

## 化 学

(注意) 問題文中に指定がない場合、解答にあたって必要ならば、次の数値および条件を用いよ。

原子量：H = 1.01, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0, Na = 23.0,

S = 32.1, Cl = 35.5, K = 39.1, Cr = 52.0

0.0℃の絶対温度：273.0 K

0.0℃,  $1.013 \times 10^5$  Pa (=標準状態)の気体 1.00 mol の体積：22.4 L

25.0℃における水のイオン積： $K_w = 1.00 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$

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

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

気体はすべて、理想気体としてふるまうものとする。

**第1問** 以下の問1～5の各群の①～⑤の中には、それぞれの問いの指示に該当するものが一つだけあるか、一つもないかのいずれかである。指示に該当するものが①～⑤の中に存在する場合は、①～⑤のうちから最も適切なものを一つ選べ。該当するものがない場合は⑥を選べ。

問 1 

|   |
|---|
| 1 |
|---|

指示：誤りを含まないもの

- ① 植物で行われる、光を吸収して二酸化炭素と水からグルコースを合成する反応は、光化学反応を利用している。
- ② 水素  $\text{H}_2$  と塩素  $\text{Cl}_2$  の混合気体に強い光を当てると、爆発的に反応して塩化水素  $\text{HCl}$  を生じる。この反応を化学発光という。
- ③ 臭化銀  $\text{AgBr}$  は光によって分解し、酸化銀  $\text{Ag}_2\text{O}$  を生じる。
- ④ ルミノールと過酸化水素を触媒存在下で反応させると、赤い光を発する。
- ⑤ ナトリウムイオンを含む物質を炎の中にいれると、炎が赤色を示す。これを炎色反応という。
- ⑥ (①～⑤のいずれも誤りを含む。)

問 2 2

指示：a～fのうち、互いに同素体でない組み合わせだけを選んだもの

- a. クロム酸カリウムと二クロム酸カリウム
- b. 斜方硫黄とゴム状硫黄
- c. 酸素とオゾン
- d. フラーレンとダイヤモンド
- e. 水と過酸化水素
- f. 黄リンと赤リン

- ① aとe
- ② cとe
- ③ cとd
- ④ dとf
- ⑤ bとf
- ⑥ (①～⑤のどれもあてはまらない。)

問 3 3

指示：原子やイオンの半径の比較に関する説明として誤りを含まないもの

- ① 酸化物イオン  $O^{2-}$  はフッ化物イオン  $F^-$  よりも大きく、カリウムイオン  $K^+$  はカルシウムイオン  $Ca^{2+}$  よりも大きい。
- ② 酸化物イオンは硫化物イオン  $S^{2-}$  よりも大きく、フッ化物イオンはナトリウムイオン  $Na^+$  よりも大きい。
- ③ 硫化物イオンは塩化物イオン  $Cl^-$  よりも大きく、マグネシウムイオン  $Mg^{2+}$  はカリウムイオンよりも大きい。
- ④ マグネシウムイオンはナトリウムイオンよりも小さく、硫化物イオンはカルシウムイオンよりも小さい。
- ⑤ 硫化物イオンは硫黄原子  $S$  よりも小さく、カリウムイオンはカリウム原子  $K$  よりも小さい。
- ⑥ (①～⑤のいずれも誤りを含む。)

問 4

4

指示：誤りを含むもの

- ① アルコールはその分子に含まれるヒドロキシ基の数に応じて、第一級アルコール、第二級アルコール、第三級アルコールに分類される。
- ② アルコールは、分子間で水素結合を形成する。そのため、同程度の分子量を持つ炭化水素に比べると、融点や沸点が高い。
- ③ 直鎖状アルカンの一方の末端にある炭素原子に結合した水素原子を一個だけヒドロキシ基に置換した構造を持つアルコールのうち、分子を構成する炭素原子の数が少ないものは水によく溶けるが、炭素原子の数が多くなると、水に溶けにくくなる。
- ④ 硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液で2-プロパノールを酸化すると、アセトンが生成する。
- ⑤ エタノールを濃硫酸と加熱すると、反応温度に応じてジエチルエーテルまたはエチレンが生じる。
- ⑥ (①～⑤のどこにも誤りは含まれていない。)

