

理科 試験問題

平成31年3月12日

自 9時00分

至 11時30分

答案作成上の注意

- 1 試験開始の合図があるまでは、この問題冊子の中を見てはいけません。
- 2 配付されるのは、この問題冊子（13ページ）のほかに、解答用紙（4枚）と下書き用紙（1枚）です。
- 3 解答用紙には、問題番号Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳが指定してあります。それぞれの問題の解答は、指定した解答用紙に記入すること。
- 4 監督者の指示に従って、すべての解答用紙と下書き用紙の所定の場所に受験番号を記入すること。
- 5 配付した解答用紙は、持ち出してはいけません。
- 6 試験終了後、問題冊子および下書き用紙は持ち帰ること。
- 7 下書き用紙は、両面使用して構いません。
- 8 計算に必要な場合には、次の値を用いること。

原子量

H:1.00 C:12.0 O:16.0 Na:23.0 S:32.0

K:39.0 I:127.0

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

- 9 計算問題を解答する場合には、有効数字に注意し、必要ならば四捨五入すること。
- 10 字数制限のある設問については、句読点を含めた字数で答えること。

このページは白紙です。

このページは白紙です。

〔I〕 次の文章を読み、問1～問7の答えを解答欄に記入せよ。

元素の周期表において、元素は1, 2, 12～族の元素からなるグループと3～11族の元素からなるグループに分けられる。前者は元素とよばれる。

水素を除く1族の元素は金属とよばれ、その単体はいずれも銀白色でやわらかく、酸素や水と反応しやすく、炎色反応を示すなど、<sup>(a)</sup>さまざまな性質をもつ。2族の元素のうち、<sup>(b)</sup>第4周期の元素の酸化物は白色の固体で、乾燥剤や発熱剤として用いられる。一方、同元素の水酸化物も白色の固体で、<sup>(c)</sup>その飽和水溶液は二酸化炭素と反応して沈殿を生じることから、二酸化炭素の検出に用いられる。

第2周期14族の元素である<sup>(d)</sup>炭素の単体にはいくつかの同素体が存在することが知られており、それらは結晶構造や電気的性質などが異なっている。族の元素は元素とよばれ、化学結合をほとんどつくらない。

3～11族の元素はすべて金属元素である。<sup>(e)</sup>金属結晶はやに富むので、たとえば、第6周期11族の元素の単体1gは、約3000mの長さまで引き伸ばすことができ、0.5 m<sup>2</sup>の面積まで広げることができる。また、3～11族の元素のイオンや化合物は有色のものが多い。たとえば、第4周期8族の元素では、酸化数+2のイオンからなる硫酸塩の水溶液は淡緑色であり、<sup>(f)</sup>酸化数+3のイオンにシアニドが配位した錯イオンを含む水溶液は黄色である。

問1 文章中の～に入る最も適切な語または数字を答えよ。

問2 下線部(a)に関して、第2～第6周期に属する1族の5個の元素について述べた次の(あ)～(か)の中から正しいものをすべて選び、記号で答えよ。

- (あ) 第2周期に属する元素の原子は、イオン化エネルギーが5個の元素の中で最も大きく、化合物は黄色の炎色反応を示す。
- (い) 第2周期に属する元素の単体は、融点が5個の元素の中で最も高く、石油(灯油)に浮く。
- (う) 第3周期に属する元素の単体は、石油(灯油)に沈み、化合物は黄色の炎色反応を示す。
- (え) 第4周期に属する元素の原子は、イオン化エネルギーが5個の元素の中で最も大きく、化合物は赤紫色の炎色反応を示す。

(お) 第5周期に属する元素の単体の融点は  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  より高く、化合物は赤色～深赤色の炎色反応を示す。

(か) 第6周期に属する元素の原子は、イオン化エネルギーが5個の元素の中で最も小さく、単体の融点は5個の元素の中で最も低い。

問3 下線部(b)の酸化物の化学式を記せ。

問4 下線部(c)について、以下の問い(i)と(ii)に答えよ。

(i) この反応の化学反応式を記せ。

(ii) 沈殿が生じたのち、さらに二酸化炭素を通じるとその沈殿が消失した。沈殿が消失する反応の化学反応式を記せ。

問5 下線部(d)について、ダイヤモンドも黒鉛も共有結合の結晶であるが、ダイヤモンドが黒鉛よりも硬い理由を、「ダイヤモンドは」で書き始め、50字以内で説明せよ。

問6 下線部(e)について、以下の問い(i)～(iv)に答えよ。ある金属の結晶は単位格子の一辺の長さが  $a$  [cm] の面心立方格子である。なお、解答に根号を用いる場合は、開平せず根号のままで記せ。

