

化 学

1 (配点 25点)

次の I, II に答えよ。

I 次の文を読み、問 1～問 4 に答えよ。ただし、原子量は O=16, Fe=56 とする。

地殻中において、鉄は主に酸化物や硫化物として存在し、元素の存在比(質量比)は酸素、ケイ素、あ に次いで 4 番目に多い。

赤鉄鉱(主成分: Fe_2O_3)や磁鉄鉱(主成分: Fe_3O_4)などの鉄鉱石をコークス、石灰石とともに溶鉱炉に入れて溶鉱炉の下部から熱風を送ると、コークスから生じた一酸化炭素によって鉄鉱石が還元されて鉄の単体が得られる。酸化鉄(III)が一酸化炭素によって還元されて鉄の単体が得られる変化は、次の 3 段階からなると考えられる。

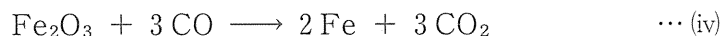


段階 1 : い … (i)

段階 2 : $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \longrightarrow 3\text{FeO} + \text{CO}_2$ … (ii)

段階 3 : $\text{FeO} + \text{CO} \longrightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$ … (iii)

この 3 段階の反応を一つにまとめた全体の反応は、次の式 (iv) で表される。



溶鉱炉から得られる鉄を銑鉄という。銑鉄は不純物としておもに炭素を約 4 % (質量パーセント) 含み、硬くてもろい。融解した銑鉄を転炉に入れて酸素を吹き込み、炭素の含有率を 2～0.02 % (質量パーセント) まで減らしたものを う という。

う は硬くて粘り強く、建築素材や鉄道のレールなどに用いられる。

問1 空欄

あ

 に適する金属元素の名称を、空欄

う

 に適する語を記せ。

問2 空欄

い

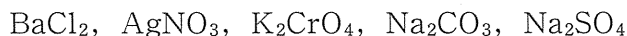
 に適する化学反応式を記せ。

問3 Fe_3O_4 は Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 O^{2-} からなる化合物と考えられる。 Fe_3O_4 を構成する Fe^{2+} と Fe^{3+} の物質量の比を、最も簡単な整数比で記せ。

問4 1.0 トンの赤鉄鉱から得られる銑鉄の質量は最大で何トンか。四捨五入により有効数字2桁で記せ。ただし、赤鉄鉱は Fe_2O_3 のみからなり、銑鉄は不純物として炭素のみを4.0%(質量パーセント)含むものとする。

II 次の文を読み、問5～問8に答えよ。

次の5種類の塩のうちのいずれか1種類を含む水溶液A～Eがある。



水溶液A～Eについて以下の操作1～3を行い、それぞれの水溶液に含まれる塩の種類を決定した。

操作1：水溶液A～Eの色を観察したところ、Aのみが 色であった。これより、Aは K_2CrO_4 水溶液であることがわかった。

操作2：水溶液B～Eについて炎色反応を示すかどうか調べたところ、Bでは特有の炎色がみられなかったが、Cでは 色、DおよびEではいずれも 色の炎色がみられた。これより、Bは AgNO_3 水溶液、Cは BaCl_2 水溶液、DおよびEの一方は Na_2CO_3 水溶液、もう一方は Na_2SO_4 水溶液であることがわかった。

操作3：水溶液DとEそれぞれに水溶液Xを加えたときの変化から、Dは Na_2CO_3 水溶液、Eは Na_2SO_4 水溶液であることがわかった。

問5 空欄 ～ に適する色を、次の【語群】のうちからそれぞれ一つずつ選んで記せ。なお、同じ色を繰り返し選んでもよい。

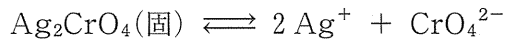
【語群】 黄 黄緑 青 赤紫 赤橙

問6 操作3で用いた水溶液Xとして最も適切なものを、次の(ア)～(ウ)のうちから一つ選び、その記号を記せ。また、その水溶液Xを加えたとき、水溶液DおよびEではどのような変化がみられたか。それぞれについて10字以内で記せ。ただし、変化がみられないときは「変化なし。」と記せ。