問 5

5

指示：誤りを含むもの

- ① シクロヘキサン  $C_6H_{12}$  は、飽和炭化水素であるヘキサン  $C_6H_{14}$  に比べて水素原子 H の数が 2 個少ないが、飽和炭化水素である。
- ② ドイツのウェーラーは、有機化合物である尿素  $CO(NH_2)_2$  を無機化合物から得ることに成功した。彼はこれにより、有機化合物を無機化合物から人工的に合成できることを示した。
- ③ 無機化合物に比べ、有機化合物の種類はきわめて多い。その理由として、炭素原子や水素原子には 4 個の価電子があり、それらが共有結合によって次々に結合し、さまざまな形の分子をつくることがあげられる。
- ④ 炭素、水素、酸素のみからなる有機化合物の元素分析では、酸化銅(Ⅱ)  $CuO$  は分析試料の完全燃焼を助けるために用いられる。また、塩化カルシウム  $CaCl_2$  はこの完全燃焼によって生じた水  $H_2O$  のみを、ソーダ石灰は二酸化炭素  $CO_2$  のみを、それぞれ吸収させるために用いられる。
- ⑤ 分子式とは、分子を構成する原子の元素記号と原子の数を表した化学式である。示性式とは、分子式の中から官能基に相当する部分を抜き出して表し、その分子がもつ特有の性質がわかるようにした化学式である。
- ⑥ (①～⑤のどこにも誤りは含まれていない。)

第2問 硫酸  $\text{H}_2\text{SO}_4$  に関する以下の各問い(問1～7)に答えよ。

問1 次の各反応式で表した反応のうち、硫酸が酸化剤として働いているものはどれか。該当するものを、以下の①～⑧のうちから一つ選べ。

6

- ①  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}$
- ②  $2\text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{CH}_3\text{COOH}$
- ③  $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{BaSO}_4 + 2\text{HCl}$
- ④  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- ⑤  $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HNO}_3$
- ⑥  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$
- ⑦  $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- ⑧  $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{HF}$

問2 スクロース  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  に濃硫酸を加えると、スクロースは炭化する。これは、濃硫酸がもつどのような性質(作用)に基づくものか。最も適切なものを、以下の①～⑪のうちから一つ選べ。

7

- |        |        |        |        |
|--------|--------|--------|--------|
| ① 揮発性  | ② 不揮発性 | ③ 感光性  | ④ 相補性  |
| ⑤ 疎水性  | ⑥ 配向性  | ⑦ 還元作用 | ⑧ 酸化作用 |
| ⑨ 乳化作用 | ⑩ 脱水作用 | ⑪ 緩衝作用 |        |

問 3 以下の①～⑩の金属の中から、次の②、⑤の両方を満たすものをすべて選び、解答欄  にそれらすべてをマークせよ。なお、この問題では、選択した正解選択肢の数に応じて得点を与え、選択した不正解選択肢の数に応じて減点する。なお、選択した不正解選択肢の数が選択した正解選択肢の数を上回る場合は 0 点とする。

② 希硫酸を加えても、水素  $\text{H}_2$  を発生しない。

⑤ 熱濃硫酸と反応すると、二酸化硫黄  $\text{SO}_2$  が発生する。

- |            |           |             |        |
|------------|-----------|-------------|--------|
| ① 金 Au     | ② カリウム K  | ③ カルシウム Ca  | ④ 銀 Ag |
| ⑤ スズ Sn    | ⑥ 鉄 Fe    | ⑦ 銅 Cu      |        |
| ⑧ ナトリウム Na | ⑨ ニッケル Ni | ⑩ マグネシウム Mg |        |

問 4  $25.0^\circ\text{C}$  で質量パーセント濃度が 50.0 %、密度が  $1.40\text{ g/cm}^3$  の希硫酸  $x\text{ mL}$  を水で希釈し、 $25.0^\circ\text{C}$ 、 $0.400\text{ mol/L}$  の希硫酸を  $100.0\text{ mL}$  得た。 $x$  に最も近い数値を、以下の①～⑪のうちから一つ選べ。なお、 $25.0^\circ\text{C}$  における水の密度を  $0.997\text{ g/cm}^3$  とする。

mL

- |        |        |        |        |        |        |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| ① 1.44 | ② 2.80 | ③ 3.93 | ④ 5.61 | ⑤ 7.85 | ⑥ 10.3 |
| ⑦ 14.4 | ⑧ 22.0 | ⑨ 39.3 | ⑩ 56.1 | ⑪ 78.5 |        |