(i) この原子の半径  $r$  [cm] を  $a$  を用いて表せ。

(ii) 結晶の密度が  $b$  [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ] であるとき、この金属原子1個の質量  $m$  [g] を  $a$  と  $b$  を用いて表せ。

(iii) この金属結晶が体心立方格子に変化した場合、その単位格子の一辺の長さ  $c$  [cm] を  $a$  を用いて表せ。

(iv) 面心立方格子から体心立方格子に変化した結果、密度が何倍になるか答えよ。

問7 下線部(f)に関して、以下の問い(i)と(ii)に答えよ。

(i) 配位しているシアニドの数を答えよ。

(ii) この錯イオンの水溶液に、同元素の酸化数+3のイオンを含む水溶液を加えたとき、どのような変化が見られるか。15字以内で記せ。

〔Ⅱ〕 次の文章を読み、問 1～問 4 の答えを解答欄に記入せよ。

ヨウ化物イオン  $\text{I}^-$  は還元剤としてはたらし、電子を放出してヨウ素  $\text{I}_2$  になる。逆に、ヨウ素  $\text{I}_2$  が電子を受け取ってヨウ化物イオン  $\text{I}^-$  になる場合は、ヨウ素  $\text{I}_2$  が酸化剤になる。これらの反応を用いて、以下の二つの滴定（実験 1 および実験 2）を行った。なお、ヨウ素  $\text{I}_2$  は水に溶けにくいので、ヨウ化カリウム  $\text{KI}$  水溶液にヨウ素  $\text{I}_2$  を溶かしてヨウ素ヨウ化カリウム水溶液（ヨウ素溶液）にする。

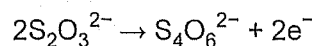
実験 1：

濃度が  $1.0 \text{ mol/L}$  未満の過酸化水素  $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液  $20.0 \text{ mL}$  に、じゅうぶん量の硫酸と  $1.0 \text{ mol/L}$  のヨウ化カリウム  $\text{KI}$  を含む水溶液  $50.0 \text{ mL}$  を加え反応させた。次に、この反応液にデンプンを加え、 $1.0 \text{ mol/L}$  のチオ硫酸ナトリウム  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  水溶液で滴定したところ、 $10.0 \text{ mL}$  滴下したときに終点に達した。

実験 2：

濃度未知の硫化水素  $\text{H}_2\text{S}$  水溶液  $50.0 \text{ mL}$  に、 $0.10 \text{ mol/L}$  のヨウ素溶液  $50.0 \text{ mL}$  を加え反応させた。次に、この反応液にデンプンを加え、 $0.10 \text{ mol/L}$  のチオ硫酸ナトリウム  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  水溶液で滴定したところ、 $20.0 \text{ mL}$  滴下したときに終点に達した。

なお、チオ硫酸イオン  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  は  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  になることにより、電子を放出する。



問 1 実験 1 について、以下の問い (i)～(iv) に答えよ。

- (i) ヨウ化カリウムと過酸化水素が反応するときの化学反応式を記せ。ただし、イオン式を含めないこと。
- (ii) ヨウ素とチオ硫酸ナトリウムが反応するときの化学反応式を記せ。ただし、イオン式を含めないこと。
- (iii) 実験 1 で用いた過酸化水素水の濃度  $[\text{mol/L}]$  を有効数字 2 桁で求めよ。
- (iv) 実験 1 で、過酸化水素をチオ硫酸ナトリウムで直接滴定できない理由を 20 字以内で説明せよ。

問2 実験2について、以下の問い(i)と(ii)に答えよ。

(i) ヨウ素と硫化水素が反応するときの化学反応式を記せ。ただし、イオン式を含めないこと。

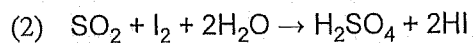
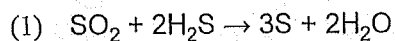
(ii) 実験2 で用いた硫化水素水溶液の濃度 [mol/L] を有効数字2桁で求めよ。