(ア) 水酸化ナトリウム水溶液 (イ) 過酸化水素水 (ウ) 塩酸

問7 水溶液A, B, D, Eそれぞれに水溶液Cを加えたとき、白色の沈殿が生じる水溶液を、A, B, D, Eのうちからすべて選び、その記号を記せ。

問8 水溶液 A に水溶液 B を加えると、クロム酸銀 Ag_2CrO_4 の沈殿が生じて次の溶解平衡が成り立つ。



このとき、水溶液中の銀イオンのモル濃度 $[\text{Ag}^+]$ とクロム酸イオンのモル濃度 $[\text{CrO}_4^{2-}]$ の間には次の関係が成り立つ。

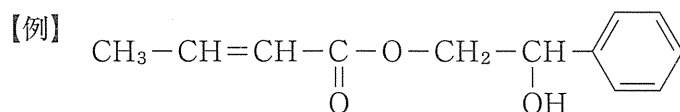
$$[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = K_{\text{sp}}$$

この K_{sp} は溶解度積とよばれ、温度が一定であれば一定の値をとる。これについて、次の (1), (2) に答えよ。ただし、温度は一定であり、この温度における Ag_2CrO_4 の溶解度積は $K_{\text{sp}} = 4.0 \times 10^{-12} (\text{mol/L})^3$ とする。また、必要があれば $\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$ を用いよ。

- (1) 十分な量の Ag_2CrO_4 を水に加えて飽和水溶液を得た。この飽和水溶液中の銀イオンのモル濃度 $[\text{Ag}^+]$ は何 mol/L か。四捨五入により有効数字 2 桁で記せ。
- (2) $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ のクロム酸カリウム K_2CrO_4 水溶液 100 mL と $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ の硝酸銀 AgNO_3 水溶液 100 mL を混合した。混合後の水溶液中の銀イオンのモル濃度 $[\text{Ag}^+]$ は何 mol/L か。四捨五入により有効数字 2 桁で記せ。ただし、混合後の水溶液の体積は 200 mL とする。

2 (配点 31点)

次の I, II に答えよ。ただし、構造式は次の【例】にならって記せ。



I 次の文を読み、問 1～問 7 に答えよ。

分子式 $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5$ で表される芳香族化合物 A は、分子内にエステル結合を 2 つもつ。A に水酸化ナトリウム水溶液を加えると、中和反応によって塩を生じる。1 mol の A を加水分解すると、フェノール、芳香族化合物 B、脂肪族化合物 C が 1 mol ずつ得られる。

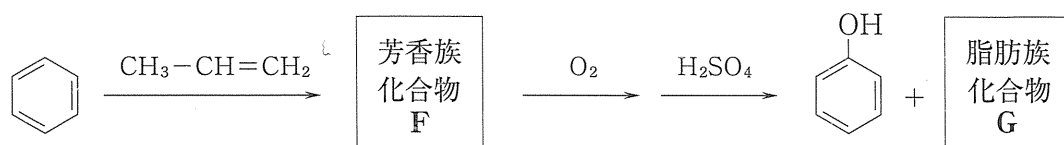
B は、ナトリウムフェノキシドと二酸化炭素を高温・高圧下で反応させた後、希硫酸を加えることで得られる。B を濃硫酸の存在下でメタノールと反応させると、消炎鎮痛剤(塗布薬)として用いられる化合物 D が生じる。また、B を濃硫酸の存在下で無水酢酸と反応させると、解熱鎮痛剤として用いられる化合物 E が生じる。

