

令和3（2021）年度
広島大学一般選抜 後期日程

理学部 化学科

（理科）

令和3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. この問題冊子の総ページは、19ページです。
3. 解答用紙は4枚、下書き用紙は1枚です。解答は、すべて対応する番号の解答用紙の所定の解答欄（表面）に記入しなさい。
4. 受験番号は、すべての解答用紙と下書き用紙の所定の場所に、必ず記入しなさい。
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りなさい。
7. 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
8. 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。
9. 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 4 の答えを解答欄に記入せよ。

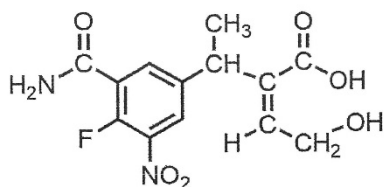
物質が酸素と化合する反応を酸化、物質が酸素を失う反応を還元という。酸化・還元は、水素のやりとりでも定義され、物質が水素と化合する反応を **ア**、水素を失う反応を **イ** という。また、酸化・還元は、電子のやりとりでも定義され、物質が電子を受け取る反応を **ウ**、電子を失う反応を **エ** という。(a)酸化・還元は、一部の有機化学反応にも当てはめて考えることができる。

(b)酸化還元反応において、**オ** 剤は相手物質を酸化すると同時に、自身は還元される。一方、**カ** 剤は相手物質を還元すると同時に、自身は酸化される。酸化還元反応を利用して、酸化剤または還元剤の水溶液の濃度を滴定によって求める操作を(c)酸化還元滴定という。

問 1 文章中の **ア** ～ **カ** に当てはまる最も適切な語句をそれぞれ答えよ。

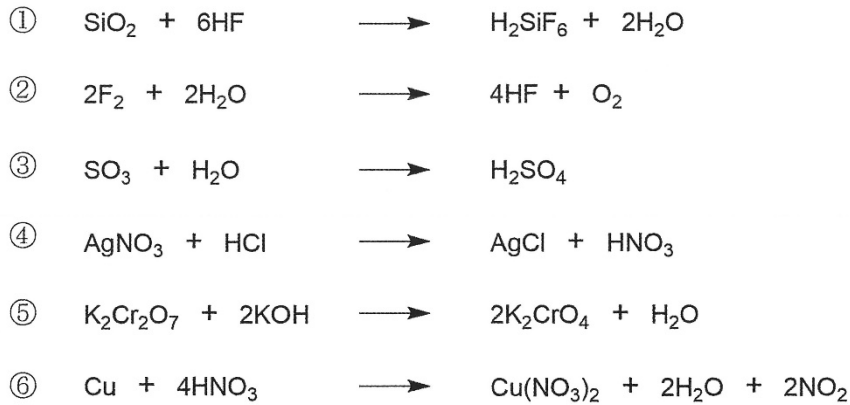
問 2 下線部(a)に関して、以下の(1)～(3)の問いに答えよ。構造式は例にならって記せ。

構造式の例



- (1) エチルベンゼンと過マンガン酸カリウムを完全に反応させて得られる化合物の構造式を記せ。また、この反応では、エチルベンゼンは酸化されたのか、それとも還元されたのか、どちらか答えよ。
- (2) 白金またはニッケルを触媒として、プロペンに十分な量の水素を完全に反応させて得られる化合物の構造式を記せ。また、この反応では、プロペンは酸化されたのか、それとも還元されたのか、どちらか答えよ。
- (3) アセトアルデヒドを還元して得られる化合物の構造式を記せ。

問3 下線部(b)に関して, 次の①~⑥の化学反応のうち, 酸化還元反応であるものを二つ選び, 数字で答えよ。また, それらの反応で酸化された原子と還元された原子それぞれの, 元素記号, 反応前の酸化数, 反応後の酸化数を記せ。



問4 下線部(c)に関して, 次の文章を読み, 以下の(1)~(7)の問いに答えよ。

濃度不明の過マンガン酸カリウム水溶液の濃度を, シュウ酸二水和物による酸化還元滴定により決定した。まず, 1.49 g のシュウ酸二水和物をはかりとり, 水に溶かした後, これを 2.00×10^2 mL のメスフラスコにすべて移し, さらに標線まで水を加えて, (d) シュウ酸標準溶液をつくった。この溶液 10.0 mL を正確にはかりとり, これに適量の希硫酸を加えてあたため, そこに濃度不明の過マンガン酸カリウム水溶液をビュレットで滴下したところ, 16.0 mL 滴下したときに終点に達した。