問 5 25.0℃の0.100 mol/L 希硫酸 30.0 mL と 25.0℃の0.100 mol/L 水酸化ナトリウム NaOH 水溶液 70.0 mL を均一に混合したところ、25.0℃でちょうど 100.0 mL の水溶液(「水溶液 A」とする)が得られた。この温度における水溶液 A の水素イオン濃度  $[H^+]$  は何 mol/L と計算されるか。最も適切な数値を、以下の①～⑩のうちから一つ選べ。ただし、水溶液 A において、溶質はすべて完全に電離しているものとする。

10 mol/L

- ①  $1.00 \times 10^{-14}$    ②  $5.00 \times 10^{-14}$    ③  $1.00 \times 10^{-13}$    ④  $2.50 \times 10^{-13}$   
 ⑤  $1.00 \times 10^{-12}$    ⑥  $2.50 \times 10^{-12}$    ⑦  $1.00 \times 10^{-11}$    ⑧  $1.00 \times 10^{-7}$   
 ⑨  $1.00 \times 10^{-2}$    ⑩  $4.00 \times 10^{-2}$    ⑪  $1.10 \times 10^{-1}$

問 6 白金電極を用いて、0.400 mol/L 希硫酸 100.0 mL に 1.00 A (アンペア) の電流を 10 分 0 秒間流して、水を電気分解した。この電気分解によって陰極に発生する気体は何か。正しいものを、以下の①～⑩のうちから一つ選べ。

11

- ① 水素  $H_2$    ② 酸素  $O_2$    ③ 窒素  $N_2$    ④ 塩素  $Cl_2$   
 ⑤ 硫化水素  $H_2S$    ⑥ 二酸化硫黄  $SO_2$    ⑦ 三酸化硫黄  $SO_3$   
 ⑧ 一酸化窒素  $NO$    ⑨ 二酸化窒素  $NO_2$    ⑩ 塩化水素  $HCl$

問 7 問 6 の電気分解によって陰極に発生する気体の体積は、0.0℃、 $1.013 \times 10^5$  Pa で何 L か。最も適切な数値を、以下の①～⑩のうちから一つ選べ。ただし、発生した気体は水に溶けないものとする。

12 L

- ①  $5.80 \times 10^{-4}$    ②  $1.16 \times 10^{-3}$    ③  $2.32 \times 10^{-3}$    ④  $3.11 \times 10^{-3}$   
 ⑤  $6.21 \times 10^{-3}$    ⑥  $1.16 \times 10^{-2}$    ⑦  $3.48 \times 10^{-2}$    ⑧  $4.64 \times 10^{-2}$   
 ⑨  $6.96 \times 10^{-2}$    ⑩  $1.39 \times 10^{-1}$

**第3問** 塩化アンモニウム  $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液について、以下の各問い(問1～5)に答えよ。

一定量の水に溶かすことができる塩化アンモニウムの量は、温度により変化する。これを 100 g の水に溶かすことができる塩化アンモニウムの質量の最大値として表したグラフが図1である。