C は不斉炭素原子をもち、炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると気体が発生する。

問 1 フェノールに関する記述として誤りを含むものを、次の (ア)～(エ) のうちから一つ選び、その記号を記せ。

- (ア) フェノールは、常温・常圧で固体である。
- (イ) フェノールは、金属ナトリウムと反応して気体が発生する。
- (ウ) フェノールの水溶液に臭素水を加えると、白色沈殿が生じる。
- (エ) フェノールにさらし粉水溶液を加えると、赤紫色を呈する。

問 2 フェノールは、工業的にはおもに次の経路で合成される。芳香族化合物 F、脂肪族化合物 G の名称をそれぞれ記せ。



問3 ナトリウムフェノキシドの水溶液に二酸化炭素を通じると、フェノールが遊離する。この反応を化学反応式で記せ。ただし、有機化合物は構造式で記すこと。

問4 化合物 B の構造式を記せ。

問5 化合物 B, D, E のうちから、塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えたときに特有の呈色反応を示すものをすべて選び、その記号を記せ。

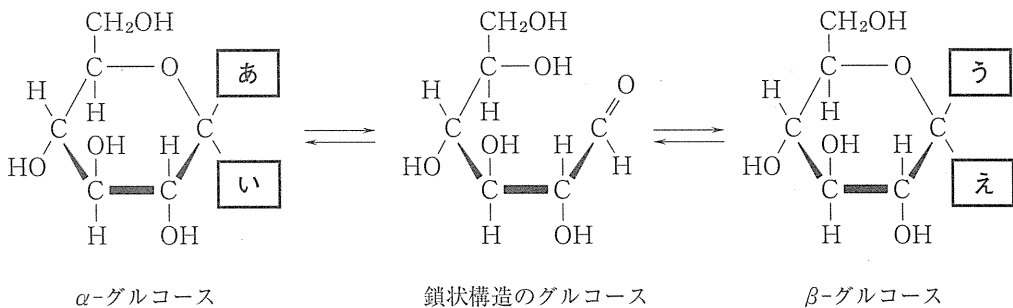
問6 化合物 C の構造式を記せ。

問7 化合物 A の構造式を記せ。

II 次の文を読み、問8～問11に答えよ。ただし、原子量はH=1.0, C=12, O=16とする。

デンプンおよびセルロースは、いずれもグルコースが縮合重合してできた多糖類である。デンプンおよびセルロースに希硫酸を加えて加熱すると、加水分解されて最終的に単糖類であるグルコースが生成する。グルコースは、酵母がもつ酵素群チマーゼのはたらきにより、エタノールと二酸化炭素に分解される。この反応はアルコール発酵とよばれ、酒類の生産などに利用されている。

問8 グルコースは、水溶液中で次のように α -グルコース、鎖状構造のグルコース、 β -グルコースの平衡混合物として存在する。これに関して、下の(1)、(2)に答えよ。



- (1) 空欄 **あ** ~ **え** に適する原子または原子団を記せ。
 (2) 鎖状構造のグルコースには不斉炭素原子が何個存在するか。その数を記せ。

問9 デンプンおよびセルロースに関する記述として誤りを含むものを、次の(ア)～(エ)のうちから一つ選び、その記号を記せ。

- (ア) デンプンは、 α -グルコースが縮合重合した構造をもつ多糖類である。
 (イ) デンプンは、温水に可溶性のアミロースと温水に難溶性のアミロペクチンからなる。
 (ウ) セルロースは、植物の細胞壁の主成分である。
 (エ) セルロースにヨウ素溶液を加えると、青紫色を呈する。

問10 二糖類は、2分子の単糖類が脱水縮合した構造をもつ。次の二糖類(ア)～(エ)について、下の(1)、(2)に答えよ。

(ア) マルトース (イ) スクロース (ウ) ラクトース (エ) セロビオース

(1) 1種類の単糖類からなるものを(ア)～(エ)のうちからすべて選び、その記号を記せ。

(2) フェーリング液を還元しないものを(ア)～(エ)のうちから一つ選び、その記号を記せ。

問11 デンプン 81 g を希硫酸で完全に加水分解し、生成したグルコースのすべてをアルコール発酵によってエタノールに変換したとすると、理論上得られるエタノールの質量は何 g か。四捨五入により有効数字 2 桁で記せ。

