

化 学

〔注意事項〕

1. 問題冊子が 1 冊、解答用冊子が 1 組配られていることを確認しなさい。
2. 監督者の指示があるまで、問題冊子と解答用冊子を開いてはいけません。
3. 問題冊子は 9 ページからなっています。また、解答用冊子は解答用紙 4 枚、下書き用紙は 4 枚からなっています。監督者から解答開始の合図があつたら、問題冊子、解答用紙、下書き用紙を確認し、落丁・乱丁および印刷の不鮮明な箇所などがあれば、手をあげて監督者に知らせなさい。
4. 解答用紙には、受験番号を記入する欄がそれぞれ 2 箇所ずつあります。監督者の指示に従って、すべての解答用紙(合計 4 枚)の受験番号欄(合計 8 箇所)に受験番号を必ず記入しなさい。
5. 問題冊子の白紙と余白は、適宜下書きや計算などに使用してよい。
6. 問題冊子の 1 ページ目に「解答に必要な注意事項」が書いてあります。それをよく読んでから、解答しなさい。
7. 解答は、必ず別紙「解答用紙」の指定された場所(問題番号や設問の番号・記号などが対応する解答欄の中)に記入しなさい。なお、指定された場所以外や、裏面への解答は採点対象外です。
8. 解答用紙は、持ち帰ってはいけません。
9. 問題冊子と下書き用紙は、持ち帰りなさい。

問題訂正

1. 科目等名 化 学 (前期日程)
2. 訂正箇所及び訂正内容

I 問4 4行目

〔誤〕 ただし、反応熱は有効数字 3 桁で示せ。



〔正〕 ただし、反応熱は有効数字 2 桁で示せ。

補足説明

1. 科目等名 化 学 (前期日程)

2. 補足箇所及び補足内容

II 問3

〔実験〕における下線部に追記

陽極泥をすべて回収し、十分な量の～



陽極泥をすべて回収し、それに、十分な量の～

〔実験〕の8行目

「残留物の質量は 0.30g であった」

この残留物には水を含まないものとして考えること

〔解答に必要な注意事項〕

1. SI 単位以外の単位の意味。

$$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 = 10^3 \text{ cm}^3$$

2. 問題の計算に必要な場合、次の原子量や定数を用いよ。

原子量 : H = 1.0, C = 12, N = 14, O = 16, S = 32, Ni = 59, Cu = 64, Ag = 108,

$$\text{Au} = 197$$

ファラデー定数 (F) : $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$

気体定数 (R) : $8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

I

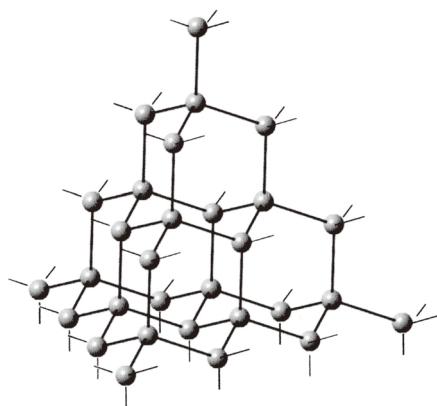
次の文を読んで、問1～問4に答えよ。

(配点率 25 %)

原子内の電子は原子核の周りに存在し、原子核に近いほうからK殻、L殻、M殻、N殻、…とよばれる(ア)に収容される。一般に、電子は原子核に近いK殻から順に収容され、それぞれの原子の電子配置が決まる。原子核に近い内側から n 番目の(ア)に入る電子の最大数は、 n を用いて(イ)と表される。原子の一番外側の(ア)に収容される電子(最外殻電子)の数が1～7の場合は、この電子を(ウ)とよび、内側の殻の電子と区別する。

