

(別 紙)

問 題 訂 正 用 紙

問題に訂正があります。

訂正の内容は、下枠内に記載してあるとおりです。

問 題 訂 正

教科・科目名 理科・化学

1 2 ページ 上から 4 行目

(誤)

これらの原子では、原子番号の増加とともに、
最外殻の電子が増えるため、同族元素が似た性
質を示す。

(正)

これらの原子では、同族元素が似た性質を示
す。

化 学

必要に応じて、以下の数値を使用せよ。

原子量 $H = 1.0$, $Li = 6.9$, $C = 12.0$, $N = 14.0$, $O = 16.0$, $Cl = 35.5$,

$K = 39.1$, $Mn = 54.9$, $Fe = 55.9$, $Ni = 58.7$, $Cu = 63.6$,

$Zn = 65.4$, $Ag = 107.9$, $Pb = 207.2$

$\sqrt{2} = 1.414$, $\sqrt{3} = 1.732$, $\sqrt{5} = 2.236$, $\sqrt{7} = 2.646$

気体定数 $R = 8.31 \times 10^3 (\text{Pa} \cdot \text{L}) / (\text{mol} \cdot \text{K})$

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

1 次の文を読んで、以下の問いに答えよ。

ヘスの法則によれば、物質が変化するときの反応熱の総和は、変化の前後の物質の種類と状態だけで決まり、変化の経路や方法には関係しない。ヘスの法則を利用すると、実験で直接測定することが難しい反応熱を計算によって求めることができる。例えば、二酸化炭素の生成熱と一酸化炭素の燃焼熱から一酸化炭素の生成熱を求めることができる。^(a)

また、共有結合を切断してばらばらの原子にするのに必要なエネルギーを、その共有結合の結合エネルギーという。ヘスの法則を用いて、結合エネルギーからさまざまな反応熱を求めることができる。^(b)

イオン結晶のイオン結合を切断して、気体状態のばらばらのイオンにする際に必要なエネルギーを格子エネルギーという。格子エネルギーは直接測定することはできないが、ヘスの法則を用いて間接的に求められる。イオン結晶のひとつである塩化カリウムを水に溶解したときの溶解熱は、格子エネルギーとそれぞれのイオンの水和熱の和に等しい。したがって、実験により溶解熱を求めることで塩化カリウムの水和熱(塩化物イオンの水和熱とカリウムイオンの水和熱の和)を算出できる。^(c)

問 1 下線部(a)に関して、以下の問いに答えよ。

- (1) 一酸化炭素の生成熱は何 kJ/mol か、整数の絶対値で記せ。また、この生成熱は発熱か吸熱か、解答欄の該当する方を○で囲め。ただし、二酸化炭素の生成熱を 394 kJ/mol、一酸化炭素の燃焼熱を 283 kJ/mol とする。
- (2) 一酸化炭素の生成熱を実験で直接測定するのが難しい理由を説明せよ。

問 2 下線部(b)に関して、以下の(ア)~(オ)のうち、ヘスの法則を用いて、結合エネルギーのみから求められる反応熱に○を、求められない反応熱に×を記せ。ただし、生成する水は液体とする。

- (ア) HCl(気)の生成熱
(イ) H₂Oの生成熱
(ウ) NH₃(気)の生成熱
(エ) CH₄(気)の生成熱
(オ) CH₄(気)の燃焼熱

問 3 下線部(c)に関して、以下の問いに答えよ。

- (1) 反応熱(A)と(B)はそれぞれ何 kJ/mol か、下記の(ア)~(オ)を用いて計算し、整数の絶対値で記せ。これらの反応熱は発熱か吸熱か、解答欄の該当する方を○で囲め。また、これらの計算に必要な値を(ア)~(オ)からすべて選び、記号で記せ。

- (A) KCl(固)を、K(気)とCl(気)にする反応熱
(B) K(気)とCl(気)を、K⁺(気)とCl⁻(気)にする反応熱

- | | |
|------------------------------|------------|
| (ア) K(固)の昇華熱 | 89 kJ/mol |
| (イ) K(気)のイオン化エネルギー | 419 kJ/mol |
| (ウ) KCl(固)の生成熱 | 436 kJ/mol |
| (エ) Cl ₂ の結合エネルギー | 240 kJ/mol |
| (オ) Cl(気)の電子親和力 | 349 kJ/mol |