3 (配点 22点)

次のⅠ，Ⅱに答えよ。ただし， $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $1.013\times 10^5\text{ Pa}$ (標準状態)における気体のモル体積は 22.4 L/mol ，ファラデー定数は $9.65\times 10^4\text{ C/mol}$ とする。

Ⅰ 次の文を読み，問1～問3に答えよ。

図1に示すように，中央を陽イオン交換膜(陽イオンのみを通す膜)で仕切った電解槽がある。この電解槽の陽極側に 1.00 mol/L の塩化ナトリウム水溶液 100 mL を，陰極側に 0.10 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 100 mL を入れ，陽極に炭素を，陰極に鉄を用いて， 0.50 A の電流を $64\text{ 分 }20\text{ 秒}$ 間流して電気分解を行った。

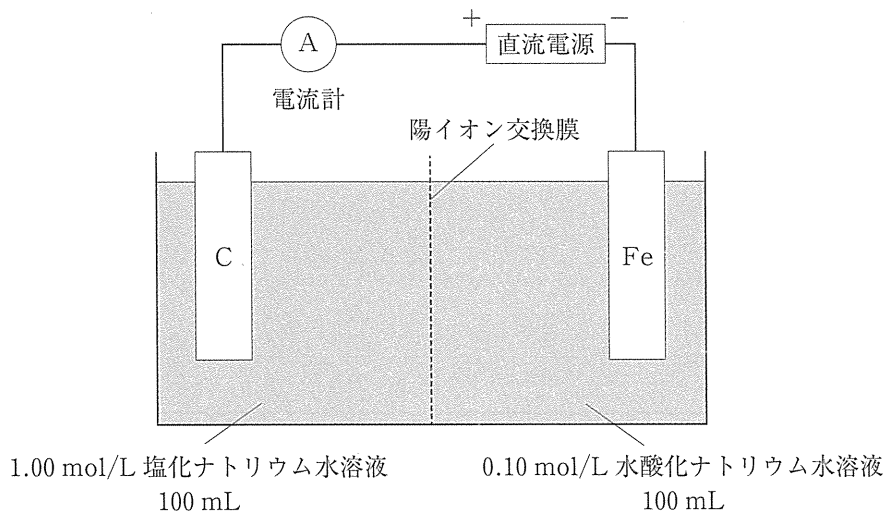


図1

問1 陽極および陰極で起こる変化を、それぞれ電子 e^- を含むイオン反応式で記せ。

問2 陽極および陰極で発生した気体の体積の合計は 0°C , $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ で何 L か。

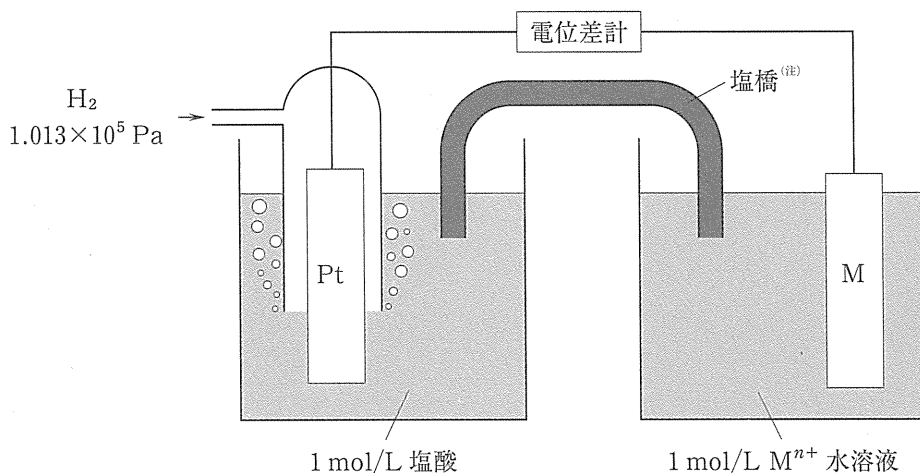
四捨五入により有効数字2桁で記せ。ただし、発生した気体の水への溶解は無視できるものとする。

