1つ選び、記号で記せ。

(ア) 点Tに到達する経路によって、固体または液体または気体となる。

(イ) 固体と液体と気体が共存する状態である。

(ウ) 固体と液体と気体の区別ができない状態である。

問3. 図の中のI、II、IIIの状態の名称を記せ。

問4. 外圧を 1.013×10^5 Paより低くしたとき、図の中の温度 t_1 、 t_2 はそれぞれどのように変化するか。次の(ア)～(ウ)のうちから最も適当なものを選び、記号で記せ。

(ア) 高くなる (イ) 低くなる (ウ) 変化しない

問5. 水が液体として存在するために必要な外圧 P (Pa)の条件として最も適当なものを、次の(ア)～(オ)のうちから選び、記号で記せ。

(ア) $P < 6.078 \times 10^2$ (イ) $P \leq 1.013 \times 10^5$ (ウ) $6.078 \times 10^2 \leq P \leq 1.013 \times 10^5$

(エ) $P \geq 6.078 \times 10^2$ (オ) $P > 1.013 \times 10^5$

問6. 次の分子のうち、極性分子をすべて選び、分子式で記せ。

アンモニア、一酸化窒素、水素、窒素、二酸化炭素、フッ化水素、メタン

問7. 物質の状態変化には熱の出入りが伴う。いま、 1.013×10^5 Paのもとで t_1 ℃の氷(固体) 36.0 gを、すべて t_2 ℃の水蒸気(気体)にした。以下の(1)、(2)に答えよ。ただし、 1.013×10^5 Paのもとで、 t_1 ℃において氷を水にするのに必要な熱エネルギーは6.01 kJ/mol、水の温度を1℃上昇させるのに必要な熱エネルギーは温度によらず 7.54×10^{-2} kJ/mol、 t_2 ℃において水を水蒸気にするのに必要な熱エネルギーは40.7 kJ/molとする。

(1) このとき生じる水蒸気の体積は何Lか。有効数字3桁で答えよ。

(2) このとき何kJの熱エネルギーが必要か。有効数字3桁で答えよ。

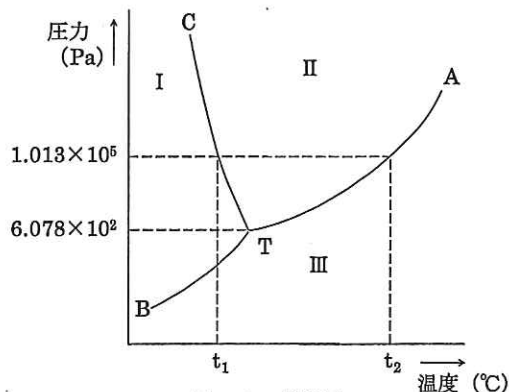


図 水の状態図

化

化学

化学 問題 III

次の文章を読み、問1～問6に答えよ。

化合物④は、炭素、水素および酸素からなるベンゼンの二置換化合物で、分子量は300以下である。16.4 mgの④を酸化銅(II)とともに乾燥酸素によって完全燃焼させ、発生した気体を塩化カルシウム管、次にソーダ石灰管に通したところ、塩化カルシウム管の質量が7.2 mg増加し、ソーダ石灰管の質量は39.6 mg増加した。さらに、④に関連して以下の〔i〕～〔vi〕の事実が明らかになった。

〔i〕 ④の水溶液に塩化鉄(III)水溶液を加えたところ、呈色反応を示した。

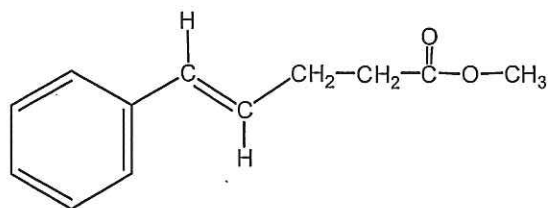
〔ii〕 ④に炭酸水素ナトリウム水溶液を加えたところ、④は気泡を発生しながら溶解した。