(ウ)を(エ)個もつ炭素の単体には、ダイヤモンドや黒鉛などが存在する。図1にダイヤモンドおよび黒鉛の構造の一部を示す。ダイヤモンドの各炭素原子は隣接する四つの炭素原子との間で、それぞれの(ウ)を出しあって(オ)結合を形成する。一方、黒鉛は、正六角形が連なった平面の層の積み重ねからなるりん片状結晶で、一つの層中の各炭素原子は隣接する三つの炭素原子との間に(オ)結合を形成する。この構造において、隣接する層間には(カ)が働く。ダイヤモンドと黒鉛は構造や原子の結合のしかたが異なっており、そのため化学的および物理的性質が異なる。このように、同じ元素の単体で、性質の異なる物質をたがいに(キ)という。また、ダイヤモンドと黒鉛の(キ)として60個の原子で構成されるフラーレン C_{60} も知られており、これは高温の希ガス中で黒鉛をレーザー蒸発させるなどの特殊な方法で合成される。

(あ)



(い)

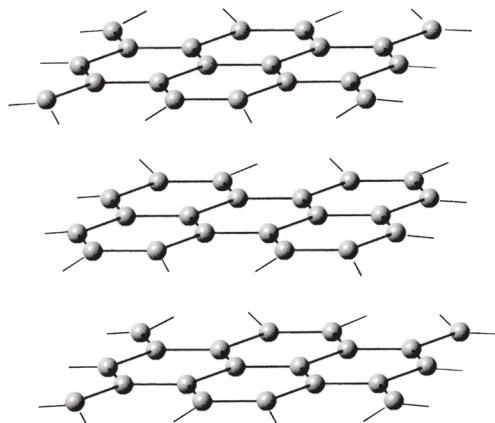


図1 ダイヤモンド(あ)、および黒鉛(い)の構造の一部。実線は(オ)結合を表す。

問1 (ア)～(キ)にあてはまる最も適切な語句、数式または数字を書け。

問 2 ダイヤモンドの構造について、次の文を読んで問(a)~(c)に答えよ。

ダイヤモンドの単位格子を図2(あ-1)に示す。この単位格子は、一辺の長さが 3.56×10^{-8} cm の立方体であり、図2(い)に示すように、同じ長さの一辺をもつ面心立方格子に似ている。面心立方格子は八つの立方体に等しく分割することができ、この分割された各立方体の四つの頂点に原子が存在する。また、この四つの原子を頂点とする四面体は、内部にすき間(四面体間隙)を有している。ダイヤモンドの単位格子を同じ大きさに八分割すると、四つの立方体は面心立方格子のそれと同じである一方、残りの四つの立方体は、図2(あ-2)に示すように、四つの原子からなる四面体の重心に炭素原子が一つさらに配置された構造となっている。この重心に配置された原子は、隣接する原子との間で(才)結合を形成する。

- (a) ダイヤモンドの単位格子に含まれる炭素原子の数を書け。
 (b) ダイヤモンドにおいて、(才)結合で結ばれる二つの原子の中心間の距離[cm]を有効数字3桁で書け。計算過程も書け。必要に応じて $\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$, および $\sqrt{5} = 2.24$ を用いよ。
 (c) ダイヤモンドの密度[g/cm³]を有効数字2桁で書け。計算過程も書け。

ここで、アボガドロ定数 $6.0 \times 10^{23}/\text{mol}$, および単位格子の体積 4.5×10^{-23} cm³ を用いよ。

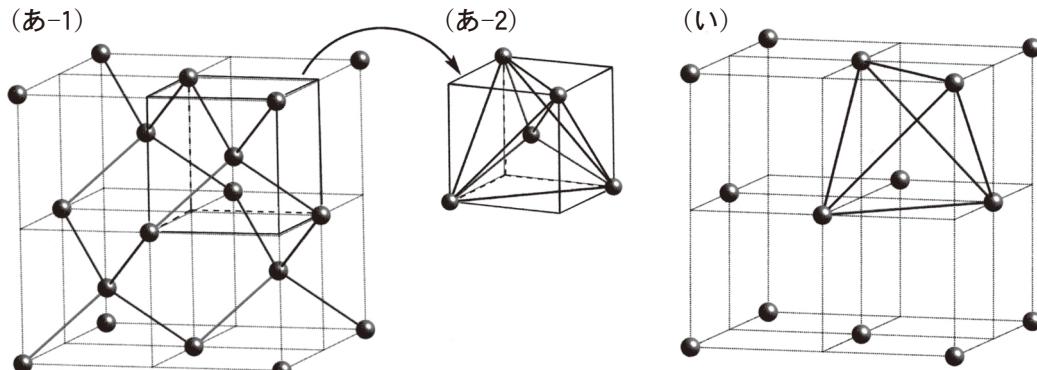


図2 ダイヤモンドの単位格子(あ-1)と八分割した立方体の一つ(あ-2). 面心立方格子(い).