問3 デンプンについて、以下の問い(i)と(ii)に答えよ。

(i) デンプンがヨウ素分子と反応すると呈色する。呈色する理由を、デンプンの分子構造にもとづいて30字以内で説明せよ。

(ii) もち米からつくったデンプンがヨウ素分子と反応すると、青紫色ではなく赤紫色を呈する理由を、デンプンの成分にもとづいて20字以内で説明せよ。

問4 同じ物質が、反応する相手によって酸化剤になる場合もあれば、還元剤になる場合もある。次の反応(1)と(2)において、二酸化硫黄  $\text{SO}_2$  は酸化剤あるいは還元剤のいずれの役割をもつか、それぞれ答えよ。



〔Ⅲ〕 次の文章を読み、問1～問6の答えを解答欄に記入せよ。

実験室において、化学反応により発生した飽和炭化水素 A の気体を、水上置換によってメスシリンダーに捕集した。1.88×10<sup>2</sup> mg の A を捕集したとき、メスシリンダー内外の水面の高さを一致させた状態で捕集された気体の体積を測ったところ、27 °C で 3.00×10<sup>2</sup> mL であった。

次に、捕集した A の一部をじゅうぶん乾燥したのち、乾燥した酸素中で完全燃焼させたところ、二酸化炭素が 22.0 mg、水が  mg 得られた。

一方、(a) 151 °C に保った密閉容器に乾燥した A とじゅうぶん量の乾燥した酸素を入れて完全燃焼させたところ、水蒸気 2.00 mol と二酸化炭素が生成し、酸素が 2.00 mol 残った。完全燃焼後の混合気体の圧力は 8.31×10<sup>4</sup> Pa であった。

なお、気体はすべて理想気体とし、A は水に溶解しないとす。また、水の体積は無視することとする。

問1 27 °C における水の蒸気圧を 3.60×10<sup>3</sup> Pa、大気圧を 1.013×10<sup>5</sup> Pa とし、A の分子量を有効数字 3 桁で求めよ。

問2 A の分子式を記せ。

問3 文章中の  に当てはまる数値を有効数字 2 桁で答えよ。

問4 A の生成熱は 75.0 kJ/mol である。A の生成熱を表す熱化学方程式を記せ。

問5 A の燃焼熱 [kJ/mol] を有効数字 3 桁で求めよ。ただし、A、水蒸気、二酸化炭素の生成熱は、それぞれ 75.0 kJ/mol、242 kJ/mol、394 kJ/mol である。

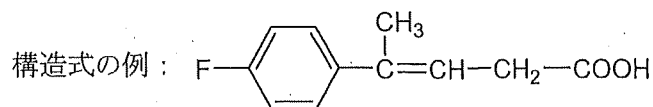
問6 下線部(a)に関連する以下の問い(i)～(iii)に答えよ。なお、27 °C における水の蒸気圧は 3.60×10<sup>3</sup> Pa である。

- (i) 完全燃焼後の密閉容器内の混合気体の物質質量 [mol] を有効数字 3 桁で求めよ。
- (ii) 密閉容器の体積 [L] を有効数字 3 桁で求めよ。計算過程も記せ。
- (iii) 下線部(a)の操作ののち、密閉容器の温度を 27 °C に下げると、容器の中に水が生成した。生成した水の質量 [g] を求めよ。計算過程も記せ。なお、計算は有効数字 3 桁で行い、答えの数値は有効数字 2 桁で記せ。



このページは白紙です。

〔IV〕 次の文章を読み、問1～問7の答えを解答欄に記入せよ。ただし、構造式は例にならって記せ。



(a)不飽和結合をもつエチレンやアセチレンは、さまざまな化学製品の原料として使われている。たとえば、アセチレンと気体 A の  反応で得られる塩化ビニルを重合すると、ポリ塩化ビニルが得られる。また、アセチレンに気体 B を反応させるとエタンが生成する。(b)アセチレンと酢酸の  反応では、酢酸ビニルが得られる。酢酸ビニルを重合したのち、水酸化ナトリウムで加水分解（けん化）すると水溶性高分子のポリ  が得られる。(c)ポリ  にホルムアルデヒドを加え、ヒドロキシ基の一部を-O-CH<sub>2</sub>-O-に変えるとビニロンが得られる。この反応をアセタール化という。ビニロンはヒドロキシ基をもち、分子間で  を形成するため、耐摩耗性や耐薬品性に優れた合成繊維である。