- (2) KCl(固)の格子エネルギーは何 kJ/mol か，整数の絶対値で記せ。
- (3) 容器に入れた水 92.54 g に攪拌しながら塩化カリウムの結晶 7.46 g を加えて完全に溶解させ，しばらく攪拌を続けた。この間，室温は一定で，液温は図 1 のように変化した。塩化カリウムの水への溶解熱は何 kJ/mol か，整数の絶対値で記せ。また，この溶解熱は発熱か吸熱か，解答欄の該当する方を○で囲め。ただし，水溶液の比熱は $3.80 \text{ J/(g}\cdot\text{K)}$ で一定とする。
- (4) 塩化カリウムの水和熱は何 kJ/mol か，整数の絶対値で記せ。また，この水和熱は発熱か吸熱か，解答欄の該当する方を○で囲め。

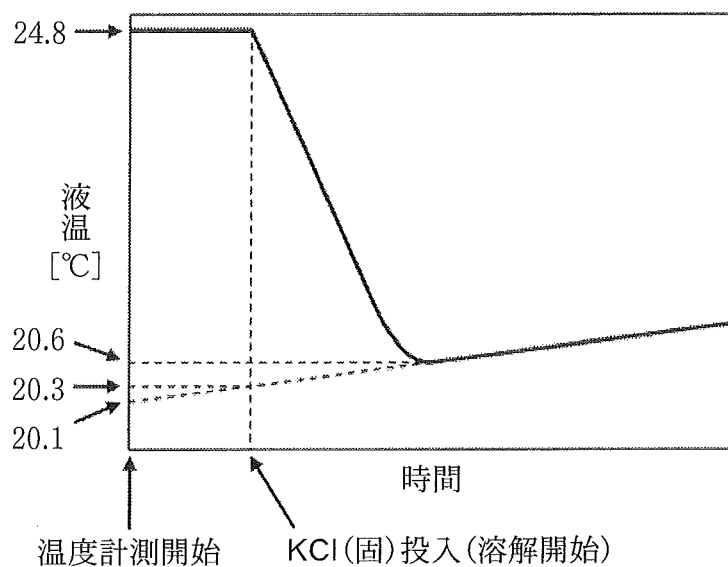


図 1 塩化カリウム溶解前後における液温変化
(実験中の室温は一定とする)

2 次の文を読んで、以下の問いに答えよ。

金属元素は、典型元素と遷移元素に分類される。

典型金属元素には、アルカリ金属、アルカリ土類金属とその他(12～16 族)の金属元素が含まれる。^(a)これらの原子では、原子番号の増加とともに、最外殻の電子が増えるため、同族元素が似た性質を示す。

一方、遷移金属元素には3～11 族の金属元素が含まれる。これらの原子は、原子番号が増加しても最外殻電子は2 個または1 個であるため、同周期元素が似た性質を示す。^(b)

表1 に挙げる性質を有する5 種の金属元素のイオンを含む水溶液について、以下の手順(図2)により、金属イオンの系統分離を行った。

まず、試料溶液に塩酸を加えたところ、白色の沈殿Xが生じ、ろ過によりろ液Kを得た。沈殿Xを熱水に溶かした後、得られた溶液にクロム酸カリウム水溶液を加えると黄色沈殿Aが生じた。^(c)

ろ液Kにアンモニア水を過剰に加えると沈殿Yが生じ、ろ過によりろ液Lを得た。沈殿Yに水酸化ナトリウム水溶液を過剰に加えたのち、ろ過を行い、ろ液Mと赤褐色沈殿Bを得た。ろ液Mに塩酸を十分に加えたのち、アンモニア水を加えると白色沈殿Cが生じた。

ろ液Lに硫化水素を通じると黒色沈殿Dが生じ、ろ過によりろ液Nを得た。ろ液Nに炭酸アンモニウム水溶液を加えると白色沈殿Eが生じた。

以上の操作により、5 種の金属イオンが沈殿A～Eに完全に分離された。なお、金属イオンの価数は分離操作全体を通して変わらないものとする。

表1 試料溶液中に含まれる各金属元素の性質

金属元素1	地球の核(コア)に含まれる金属元素のうちで最も多い
金属元素2	硫酸塩が胃や腸のX線撮影の造影剤として用いられている
金属元素3	一部の顔料に含まれるが、その多くが強い毒性をもつ
金属元素4	青緑色の炎色反応を示す
金属元素5	地殻中に含まれる金属元素のうちで最も多い