問 3 下線部①について、ダイヤモンドと黒鉛のかたさ、および電気伝導性の違いについて、解答欄中の適切なものを○で囲め。

問 4 下線部②について、次の文を読んで間に答えよ。

フラーレン C₆₀ が燃焼するときの熱化学方程式は次式で表される。



黒鉛(固)から C₆₀ 1 mol が生成するときの熱化学方程式を書け。ただし、反応熱は有効数字3桁で示せ。また、計算過程も書け。なお、黒鉛(固)の燃焼熱は 3.94×10^2 kJ/mol とする。

II 次の文を読んで、問1～問4に答えよ。

(配点率 25 %)

周期表の第4周期以降の第3～11族の元素は(ア)元素とよばれ、すべて金属元素である。その中で、第11族に属する銅、銀、および金は、線状に引き延ばすことのできる延性や、薄く広げることのできる展性が大きく加工しやすいため、装飾品や硬貨などに使われてきた。また、熱や電気の伝導性が高いため、調理器具や電子部品などに古くから利用されている。

単体の銅は、金、銀、鉄、ニッケルなどを不純物として含む粗銅を電解精錬することで得られる。乾いた空气中ではさびにくいが、湿った空气中では緑青とよばれる青緑色のさびを生じる。また、水素より(イ)が小さいので、塩酸や希硫酸には溶けず、酸化力の強い硝酸や熱濃硫酸とは反応して溶ける。

単体の銀は、銅の電解精錬で生成する陽極泥から取り出されることが多く、空气中では酸化されにくい。また、銅と同様に、水素より(イ)が小さいので、塩酸や希硫酸には溶けず、硝酸とは反応し、硝酸銀となり水に溶解する。硝酸銀の水溶液にハロゲン化物イオンを加えると、(ウ)イオンの場合を除き、ハロゲン化銀の沈殿が生じる。この沈殿反応は、ハロゲン化物イオンや銀イオンの検出に用いられる。硝酸銀の水溶液に少量の水酸化ナトリウム水溶液を加えると、褐色の沈殿を生じるが、この沈殿に過剰のアンモニア水を加えると、錯イオンをつくり、無色の水溶液となる。

金は単体で産出し、銅や銀よりも延性や展性に優れ、最も薄く延ばすことが可能で、金糸や金箔として用いられる。また、金は銅や銀より安定なため、硝酸や熱濃硫酸には溶けないが、濃硝酸と濃塩酸を体積比1:3で混合した(工)には溶ける。

問1 (ア)～(エ)にあてはまる適切な語句を書け。

問2 下線部①について、一般に金属では延性や展性が大きい理由を60字以内で書け。ただし、解答には、以下の4つの用語を必ず使うこと。

用語：変形、金属原子、金属結合、自由電子

問 3 下線部②の電解精錬について、次の〔実験〕を行った。以下の問(a)～(d)に答えよ。ただし、計算問題は小数点以下 2 桁で答え、計算過程も書け。

〔実験〕 陽極として酸化数が 0 のニッケル、銀および金が不純物として均一に含まれた粗銅板、陰極として純銅板を用いて、硫酸酸性の硫酸銅(II)水溶液 1.00 L を 0.30 V で 60 分間電気分解した。この時、陽極では銅およびニッケルが酸化されて、水溶液中に銅(II)イオンおよびニッケル(II)イオンとして溶出し、陰極では銅(II)イオンが還元されて、純銅板表面に単体の銅として析出した。その結果、粗銅板が 7.00 g 減少し、純銅板が 6.40 g 増加した。また、水溶液中の銅(II)イオンが 0.010 mol 減少し。電気分解を終了した後、陽極泥をすべて回収し、十分な量の濃硝酸を加えたところ、反応が起こって NO_2 が発生した。この反応が完全に終了した後、残留物の質量は 0.30 g であった。