〔iii〕 ④にメタノールと少量の濃硫酸を加えて加熱すると、化合物⑤が生じた。

〔iv〕 ある金属を触媒として④に水素を作用させると、ベンゼン環以外の炭素-炭素間の不飽和結合に水素が付加し、化合物⑥が生じた。

〔v〕 ④は加熱しても分子内脱水を起こさなかった。一方、④のシス-トランス異性体である化合物⑦は、直ちに分子内脱水を起こし化合物⑧に変化した。すなわち、⑧の分子中の(①)基と(②)基とが(③)結合をつくることで、新たな環を形成したものが⑧である。

〔vi〕 ある金属を触媒として⑦に水素を作用させると、ベンゼン環以外の炭素-炭素間の不飽和結合に水素が付加し、化合物⑨が生じた。続いて⑨を酸で加水分解すると⑩が生じた。



構造式の記入例

問1. 塩化カルシウム管内で吸収される物質(a)、ソーダ石灰管内で吸収される物質(b)の化学式をそれぞれ記せ。

問2. ④の分子式を記せ。

問3. (①)～(③)に当てはまる最も適当な名称を記せ。なお、(①)、(②)の記入順序は問わない。

問4. ④におけるベンゼン環上の2つの置換基の位置は、オルト位、メタ位、パラ位のうちどれか。

問5. ④、⑥、⑦の構造式を書け。なお、シス-トランス異性体が存在する場合は、それらが区別できるように記入例にならって記せ。

問6. 〔iii〕の反応において、④ 3.28 gから⑤ 1.78 gが得られたとする。このときの⑤の収率は何%か。小数第1位を四捨五入し、整数で答えよ。ただし、収率とは、反応が完全に進行した時に得られる生成物の質量(理論収量)に対し、実際に得られた生成物の質量(収量)の割合をいい、以下の式で表される。

$$\text{収率} = \frac{\text{収量}}{\text{理論収量}} \times 100 (\%)$$

化学問題 IV

次の文章を読み、問1～問4に答えよ。

糖類は、主に炭素、水素および酸素からなる天然有機化合物であり、(①)とも呼ばれる。生体内では、植物中のデンプンや動物組織中の(②)のような多糖がエネルギー源として貯蔵されている。他に植物中では細胞壁の多糖成分として(③)が存在し、植物体の30～50%を占めている。これらは多数のグルコースが脱水縮合した重合体であり、一般式(④)と表される。ただし、デンプンは α -グルコースからなり、(③)は β -グルコースを構造単位としている。単糖であるグルコースは水溶液中で α -グルコース、 β -グルコースの環状構造および鎖式構造が平衡状態にある混合物になる。フェーリング液にグルコース水溶液を加え加熱すると赤色沈殿が生じる。この反応はグルコースの鎖式構造中に(⑤)基が存在し、(⑥)性を示すためである。

α -グルコースをA、 β -グルコースをB、鎖式構造をSとしたときの平衡状態を下図に示す。Sの濃度はAやBの濃度に比べ、きわめてわずかである。A \rightarrow S、S \rightarrow A、S \rightarrow B、B \rightarrow Sの反応速度をそれぞれ v_1 、 v_2 、 v_3 、 v_4 とする。

1.80 gのAをすばやく純水に溶かし、100 mLの水溶液とした。この溶液のAの割合を温度一定の下で、溶解後30分ごとに測定し、その結果を表に示した。平衡状態(時間 $\rightarrow\infty$)での水溶液中のAの割合は37.5%であった。