塩化パラジウムと塩化銅を含む触媒を用いて、エチレンと気体 C との反応を行うと、アセトアルデヒドが得られる。アセトアルデヒドを還元すると、エタノールが得られる。濃硫酸とエタノールの反応を 170 °C で行うと、分子内で脱離反応が起こりエチレンとなる。しかし、130 °C で反応を行うと、分子間での  反応が起こり、化合物 D が得られる。有機溶媒として用いられる(d)化合物 D には、D も含めて 7 種類の構造異性体が存在し、構造異性体は官能基の違いにより  と  の化合物群に分類できる。 は分子間で  を形成するため、同じ分子量の  に比べて沸点が高い。 にナトリウムを加えると気体 B が発生するが、 にナトリウムを加えても反応しない。

芳香族化合物のベンゼンも化学製品の原料として重要である。1 分子のベンゼンに 1 分子のプロペン反応させると、化合物 E が得られる。化合物 E を気体 C と反応させたのち、希硫酸で分解すると、化合物 F とアセトンが得られる。また、ベンゼンにエチレンを反応させると、 が得られる。 の異性体である p-キシレンを過マンガン酸カリウムで酸化するとテレフタル酸が得られる。テレフタル酸はエチレングリコールと  重合して、ポリエチレンテレフタレートになる。また、トルエンを過マンガン酸カリウムで酸化したのち中和すると、芳香族化合物の G が得られる。

問1 文章中の ア ~ キ に入る最も適切な語を答えよ。

問2 下線部(a)について、分子内に二重結合を一つもつ鎖状の不飽和炭化水素を表す化合物群の名称を記せ。また、化合物群の一般式を、炭素数を  $n$  として記せ。

問3 下線部(b)の反応の化学反応式を記せ。なお、有機化合物は構造式で記せ。

問4 気体 A, B, C について、以下の問い(i)と(ii)に答えよ。

- (i) 気体 A, B, C の名称をそれぞれ記せ。
- (ii) 気体 A, B, C の発生法として最も適切な方法を、次の (あ) ~ (か) の中からそれぞれ一つ選び、記号で答えよ。
  - (あ) 塩化ナトリウムに濃硫酸を加える。
  - (い) 塩化アンモニウムに水酸化カルシウムを加えて加熱する。
  - (う) 酸化マンガン (IV) に濃塩酸を加えて加熱する。
  - (え) 酢酸ナトリウムに水酸化ナトリウムを加えて加熱する。
  - (お) 亜鉛に希硫酸を加える。
  - (か) 塩素酸カリウムに酸化マンガン (IV) を加えて加熱する。

問5 下線部(c)について、ポリ イ のヒドロキシ基の 25 % がアセタール化されたビニロンを  $1.00 \times 10^2$  g 合成するために必要な酢酸ビニルの質量 [g] を、有効数字 2 桁で答えよ。なお、高分子の末端は考えなくてよい。

問6 下線部(d)の構造異性体について、以下の問い(i)と(ii)に答えよ。

- (i) 不斉炭素原子をもつ構造異性体をすべて構造式で記せ。
- (ii) 硫酸で酸性にした二クロム酸カリウムで酸化すると、アルデヒドを経てカルボン酸になる構造異性体をすべて構造式で記せ。

問7 化合物 F と G について、以下の問い(i)と(ii)に答えよ。

- (i) 化合物 F と G の名称をそれぞれ記せ。
- (ii) 化合物 F と G を化合物 D に溶解させた混合溶液がある。この混合溶液に炭酸水素ナトリウム水溶液を加えてよく混合し、静置すると、水層と化合物 D の層に分離した。水層と化合物 D の層に含まれる化合物が溶解している状態の構造式をそれぞれ記せ。

このページは白紙です。

このページは白紙です。