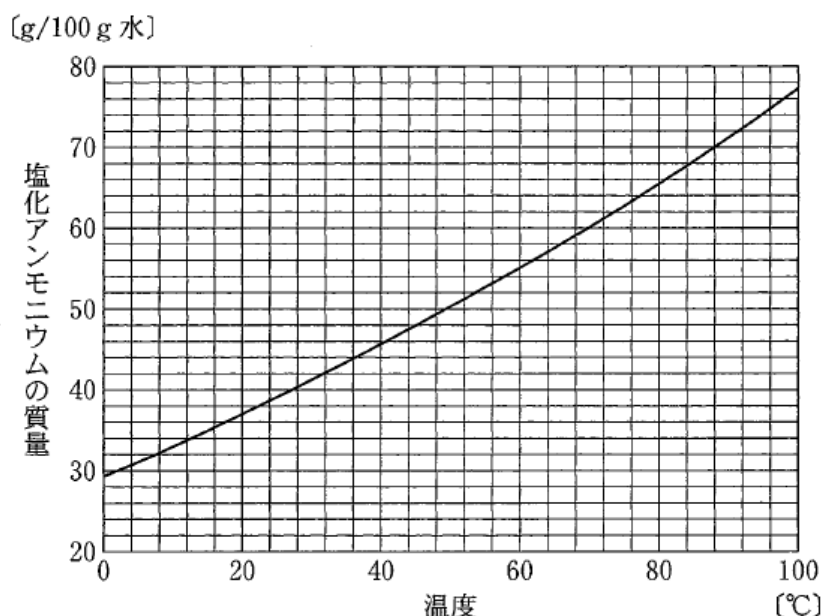


図1 塩化アンモニウムの溶解度曲線

塩化アンモニウムの結晶と水を 20.0 °C で十分に混合すると、両者の量の比によって、塩化アンモニウムの結晶と飽和水溶液との混合物や、溶け残りのない均一な塩化アンモニウム水溶液が得られる(以降、これらを「試料」とよぶ)。試料を冷却すると、その濃度によって氷(固体状態の  $\text{H}_2\text{O}$ )ができたり塩化アンモニウムの結晶が析出したりする。そして、 $-15.8\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下になると、その濃度によらず、氷と塩化アンモニウムの結晶との混合物になることが知られている。図2は、縦軸に温度、横軸に試料中の塩化アンモニウムの質量百分率をとって試料の状態を示した図である。例えば、15 % の塩化アンモニウム水溶液を 10.0 °C から徐々に冷却していくと、約  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  で氷が析出し始め、氷と塩化アンモニウム水溶液との混合物になる。そして、 $-15.8\text{ }^{\circ}\text{C}$  で試料全体が固体となる。

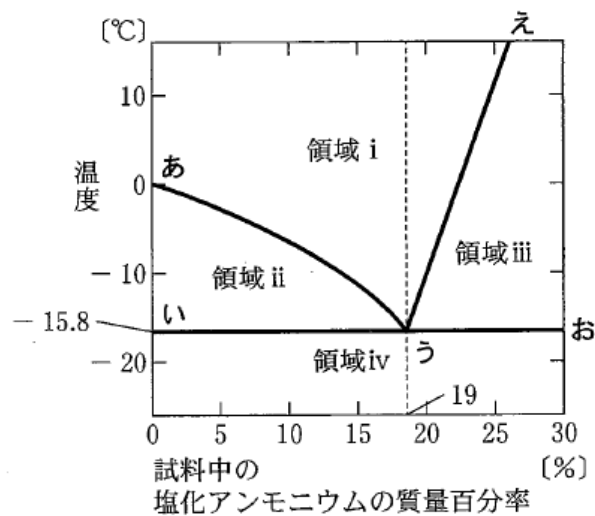


図2 塩化アンモニウムと水との混合物の状態を示した図

(領域 i : 塩化アンモニウム水溶液, 領域 ii : 塩化アンモニウム水溶液 + 氷, 領域 iii : 塩化アンモニウム水溶液 + 塩化アンモニウムの結晶, 領域 iv : 氷 + 塩化アンモニウムの結晶。ただし, 横軸の値が 0 % のとき領域 ii と領域 iv は「氷」のみとなる。)

問 1 88.0 °C における塩化アンモニウム飽和水溶液の質量パーセント濃度を求めよ。答えを   と最大 2 桁の整数で表すとき, ,  として最も適切な数値を, 下記の①~⑩のうちからそれぞれ一つずつ選べ。なお, 例えば 5 % と解答する場合は,  に⑩,  に⑤を, それぞれマークせよ。

- |     |                                 |                                 |     |     |  |
|-----|---------------------------------|---------------------------------|-----|-----|--|
|     | <input type="text" value="13"/> | <input type="text" value="14"/> | %   |     |  |
| ① 1 | ② 2                             | ③ 3                             | ④ 4 | ⑤ 5 |  |
| ⑥ 6 | ⑦ 7                             | ⑧ 8                             | ⑨ 9 | ⑩ 0 |  |