問3 電気分解後、陰極側の水溶液中の水酸化物イオンのモル濃度は何 mol/L になっ

たか。四捨五入により有効数字2桁で記せ。ただし、電気分解の前後での水溶液の体積変化は無視できるものとする。

II 次の文を読み、問4～問7に答えよ。ただし、陰イオンの影響は考慮しないものとし、温度は常に25℃で一定とする。

白金電極を1 mol/Lの塩酸に浸し、その表面に 1.013×10^5 Paの水素を接触させたものを標準水素電極という。また、ある金属Mの電極を金属イオン M^{n+} を含む水溶液に浸したものを金属Mの半電池という。次の図2に示すようにして、標準水素電極を基準(0 V)として測定される、 M^{n+} のモル濃度を1 mol/Lとした金属Mの半電池の電極電位を、金属Mの標準電極電位という。標準電極電位を用いると、金属の酸化されやすさ、金属イオンの還元されやすさを定量的に表すことができる。



(注) 濃厚な塩化カリウム水溶液などを寒天で固めたもので、二つの水溶液を電気的に接続している。

図2

代表的な金属の標準電極電位 E^0 を次の表1に示す。これより、 E^0 が低い金属ほどイオン化傾向が大きいことがわかる。

表1 標準電極電位

電極反応	標準電極電位 E^0 [V]
$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	-1.68
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0.76
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	+0.34
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	+0.80

2種類の半電池を組み合わせると、電池が形成される。このとき、電極電位が低い方の電極が負極、電極電位が高い方の電極が正極となり、正極の電極電位 $E_{正}$ と負極の電極電位 $E_{負}$ の差が電池の起電力となる。

$$\text{電池の起電力} = E_{正} - E_{負}$$

例えば、1 mol/L の亜鉛イオン Zn^{2+} を含む水溶液に亜鉛 Zn を浸した半電池と、1 mol/L の銅(II)イオン Cu^{2+} を含む水溶液に銅 Cu を浸した半電池を組み合わせた電池(図3)を考える。表1の Cu と Zn の E^0 より、この電池においては、Zn が負極、Cu が正極となり、その起電力は次のように求められる。

$$+0.34 \text{ V} - (-0.76 \text{ V}) = 1.10 \text{ V}$$

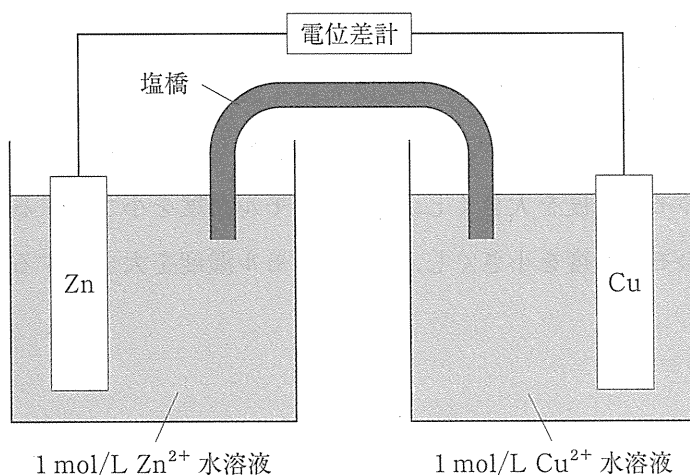


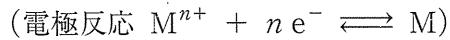
図3

問4 図3の電池を放電させたときに負極で起こる変化を、電子 e^- を含むイオン反応式で記せ。

問5 亜鉛と銅の半電池の代わりに、銀とアルミニウムの半電池を用いて図3と同様の電池を作成した場合、その起電力は何 V になるか。四捨五入により小数第2位まで記せ。ただし、電解液中の金属イオン (Ag^+ および Al^{3+}) のモル濃度はいずれも 1 mol/L とする。