(1) この滴定で用いた下線部(d)のシュウ酸標準溶液のモル濃度 [mol/L] を有効数字 2 桁で求めよ。

(2) この滴定の終点前と終点後の溶液の色として最も適切な名称を, 次の①~⑥からそれぞれ一つずつ選び, 数字で答えよ。

- ① 無色 ② 黄色 ③ 緑色 ④ 青紫色
⑤ 赤紫色 ⑥ 黒色

- (3) この滴定における，過マンガン酸イオンのイオン反応式を記せ。電子は e^- を用いて記せ。
- (4) この滴定では，過マンガン酸カリウム水溶液を酸性にするために硫酸を用いる。塩酸を用いない理由を 20 字以内で説明せよ。
- (5) この滴定における，シュウ酸のイオン反応式を記せ。電子は e^- を用いて記せ。
- (6) 硫酸酸性条件下で，過マンガン酸カリウムとシュウ酸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。
- (7) この実験で決定した過マンガン酸カリウム水溶液のモル濃度 $[\text{mol/L}]$ を，有効数字 2 桁で求めよ。計算過程も記せ。

〔Ⅱ〕 次の文章を読み、問 1～問 5 の答えを解答欄に記入せよ。

周期表の 3 族～11 族の元素はすべて金属元素であり、遷移元素とよばれる。^(a)遷移元素の特徴のいくつかを以下に記す。

- (i) 最外殻電子数は または である。
- (ii) 多くの単体は、典型元素と比べて、融点が ，密度が 。
- (iii) イオンを含む水溶液や化合物はそれぞれ特有の色を示すものが多い。たとえば、クロム(Ⅲ)イオンを含む水溶液は 色、^(b)クロム酸イオンを含む水溶液は 色、クロム酸銀は 色を示す。

問 1 文章中の と に当てはまる数字をそれぞれ記せ。 と の順番は問わない。

問 2 文章中の と に当てはまる最も適切な語の組み合わせを、次の①～④から一つ選び、数字で答えよ。

- ① : 高く : 大きい ② : 高く : 小さい
③ : 低く : 大きい ④ : 低く : 小さい

問 3 下線部(a)に関して、次の①～④のうち、遷移元素の性質を記した記述として正しいものには○を、誤っているものには×をそれぞれ記せ。

- ① 遷移元素は化合物ごとにいろいろな酸化数をとる。
② 遷移元素はさまざまな価数のイオンを形成する。
③ 周期表上で隣接する遷移元素は似た性質を示すことが多い。
④ 遷移元素は反応性に富み、単体は強い還元性（還元作用）を示す。

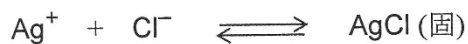
問 4 文章中の ～ に当てはまる最も適切な色の名称を、次の①～⑨から一つずつ選び、それぞれ数字で答えよ。同じ数字を複数回使ってもよい。

- ① 黒 ② 白 ③ 赤褐 ④ 緑 ⑤ 青
⑥ 青紫 ⑦ 黄 ⑧ 橙 ⑨ ピンク

問 5 次の文章を読み、以下の(1)～(5)の問いに答えよ。

沈殿反応を利用した定量法を沈殿滴定という。下線部(b)に関して、クロム酸銀特有の色を指示薬として利用し、硝酸銀水溶液中の銀イオン(Ag^+)による塩化物イオン(Cl^-)の沈殿滴定を、モール法という。 Ag^+ は、 Cl^- およびクロム酸イオン(CrO_4^{2-})のいずれとも難溶性の塩を生成する。難溶性の塩が沈殿を生成するためのイオン濃度の条件は、溶解度積によって判断できる。また、沈殿を生成するイオンが共存する水溶液で、どちらの沈殿が生じやすいかについても、それぞれの沈殿の溶解度積によって判断できる。

- (1) 水溶液中に Ag^+ と Cl^- が存在するときに、 AgCl 沈殿が生成する反応は、以下の式で表される。 Ag^+ のモル濃度を $[\text{Ag}^+]$ 、 Cl^- のモル濃度を $[\text{Cl}^-]$ 、 AgCl の溶解度積を $K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$ として、沈殿が生成する条件を示す不等式を、不等号 ($>$) を用いて記せ。