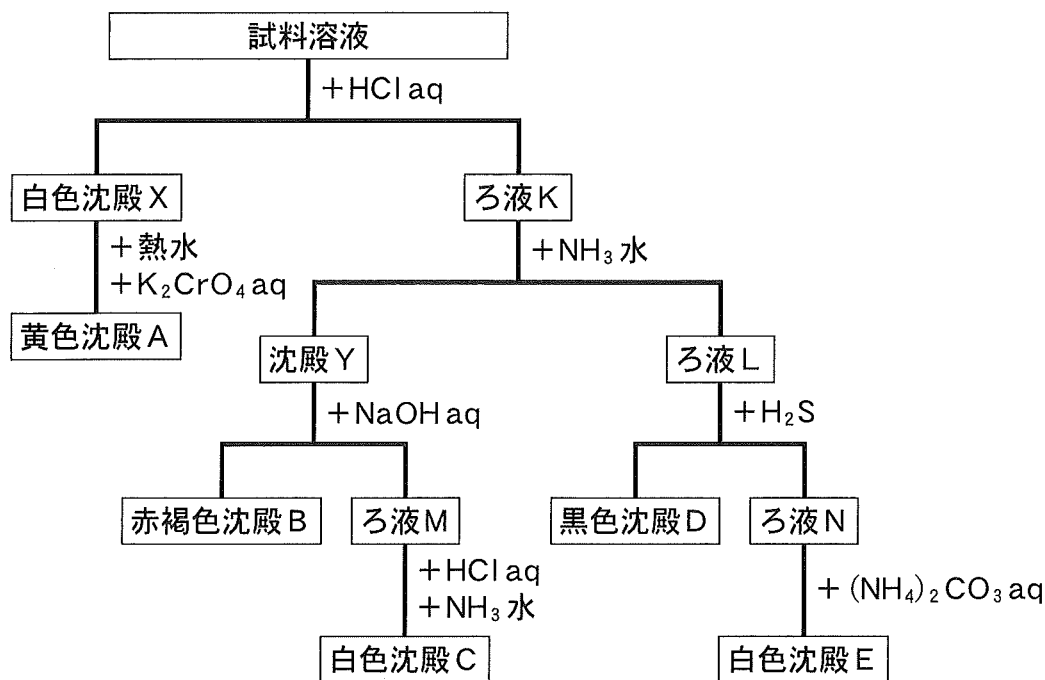


図 2 5 種の金属イオンの系統分離

問 1 下線部(a)に関して、正しい記述を以下の(ア)~(エ)からすべて選び、記号を記せ。

- (ア) 原子は 1 価のイオンになりやすく、その傾向は原子番号が小さいものほど強くなる。
- (イ) アルカリ土類金属に比べて、金属結合が強く、融点が高い。
- (ウ) 1 族元素である全ての元素が含まれる。
- (エ) 単体は常温の水と激しく反応して水素を発生し、強塩基性の水酸化物となる。

問 2 下線部(b)に関する以下の文中の 1 と 2 にあてはまる適切なアルファベットを記せ。

第 4 周期の遷移金属元素では原子番号の増加とともに、おもに内殻である 1 殻に電子が満たされていく。それらの遷移金属元素の原子が 1 価の陽イオンとなると、2 殻の 1 個の電子が失われる。したがって、異なる元素においても、イオン化エネルギーは似た値をとる。

問 3 下線部(C)のイオン反応式を記せ。

問 4 赤褐色沈殿 B に含まれる金属元素について，その酸化物とアルミニウム粉末の混合物にマグネシウムリボンをさしこんで点火すると，多量の反応熱が発生し，還元された金属単体が融解する。この反応の名称を記せ。

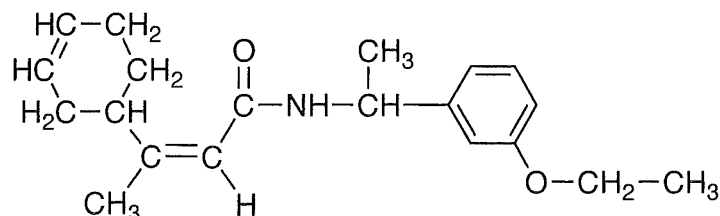
問 5 白色沈殿 C は酸や強塩基の水溶液のいずれにも溶ける。このような性質をもつ化合物を総称して何とよぶか記せ。