半電池の電極電位は、金属の種類だけでなく、電解液中の金属イオンのモル濃度によっても変化する。25℃における金属 M の電極電位 E_M は、金属 M の標準電極電位 E_M^0 、電解液中の金属イオンのモル濃度 $[M^{n+}]$ 、金属イオンの価数 n を用いて次の式(i)で表される。

$$E_M = E_M^0 + \frac{0.059 \text{ V}}{n} \log_{10} [M^{n+}] \quad \dots (i)$$



問6 図3の電池の起電力をより大きくするためには、それぞれの電解液中の金属イオンのモル濃度をどのように変更すればよいか。最も適切なものを、次の(ア)～(エ)のうちから一つ選び、その記号を記せ。

- (ア) Zn^{2+} 、 Cu^{2+} のモル濃度をともに大きくする。
- (イ) Zn^{2+} 、 Cu^{2+} のモル濃度をともに小さくする。
- (ウ) Zn^{2+} のモル濃度を大きくし、 Cu^{2+} のモル濃度を小さくする。
- (エ) Zn^{2+} のモル濃度を小さくし、 Cu^{2+} のモル濃度を大きくする。

問7 式(i)より、同じ金属でも、金属イオンのモル濃度が異なる半電池を組み合わせると、電池が形成されることがわかる。このような電池を濃淡電池という。

中央を陰イオン交換膜(陰イオンのみを通す膜)で仕切り、電極として銀 Ag を用いて、 0.200 mol/L の Ag^+ を含む水溶液 100 mL と、 0.040 mol/L の Ag^+ を含む水溶液 100 mL を用いて濃淡電池を作成した(図4)。これについて、下の(1)、(2)に答えよ。必要ならば、 $\log_{10} 2 = 0.30$ を用いよ。

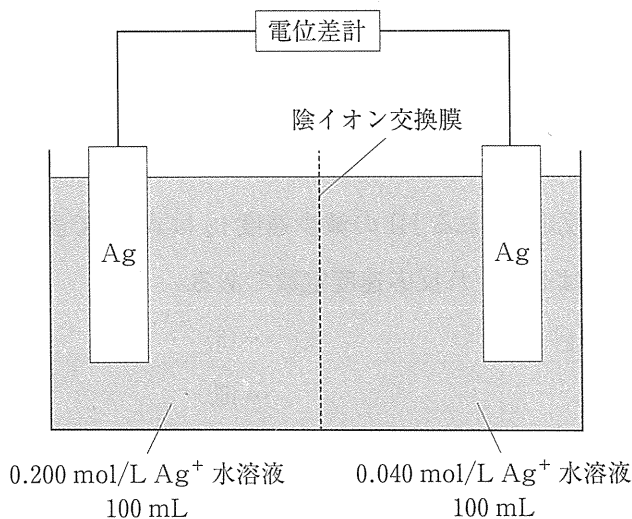


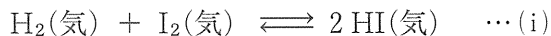
図4

- (1) 図4の濃淡電池の起電力は何Vか。四捨五入により有効数字2桁で記せ。
- (2) この濃淡電池を電位差が0Vになるまで放電させたとき、理論上取り出せる電気量は何Cか。四捨五入により有効数字2桁で記せ。なお、それぞれの水溶液の体積は100 mLで一定とする。

4 (配点 22 点)