- (2) 0.0010 mol/L の Cl^- と少量の CrO_4^{2-} をそれぞれ含む水溶液約 100 mL を、ビーカーに入れた。この水溶液にモル濃度 0.010 mol/L の硝酸銀水溶液をビュレットにより滴下していくと、白色の AgCl の沈殿が生成した。 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1.0 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ として、 AgCl が沈殿しはじめるときの水溶液中の Ag^+ のモル濃度 $[\text{mol/L}]$ を有効数字 2 桁で求めよ。なお、 AgCl が沈殿しはじめるために必要な硝酸銀水溶液の量は、ビュレットからの一滴より少ないので、最初の一滴の滴下から AgCl の沈殿が生成する。
- (3) この硝酸銀水溶液の滴下を続けると、 AgCl の沈殿生成により水溶液中の Cl^- のモル濃度が減少していった。さらに滴下して AgCl 沈殿の増加が見られなくなったとき、滴定を始める前の水溶液中の Cl^- と滴下した Ag^+ の物質量が等しくなり、これを当量点という。このとき、水溶液中の Ag^+ と Cl^- のモル濃度は等しいと考えてよい。この当量点での Ag^+ のモル濃度 $[\text{mol/L}]$ を有効数字 2 桁で求めよ。

- (4) 実際には、(3)での AgCl 沈殿量が増加しなくなったことを目視で判定することは難しい。当量点からさらにビュレットで、ごくわずかの硝酸銀水溶液を加えると、特徴的な色を示す Ag_2CrO_4 が沈殿しはじめる Ag^+ 濃度に達するので、容易に終点の判定ができる。そして、通常この終点を当量点とみなす。このときの水溶液中の CrO_4^{2-} のモル濃度を 0.040 mol/L として、 Ag_2CrO_4 の溶解度積 $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 9.0 \times 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{L}^3$ を用いて、 Ag_2CrO_4 が沈殿しはじめるときの Ag^+ のモル濃度 $[\text{mol/L}]$ を有効数字2桁で求めよ。
- (5) モル濃度がわかっている硝酸銀水溶液を使って、クロム酸カリウムを指示薬とするモール法は、中性水溶液条件でのみ適用できる。モール法が、強い酸性水溶液および強い塩基性水溶液では使えない理由を、それぞれ記せ。解答には化学反応式を含めてもよい。

〔Ⅲ〕 次の問 1～問 5 の答えを解答欄に記入せよ。

問 1 次の文章を読み、以下の(1)～(3)の問いに答えよ。

溶液中の化合物 A と化合物 B が反応し、化合物 C が生成する反応において、生成速度 v_c は、次の反応速度式

$$v_c = k[A]^l[B]^m$$

で表される。ただし、 k は反応速度定数、 $[A]$ と $[B]$ はそれぞれ A と B のモル濃度、 l と m は自然数である。

A と B の反応開始時のモル濃度（初濃度）がそれぞれ $[A]_0$ と $[B]_0$ であるとき、ある温度における C の初期生成速度は v_{c0} であった。次に、他の条件は変更せずに、A と B の初濃度をどちらも 2 倍にして実験しなおしたところ、C の初期生成速度は 32 倍になった。一方、B の初濃度のみを 2 倍にして実験しなおしたところ、C の初期生成速度は 4 倍になった。

- (1) l と m をそれぞれ数字で求めよ。
- (2) 反応速度定数 k を $[A]_0$ 、 $[B]_0$ 、 v_{c0} を用いて表せ。
- (3) 反応物のモル濃度を大きくすると、反応速度は大きくなる。その理由を記した次の「 」内の文章中の ～ に当てはまる最も適切な語句をそれぞれ答えよ。

「A と B との間で化学反応が起こるためには、粒子として A と B が する必要があり、その単位時間当たりの が、反応する粒子のモル濃度に対して するからである。」

問 2 気体の反応速度を変える方法に関する次の文章を読み、以下の(1)~(3)の問いに答えよ。

反応速度を大きくする方法として、反応物の濃度を大きくする以外に、反応温度を高くする方法がある。図 1 は、体積の変化しない密閉された反応容器において、ある低い温度で反応する分子の運動エネルギー分布（破線）を表すグラフである。