問 6 ろ液 L，ろ液 M に含まれている錯イオンの化学式をそれぞれ記せ。

問 7 黒色沈殿 D に含まれる金属元素について，その単体を電極の一方に用いてダニエル電池を作製した。この電池を 1930 秒間放電したところ，放電中に流れる電流は 200 mA で一定に保たれた。この電極の質量は，放電前後で何 g 変化したか，有効数字 3 桁で記せ。また，質量は増加したか減少したか，該当する方を○で囲め。

問 8 遷移金属元素が含まれるものを沈殿 A～E からすべて選び，記号で記せ。

- 3 次の先生と生徒の実験室での会話文を読み、以下の問いに答えよ。なお、構造式は、以下の例にならって記せ。

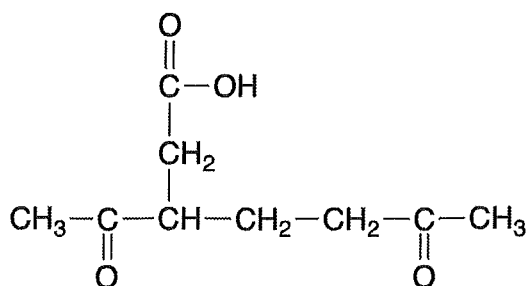


(例)

生徒：先生、今日の実験室は、なんとなく柑橘系のいい香りがしますね。

先生：よく気づいたね。それはね、君が来る前に私が実験で使っていた化合物 A の香りなんだよ。いい香りといえば、エステルを思い出すかもしれないが、化合物 A は天然に存在する炭化水素化合物でね、さらに言うと、化合物 A はシクロヘキセン構造をもつモノテルペンという化合物群のひとつで、炭素原子を 10 個持っているんだ。その化合物 A を低温でオゾンと反応させた後、亜鉛を反応させて化合物 B を合成したのだよ。そして、過マンガン酸カリウムを使って化合物 B を酸化して、この化合物 C が得られたんだ。

——先生は、化合物 C の構造式を実験ノートに書いた——



化合物 C

生徒：化合物 C が、この構造であるということは、1 分子の化合物 A に対して、2 分子のオゾンが反応したことになりますか？

先生：そのとおり，よくわかったね。

生徒：この柑橘系の香りがする化合物 A の構造はわかりました！

ところで先生，これから私は何の実験をしますか？

先生：君には，分子式が $C_{10}H_{14}O$ である芳香族化合物 D の還元をやってもらおう。還元反応には白金触媒と水素を使い，反応後に反応溶液から触媒などの不溶成分をろ過で取り除いてもらう。もしかしたら，ろ液中に未反応の化合物 D が残っているかもしれないので，ジエチルエーテルと水酸化ナトリウム水溶液を使って，分液漏斗で抽出操作もやってもらう。そうすれば，未反応の化合物 D は水層に，生成物の化合物 E はジエチルエーテル層にわけられるはずだ。

——生徒が実験を行い，先生とのディスカッションが始まった——

生徒：化合物 E の元素分析の結果を解析すると，分子式が $C_{10}H_{20}O$ であることが分かりました。

先生：実験はうまくいったようだね。さて，化合物 E の構造について，君が先ほど理解した化合物 A と比較してみよう。

——先生は化合物 E の構造式を実験ノートに書いた——

生徒：もし，化合物 D と同じように化合物 A を還元して，その生成物を化合物 F とした場合，化合物 E と化合物 F は同じ環状構造を持ち，その環状構造に結合している炭化水素基の数，種類，位置関係も同じになりますよ。

先生：そのとおりだね。そして，化合物 E と化合物 F の分子式の差である酸素原子ひとつ分についてだが，化合物 E は第 2 級アルコールになっているね。そのヒドロキシ基の位置は，炭素数の多い炭化水素基に近い方になっている。