- (a) 電気分解で流れた電流の値 [A] を計算せよ。
- (b) 陽極に用いた粗銅板から溶け出した銅およびニッケルの質量 [g] を計算せよ。
- (c) 〔実験〕における下線部の反応は、酸化還元反応であり、硝酸が酸化剤として働くことにより進行する。このとき、濃硝酸では次のイオン反応式にしたがって窒素原子が還元され、 NO_2 が発生する。



このイオン反応式をもとに、下線部の反応を、イオン式を含まない化学反応式で書け。ただし、導出過程も書け。

- (d) 用いた粗銅板に不純物として含まれる銀の質量の割合 [%] を計算せよ。

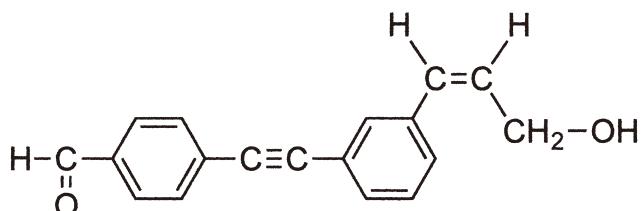
問 4 下線部③に関して、以下の問(a)と(b)に答えよ。

- (a) 沈殿が溶解し、錯イオンができる化学反応式を書き、生じる錯イオンの名称を書け。
- (b) (a)で答えた錯イオンが生じるときに形成される化学結合の名称を答え、この化学結合ができるしくみを 50 字以内で書け。

III 次の文を読んで、問1～問6に答えよ。

(配点率 25 %)

構造式の記入例



構成元素が炭素と水素のみである有機化合物は炭化水素とよばれる。炭化水素のうち、炭素原⼦どうしの結合がすべて単結合であるものを飽和炭化水素、炭素原⼦どうしの結合に二重結合や三重結合が含まれるものを不飽和炭化水素という。二重結合や三重結合などの不飽和結合は、単結合にはない化学反応性を示し、これらを利用してさまざまな化合物に変換することができる。

炭化カルシウム(カーバイド)に水を加えると、無色、無臭の不飽和炭化水素 A が気体として①生成する。この不飽和炭化水素 A に、硫酸水銀(II)を触媒にして水を反応させると、不安定な化合物 B がいったん生成するが、これはただちにその異性体である化合物 C となる。この不飽和炭化水素 A と水との反応は、かつて化合物 C の工業的製法として利用されていた。

不飽和炭化水素 A は、適切な金属触媒を作用させて加熱すると 3 分子が結合して芳香族炭化水素 D になる。芳香族炭化水素 D は、官能基を持った芳香族化合物を合成するための出発化合物として利用することができる。このように、不飽和炭化水素はさまざまな有機化合物の工業原料として大変有用である。

問 1 下線部①について、不飽和炭化水素 A が生成する化学反応式を書け。なお、不飽和炭化水素 A は、記入例にならって構造式で書け。

問 2 化合物 B の構造式を、記入例にならって書け。

問 3 フェーリング液に化合物 C を加えてその溶液を加熱すると、どのような色の変化が観察されるか、書け。

問 4 芳香族炭化水素 D に濃硝酸と濃硫酸の混合物を作用させたところ、芳香族化合物 E が生成した。この実験について、次の問(a)と(b)に答えよ。

(a) 芳香族化合物 E の構造式を、記入例にならって書け。

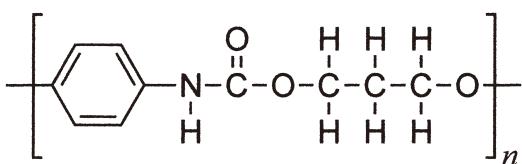
(b) ビーカーに入っている大量の冷水に芳香族化合物 E を注ぐと、どのような現象が観察されるか、書け。

問 5 化合物 C を酸化するとカルボン酸 F が得られる。一方、分子式が C_3H_8O である化合物 G に、ヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を反応させると黄色沈殿が生じる。このカルボン酸 F と化合物 G の混合物に、濃硫酸を少量加えておだやかに加熱したときに主生成物として生成する有機化合物の構造式を、記入例にならって書け。