次の文を読み、問 1～問 7 に答えよ。ただし、物質はすべて気体状態で存在し、理想気体としてふるまうものとする。また、 $[X]$ は X のモル濃度を表す。

密閉容器に水素 H_2 とヨウ素 I_2 の混合気体を封入して高温に保つと、ヨウ化水素 HI が生成する。この反応は式 (i) で表される可逆反応であり、しばらくすると平衡状態に達する。



式 (i) の可逆反応において、右向きの反応(正反応)による HI の生成速度 v_1 は式 (ii) で、左向きの反応(逆反応)による HI の減少速度 v_2 は式 (iii) で表されることが知られている。なお、 k_1 、 k_2 はそれぞれ反応速度定数である。

$$v_1 = k_1 [H_2] [I_2] \quad \dots (ii)$$

$$v_2 = k_2 [HI]^2 \quad \dots (iii)$$

反応開始直後は式 (i) の正反応のみが起こるが、 HI が生成すると式 (i) の逆反応も起こるようになるため、みかけの HI の生成速度 v は次の式 (iv) で表される。

$$v = v_1 - v_2 \quad \dots (iv)$$

問 1 式 (i) の正反応について、触媒を用いた場合の k_1 は、触媒を用いなかった場合の k_1 と比べてどうなるか。次の (ア)～(ウ)のうちから適切なものを一つ選び、その記号を記せ。ただし、触媒を用いること以外の条件は同じとする。

(ア) 大きくなる (イ) 小さくなる (ウ) 変わらない

問 2 みかけの HI の生成速度 v は時間の経過とともにどのように変化するか。反応開始後の時間と v の関係を表すグラフの概形を、解答用紙の図中に実線(—)で記せ。ただし、図中の v_0 は反応開始時(時間 0)の v の値を、 t_e は平衡状態に達した時間を表す。また、グラフは平衡状態に達した後の時間についても記すこと。

問 3 式 (i) の反応の平衡定数 K を、 k_1 および k_2 を用いた式で表せ。

容積可変の密閉容器に 1.50 mol の H_2 と 1.50 mol の I_2 からなる混合気体を封入して、以下の操作 1～操作 4 を行った。

操作 1 : 温度を $T \text{ [K]}$, 容積を $V \text{ [L]}$ に保ったところ, 式 (i) の反応が起こって平衡状態に達した(状態 1)。このとき, 容器内の混合気体中の HI のモル分率は 0.800 であった。

操作 2 : 状態 1 から, 温度を一定に保ったまま, 容積を $2V \text{ [L]}$ にして十分な時間放置した(状態 2)。

操作 3 : 状態 1 から, 温度と容積を一定に保ったまま, 6.00 mol の HI を加えて十分な時間放置した(状態 3)。

操作 4 : 状態 1 から, 温度と容積を一定に保ったまま, $a \text{ [mol]}$ の H_2 と $3a \text{ [mol]}$ の HI を加えて十分な時間放置した(状態 4)。状態 4 における I_2 の物質量は, 状態 1 における I_2 の物質量と等しかった。

問 4 状態 1 について次の (1), (2) に答えよ。答の数値は四捨五入により有効数字 2 桁で記せ。

- (1) 状態 1 における HI の物質量は何 mol か。
- (2) 温度 $T \text{ [K]}$ における式 (i) の反応の平衡定数 K はいくらか。

問 5 状態 2 における HI の物質量は, 状態 1 における HI の物質量と比べてどうなるか。また, 状態 2 における v_1 は, 状態 1 における v_1 と比べてどうなるか。それぞれについて適切なものを, 次の (ア)～(ウ) のうちから一つずつ選び, その記号を記せ。

- (ア) 大きくなる (イ) 小さくなる (ウ) 変化しない

問 6 状態 3 における v_1 は, 状態 1 における v_1 の何倍か。四捨五入により有効数字 2 桁で記せ。

問 7 操作 4 で加えた H_2 の物質量 a は何 mol か。四捨五入により有効数字 2 桁で記せ。