生徒：先生，今，気づいたのですが，化合物 E もいい香りがしますよ。

——実験も首尾よく終わり，生徒はすっとした気分の実験室をあとにした——

問 1 化合物 A の構造式を記せ。

問 2 化合物 E の立体異性体はいくつ考えられるか，数字で記せ。

問 3 化合物 D の構造式を記せ。

問 4 化合物 A, B, D に関して，次の(ア)～(ウ)のうち，正しいものには○を，誤ったものには×を，それぞれ解答欄に記せ。

(ア) 化合物 A と炭素数 10 の鎖式アルキンは，異性体の関係にある。

(イ) 化合物 B を得た実験では，アセトアルデヒドも生成する。

(ウ) 化合物 D は，クメン法の原料をベンゼンからトルエンに替えることで得られる。

問 5 化合物 D に金属ナトリウムを作用させて得られた化合物 G を高温・高圧のもとで二酸化炭素と反応させた。その後，希硫酸で処理すると芳香族化合物 H が得られた。化合物 H にエタノールと少量の濃硫酸を加えて加熱すると，芳香族化合物 I が得られた。化合物 H から化合物 I が生成する反応式を記せ。

4 次の文を読んで、以下の問いに答えよ。

植物の種子・根茎・塊根・地下茎などに存在するデンプンは、多数の α -グルコース(図3)が脱水縮合した構造をもち、水(熱水)に可溶なアミロースと、水に溶けにくいアミロペクチンからできている。うるち米(ご飯にするふつうのお米)に含まれるデンプンは、アミロースが20~25%、アミロペクチンが75~80%である。

アミロースは、数百~数千個の α -グルコースが、ア位とイ位に結合したヒドロキシ基(-OH)の間で脱水縮合した鎖状の構造をもち、アミロースに含まれるヒドロキシ基どうしの水素結合^(a)により、らせん構造を形成する。一方、アミロペクチンは、数万個の

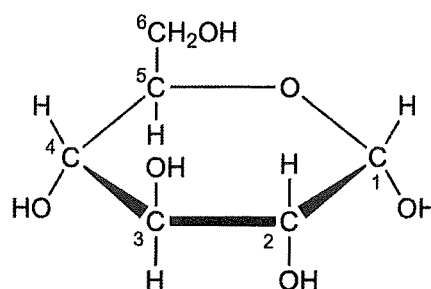


図3 α -グルコース

α -グルコースが脱水縮合した構造で、 α -グルコースのア位とイ位に結合したヒドロキシ基間に加え、ウ位とエ位に結合したヒドロキシ基間で脱水縮合するため、枝分れ(分枝)構造を含む。

デンプン水溶液にヨウ素ヨウ化カリウム溶液を加えると青~青紫色になる反応はヨウ素デンプン反応とよばれ、ヨウ素やデンプンの検出に用いられる。ヨウ素デンプン反応の呈色は種類によって異なり、アミロースは濃青色、アミロペクチンは赤紫色を示す。この呈色した水溶液を加熱すると色が消え、冷却すると再び呈色する。デンプン^(b)にオという酵素を作用させると、デキストリンとよばれる加水分解生成物を経て、二糖のマルトースとなる。

植物の細胞壁の主成分であるセルロースは、多数のカが、ア位とイ位に結合したヒドロキシ基間で脱水縮合した鎖状の構造であり、熱水や有機溶媒に溶解しにくい。そのため、セルロースのカ構造単位の中にある3つのヒドロキシ基をさまざまに変化させて、有用物質をつくり出している。綿やパルプなどのセルロースを濃硝酸と濃硫酸の混合溶液と反応させることによって得られたキは無煙火薬の原料となっている。セルロースに硫酸や塩化亜鉛などの存在下で無水酢酸を作用させて得られた酢酸エステルを穏やかに加水分解し、これをアセトンに溶解してスリット(非常に細いすき間)から押し出して、温風で溶媒を蒸発させて得られる繊維をクという。

問 1 ~ にあてはまる適当な語句または数値を記せ。ただし、 ~ にはそれぞれ数値を記せ。

問 2 下線部(a)に関して、高分子化合物の記述として誤りを含むものを次の(ア)~(オ)からすべて選び、その記号を記せ。

- (ア) セルロースの分子内や分子間には、水素結合が形成されている。
- (イ) タンパク質はその変性により、高次構造を保っている水素結合や水和している水分子が失われ、もとの高次構造に戻れない場合が多い。
- (ウ) DNA の二重らせん構造中では、アデニンとチミンの塩基対が 3 つの水素結合を、グアニンとシトシンの塩基対が 2 つの水素結合を形成している。
- (エ) ポリアミド繊維であるナイロン 66 (6, 6-ナイロン) は、アミド結合の部分が分子間に水素結合を形成するため、高強度である。
- (オ) 生ゴムに硫黄を加えて加熱すると、新しい水素結合を形成し、化学的安定性が向上する。