問 2 図 2 の領域 i ~ iii のうち, 液体の部分が常に塩化アンモニウムの飽和水溶液となっている領域はどれか。正しいものを, 以下の①~⑧のうちから一つ選べ。

- 
- |                       |                |                 |
|-----------------------|----------------|-----------------|
| ① 領域 i                | ② 領域 ii        | ③ 領域 iii        |
| ④ 領域 i と領域 ii         | ⑤ 領域 i と領域 iii | ⑥ 領域 ii と領域 iii |
| ⑦ 領域 i と領域 ii と領域 iii | ⑧ どの領域も該当しない   |                 |

問 3 図 2 における曲線う—えの延長が、 $20.0^{\circ}\text{C}$  でとると予想される横軸の値に最も近い数値を、以下の①～⑩のうちから一つ選べ。

16 %

- |      |      |      |      |      |
|------|------|------|------|------|
| ① 23 | ② 25 | ③ 27 | ④ 29 | ⑤ 31 |
| ⑥ 33 | ⑦ 34 | ⑧ 37 | ⑨ 38 | ⑩ 40 |

問 4 図 2 から言えることとして正しいものはどれか。以下の①～⑥のうちから三つ選べ。

17

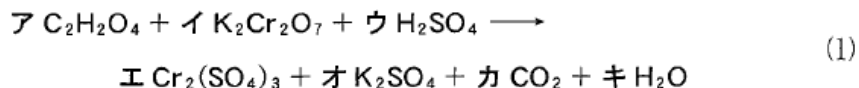
- ①  $10.0^{\circ}\text{C}$  の「試料」を冷却して氷と塩化アンモニウムの結晶との混合物としたものを、 $-20.0^{\circ}\text{C}$  から徐々に加熱したとき、 $-15.8^{\circ}\text{C}$  でとけ始めたならば、元の「試料」中の塩化アンモニウムの質量百分率は 19 % だったと言える。
- ②  $10.0^{\circ}\text{C}$  の「試料」を冷却して  $-10.0^{\circ}\text{C}$  としたとき、塩化アンモニウム水溶液の質量パーセント濃度が 19 % であるならば、その水溶液は飽和水溶液である。
- ③ 塩化アンモニウムの質量百分率が 10 % の「試料」100 g を  $-10.0^{\circ}\text{C}$  まで冷却して氷と塩化アンモニウム水溶液との混合物としたものに、塩化アンモニウムの結晶を 11 g 加え、温度を  $-10.0^{\circ}\text{C}$  に保ちながらよくかき混ぜると、混合物に含まれていた氷はやがてすべてとける。
- ④ 曲線あ—うが示すのは、塩化アンモニウムの水に対する溶解度曲線である。
- ⑤ 曲線あ—うが示すのは、水の凝固点降下である。
- ⑥ 曲線う—えが示すのは、水の凝固点降下である。

問 5 水 100 g に  $0.0^{\circ}\text{C}$  で溶かすことができる塩化アンモニウムの質量の最大値は 29.4 g である。 $0.0^{\circ}\text{C}$  の飽和水溶液 100 g を  $-15.8^{\circ}\text{C}$  で凍り始める直前まで冷やすと析出する塩化アンモニウムの質量は何 g か。最も近い数値を、以下の①～⑪のうちから一つ選べ。

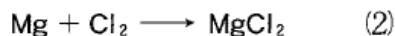
18 g

- |        |        |        |        |        |        |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| ① 3.7  | ② 4.6  | ③ 6.1  | ④ 8.0  | ⑤ 9.3  | ⑥ 10.4 |
| ⑦ 11.3 | ⑧ 12.8 | ⑨ 14.7 | ⑩ 16.0 | ⑪ 18.4 |        |

**第4問** 希硫酸で酸性にしたシュウ酸  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  水溶液の二クロム酸カリウム  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  水溶液による酸化還元滴定に関する以下の各問い(問1～4)に答えよ。  
 なお、この滴定では、式(1)に示す化学反応のみが起こるものとする(ア～キは係数であり、この化学反応式では、その値が1である場合も省略せずに1と記してあるものとする)。



問1 式(2)で表される酸化還元反応について、これに伴う原子1個あたりの酸化数の変化を「マグネシウム原子が2電子酸化され、塩素原子は1電子還元された」と記述するとき、式(1)に関する記述として正しいものを、以下の①～⑪のうちから一つ選べ。