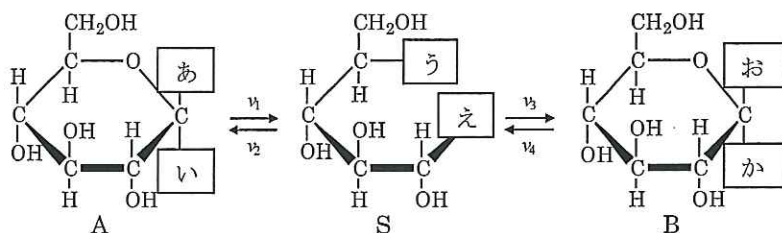


図 水溶液中でのグルコースの構造

表 水溶液中のAの割合の変化

時間(分)	0	30	60	90	...	∞
Aの割合(%)	100	89.1	80.1	72.7	...	37.5

問1. (①)～(⑥)に当てはまる適当な語句または化学式を記せ。

問2. 図中の「あ～か」に当てはまる原子あるいは原子団を記せ。

問3. 下線部の反応について、以下の(1)～(3)に答えよ。ただし、加えたグルコース水溶液は平衡状態にあるとする。

(1) 赤色沈殿は何か。化学式で記せ。

(2) この反応が起こっている時、 v_1 と v_2 、 v_3 と v_4 の間にはどのような関係があるか。次の(ア)～(ケ)のうちから正しいものを選び、記号で記せ。

(ア) $v_1 = v_2$, $v_3 = v_4$ (イ) $v_1 = v_2$, $v_3 > v_4$ (ウ) $v_1 = v_2$, $v_3 < v_4$ (エ) $v_1 > v_2$, $v_3 = v_4$ (オ) $v_1 > v_2$, $v_3 > v_4$

(カ) $v_1 > v_2$, $v_3 < v_4$ (キ) $v_1 < v_2$, $v_3 = v_4$ (ク) $v_1 < v_2$, $v_3 > v_4$ (ケ) $v_1 < v_2$, $v_3 < v_4$

(3) グルコースと同様に(⑥)性を示す分子を次の(ア)～(オ)のうちからすべて選び、記号で記せ。

(ア) マルトース (イ) スクロース (ウ) フルクトース (エ) 無水酢酸 (オ) セロビオース

問4. 表のグルコース水溶液について、以下の(1)～(3)に答えよ。

(1) 反応物Aと生成物Bに比べSの濃度が無視できるとした場合、AとBの間の平衡定数 K を小数第2位まで求めよ。

(2) 溶解後90分に0.90 gのBを加え、溶解させた。このときの v_1 と v_2 、 v_3 と v_4 の間には、どのような関係があるか。次の(ア)～(ケ)のうちから正しいものを選び、記号で記せ。

(ア) $v_1 = v_2$, $v_3 = v_4$ (イ) $v_1 = v_2$, $v_3 > v_4$ (ウ) $v_1 = v_2$, $v_3 < v_4$ (エ) $v_1 > v_2$, $v_3 = v_4$ (オ) $v_1 > v_2$, $v_3 > v_4$

(カ) $v_1 > v_2$, $v_3 < v_4$ (キ) $v_1 < v_2$, $v_3 = v_4$ (ク) $v_1 < v_2$, $v_3 > v_4$ (ケ) $v_1 < v_2$, $v_3 < v_4$

(3) β -グルコースを特異的に酸化する酵素とその働きを助ける物質(補酵素)を、平衡状態にあるグルコース水溶液に添加した。このときの v_1 と v_2 、 v_3 と v_4 の間には、どのような関係があるか。次の(ア)～(ケ)のうちから正しいものを選び、記号で記せ。

(ア) $v_1 = v_2$, $v_3 = v_4$ (イ) $v_1 = v_2$, $v_3 > v_4$ (ウ) $v_1 = v_2$, $v_3 < v_4$ (エ) $v_1 > v_2$, $v_3 = v_4$ (オ) $v_1 > v_2$, $v_3 > v_4$

(カ) $v_1 > v_2$, $v_3 < v_4$ (キ) $v_1 < v_2$, $v_3 = v_4$ (ク) $v_1 < v_2$, $v_3 > v_4$ (ケ) $v_1 < v_2$, $v_3 < v_4$