問 6 分子式が C_4H_8 で表される不飽和炭化水素は、立体異性体も含めて、異性体が 4 種類ある。これらの不飽和炭化水素について、次の問(a)~(c)に答えよ。

- (a) これらの不飽和炭化水素の異性体の一つに Br_2 を反応させたところ、不斉炭素原子を含まない生成物が得られた。構造式を使って、その化学反応式を書け。
- (b) 幾何異性体の関係にある立体異性体(シス異性体およびトランス異性体)の構造式を、記入例にならい立体構造が明確にわかるように書け。
- (c) この不飽和炭化水素(どの異性体でも構わない)28 g を、白金触媒を用いて H_2 と反応させた場合に、得られる生成物の質量[g]はいくらか。反応は完全に進行するものとして、有効数字 2 桁で求めよ。

構造式の記入例



自然界には数多くの天然高分子化合物が存在する。たとえば、多糖類の一つであるデンプンは、多数の α -(ア)が縮合重合した高分子化合物であり、その分子式は $(C_6H_{10}O_5)_n$ で表される。温水に可溶で直鎖状構造をもつデンプンは(イ)とよばれ、温水に不溶で枝分れ構造をもつデンプンは(ウ)とよばれる。デンプンは分子内で形成される(エ)結合によりらせん構造をとる。らせん構造の内部にヨウ素分子が取り込まれると、デンプンは青～青紫色に呈色する。この反応をヨウ素デンプン反応といい、デンプンやヨウ素の検出に用いられる。デンプンは、私たちの主食であるご飯、パン、めん類、いも類などの主成分であり、エネルギー源として私たちの生命活動を支えている。

タンパク質は、種々のアミノ酸が縮合重合によりアミド結合を形成して鎖状に結び付いたポリペプチドである。ポリペプチド鎖のアミド結合を、特に、ペプチド結合という。ポリペプチド鎖のペプチド結合間にも(エ)結合が形成され、多くの場合、ポリペプチド鎖はらせん状に巻いた(オ)構造や、ジグザグ状に折れ曲がった(カ)構造をとる。タンパク質も、私たちのさまざまな生命活動を支える重要な物質である。たとえば、生体内で起こる化学反応の多くは、(キ)が触媒となって進行する。これを(キ)反応とよぶ。(キ)が作用する物質を基質といい、(キ)はそれぞれ決まった基質にしか作用しない。この性質を(キ)の基質(ク)という。(キ)に基質(ク)が発現するのは、(キ)には活性部位が存在し、その立体構造に適合する基質だけが(キ)-基質複合体をつくって触媒作用を受けるからである。加水分解(キ)の例には、ポリペプチドをアミノ酸に分解するペプチダーゼや、デンプンをデキストリンや二糖類のマルトースなどに分解するアミラーゼがある。

問1 (ア)～(ク)にあてはまる適切な語句を書け。

問2 下線部①について、呈色した状態で加熱するとどのような色の変化が観察されるか、書け。

問 3 下線部②について、ヨウ素は水にほとんど溶けないので、ヨウ素デンプン反応を行うには、ヨウ素をある化合物の水溶液に溶かして用いる必要がある。その化合物は何か、名称を書け。

問 4 下線部③について、無色のタンパク質水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えて塩基性にした後、少量の硫酸銅(II)水溶液を加えると赤紫色になる。この反応を何というか、名称を書け。

問 5 下線部④について、合成高分子化合物のなかにも主鎖にアミド結合を含む重合体がある。テレフタル酸ジクロリドとp-フェニレンジアミンの縮合重合で合成されるポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)は、ナイロン 66 のメチレン鎖がベンゼン環に置き換わった構造をもち、強度や耐熱性などに優れるアラミド繊維として防火服や救助服などに用いられている。このポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)の構造式を、記入例にならって書け。

問 6 一般の化学反応では、高温になるほど反応速度は大きくなる。一方、下線部⑤の反応では、ある温度を超えると反応速度は急激に低下する。それはなぜか、理由を書け。

問 7 下線部⑥について、アミラーゼを用いてデンプン 8.1 g をマルトースに完全に加水分解すると、マルトースは何 g 得られるか、有効数字 2 桁で答えよ。計算過程も書け。

(以 上)