19

- ① クロム原子が6電子酸化され、炭素原子は6電子還元された。
- ② クロム原子が5電子酸化され、炭素原子は1電子還元された。
- ③ クロム原子が4電子酸化され、炭素原子は2電子還元された。
- ④ クロム原子が3電子酸化され、炭素原子は1電子還元された。
- ⑤ クロム原子が2電子酸化され、炭素原子は2電子還元された。
- ⑥ 炭素原子が1電子酸化され、クロム原子は2電子還元された。
- ⑦ 炭素原子が2電子酸化され、クロム原子は2電子還元された。
- ⑧ 炭素原子が1電子酸化され、クロム原子は3電子還元された。
- ⑨ 炭素原子が2電子酸化され、クロム原子は3電子還元された。
- ⑩ 炭素原子が2電子酸化され、クロム原子は6電子還元された。
- ⑪ 炭素原子が6電子酸化され、クロム原子は6電子還元された。

問 2 式(1)に関する下記の各説明のうち、正しいものを、以下の①～⑪のうちからすべて選び、解答欄 20 にそれらすべてをマークせよ。ただし、この問題では、選択した正解選択肢の数に応じて得点を与え、選択した不正解選択肢の数に応じて減点する。

20

- ① アとキは等しい。
- ② アはキの2倍に等しい。
- ③ アとイの和はウに等しい。
- ④ アとイとウの和はエとオとカの和に等しい。
- ⑤ アとウの和はキに等しい。
- ⑥ イとエとオは等しい。
- ⑦ イとエとオの和はアに等しい。
- ⑧ カはアの2倍に等しい。
- ⑨ カとキは等しい。
- ⑩ カとキの和はウの3倍に等しい。
- ⑪ キはアの2倍に等しい。

問 3 1.500 mol/L シュウ酸水溶液 10.00 mL を採取し、2.000 mol/L 希硫酸を 15.00 mL 加えて得られた溶液を濃度不明の二クロム酸カリウム水溶液で滴定すると、25.00 mL 滴下したところで終点となった。この滴定に使用した二クロム酸カリウム水溶液の濃度は何 mol/L か。最も近い数値を、以下の①～⑪のうちから一つ選べ。ただし、すべての水溶液の温度は、滴定の前後を通じて 25.0℃ で一定とする。

21

 mol/L

- |                         |                         |                         |                         |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| ① $1.00 \times 10^{-2}$ | ② $2.00 \times 10^{-2}$ | ③ $5.00 \times 10^{-2}$ | ④ $1.00 \times 10^{-1}$ |
| ⑤ $1.50 \times 10^{-1}$ | ⑥ $2.00 \times 10^{-1}$ | ⑦ $6.00 \times 10^{-1}$ | ⑧ 1.00                  |
| ⑨ 2.00                  | ⑩ 2.50                  | ⑪ 5.00                  |                         |

問 4 問 3 の滴定の終点における水溶液の pH が、この水溶液中に含まれる未反応の硫酸の濃度のみによって決まるものとするとき、その pH はいくらとなるか。最も近い数値を、以下の①～⑪のうちから一つ選べ。ただし、滴定の終点における水溶液について、25.0℃、 $1.013 \times 10^5$  Pa で気体となる物質は溶けておらず、未反応の硫酸は完全に電離しているものとする。また、水溶液同士の混合によって得られる水溶液の体積は、混合前の各水溶液の体積の和に等しく、化学反応の影響を受けないものとする。なお、この問題に解答するにあたり必要ならば、次の各数値を用いよ。 $\log_{10} 2 = 3.01 \times 10^{-1}$ ,

$$\log_{10} 3 = 4.77 \times 10^{-1}, \log_{10} 5 = 6.99 \times 10^{-1}, \log_{10} 7 = 8.45 \times 10^{-1}$$

22

- |       |       |       |       |       |       |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ① 0.0 | ② 0.1 | ③ 0.4 | ④ 0.7 | ⑤ 1.1 | ⑥ 1.4 |
| ⑦ 1.5 | ⑧ 1.7 | ⑨ 2.4 | ⑩ 5.7 | ⑪ 7.0 |       |