問 3 下線部(b)に関して、加熱すると色が消え、冷却すると再び呈色する理由を 80 字程度で記せ。

問 4 次の記述(ア)~(オ)のうち、正しいものには○を、誤りを含むものには×を記せ。

- (ア) シクロデキストリン(図 4)は多数のヒドロキシ基を有するため、水に溶けにくい有機化合物を環状構造の内部に取り込むことができない。
- (イ) グリコーゲン(動物のエネルギー貯蔵物質)は、グリコーゲンである。
- (ウ) デンプンにアンモニア性硝酸銀水溶液を加えて加熱すると、容器内壁に銀鏡が生じる。
- (エ) 人工甘味料のアスパルテーム(図 5)は、原料の一部にアミノ酸を用いて合成できる。
- (オ) ビスコースをスリットから押し出して、膜状に凝固したものをキュプラという。

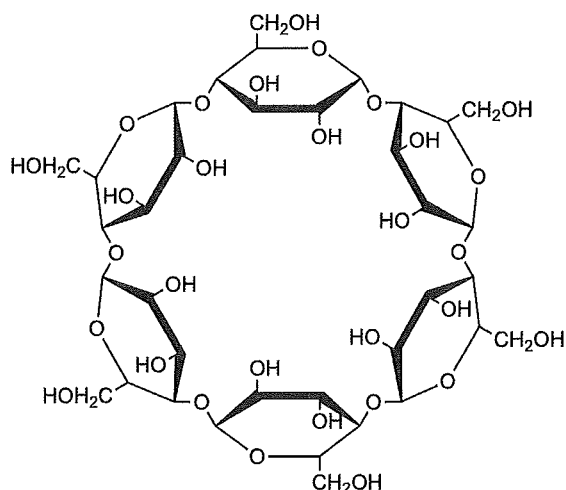


図4 シクロデキストリンの例

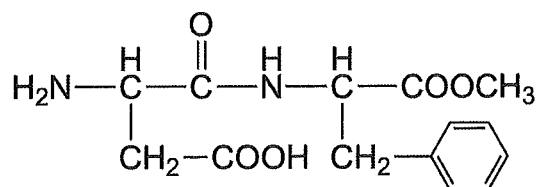


図5 アスパルテーム

問 5 平均分子量 3.24×10^5 のアミロペクチン 20.25 g のすべてのヒドロキシ基($-\text{OH}$)をメトキシ基($-\text{OCH}_3$)に変換した化合物 A を希硫酸で完全に加水分解したところ、メトキシ基は変化せず、図 6 に示す化合物 B が 1.04 g, 化合物 C が 25.53 g, 化合物 D が 1.18 g 得られた。このとき、以下の問いに答えよ。

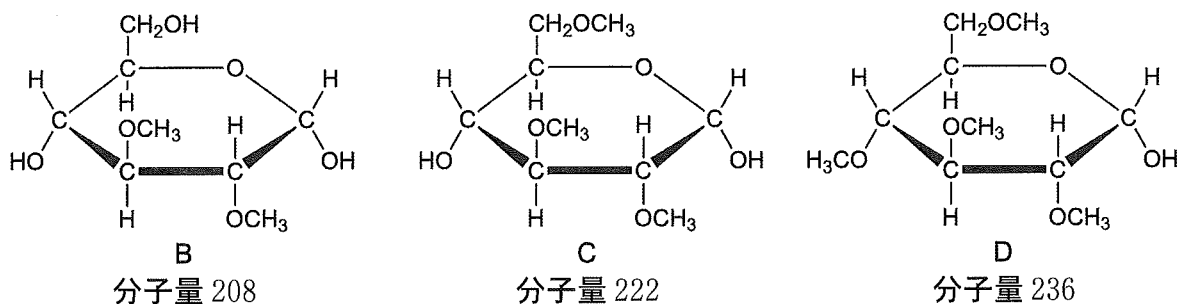


図6 化合物 B, C, D の構造と分子量

- (1) 化合物 B, C, D の物質量の比を最も簡単な整数値で記せ。
- (2) このアミロペクチン 1 分子あたり、平均して何か所の枝分れ構造があるか、整数値で記せ。