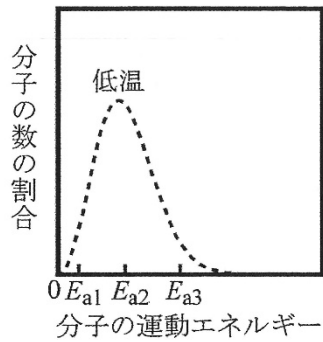
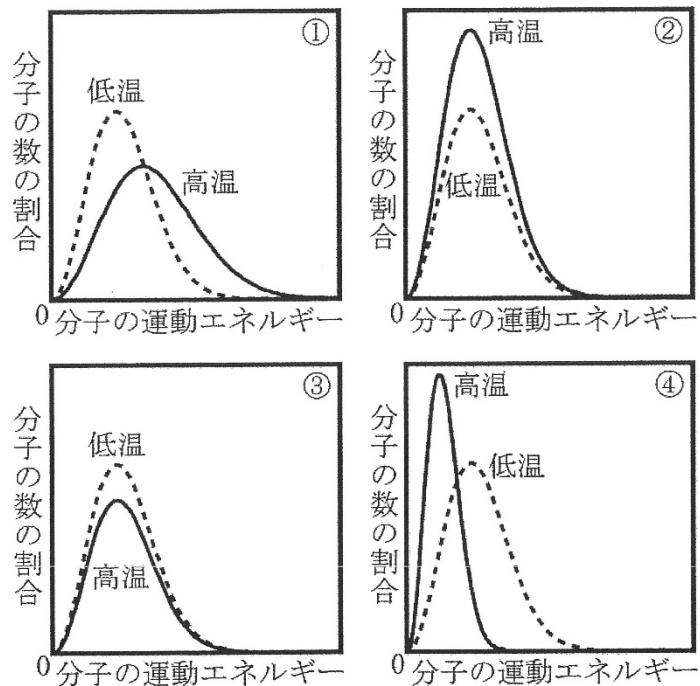


図 1

- (1) 反応速度が最も大きくなる場合の活性化エネルギーは、図 1 の E_{a1} 、 E_{a2} 、 E_{a3} のうちのどれか、一つ選べ。また、そのように答えた理由を 40 字以内で記せ。

- (2) 反応温度が図 1 よりも高温の場合について最も適切な運動エネルギー分布 (実線) のグラフを, 次の①~④から一つ選び, 数字で答えよ。ただし, 他の条件は変更しないものとする。また, そのように答えた理由を 35 字以内で記せ。



- (3) 反応物の圧力が図 1 よりも高い場合について, 運動エネルギー分布のグラフを, 解答用紙の図 1 に実線を用いて描け。ただし, 圧力以外の他の条件は変更しないものとする。

問 3 液体の反応物と固体の反応物が反応する化学反応の場合に, 濃度や温度を変える方法以外に反応速度を大きくする方法を記した次の説明文の () に最も適切な語句を入れて, 説明文を完成させよ。ただし, 固体の物質量は一定とする。

固体の () を増やすために, () する。

問 4 化学反応のしくみに関する次の記述①～③が正しい表現になるように、

～ に当てはまる最も適切な語句をそれぞれ答えよ。

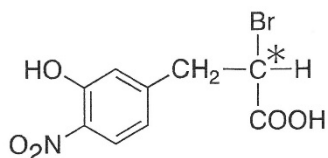
- ① 生体内で起こる化学反応に対して、触媒としてはたらくタンパク質を という。
- ② 反応物はエネルギーの高い不安定な状態を経由して生成物になる。適切な触媒を用いると、この不安定な状態のエネルギーが なる結果、反応速度は大きくなる。
- ③ 化学反応を適切な触媒を用いて行くと、はじめに反応物と触媒からなる 状態ができる。

問 5 化学反応のしくみに関する次の記述①～④について、正しい表現の場合は○を、誤っている表現の場合は×をそれぞれ記せ。

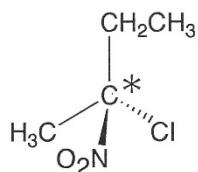
- ① 適切な触媒を用いると、反応熱の符号は変わる。
- ② 化学反応に適切な触媒を用いる場合と用いない場合では、反応熱は等しい。
- ③ 反応物はエネルギーの高い不安定な状態を経由して生成物になるが、その不安定な状態にするのに必要な最大のエネルギーを活性化エネルギーという。
- ④ 可逆反応における逆反応は、正反応と同じくエネルギーの高い不安定な状態を経由して進行する。逆反応の活性化エネルギーの大きさは、「正反応の活性化エネルギー」 + 「正反応の反応熱」で表される。

〔IV〕 次の問 1 と問 2 の答えを解答欄に記入せよ。構造式は例にならって記せ。
立体構造を解答するときは立体構造の例にならって記せ。

構造式の例



立体構造の例



立体構造の例において、太線で描かれている結合は紙面より上に、破線で描かれている結合は紙面より下に位置している。また、炭素原子に4個の異なる原子や原子団が結合している場合、その炭素原子に*をつける。

問 1 次の文章を読み、以下の(1)～(6)の問いに答えよ。

(a)分子式が同じで構造が異なる有機化合物を互いに異性体という。異性体のうち、原子のつながり方が異なっているものを といい、原子や原子団の空間的な配置が異なり、互いに重ね合わせることができないものを という。さらに は次の二つに大別される。一つは幾何異性体であり、同種の原子や原子団が二重結合をはさんで同じ側にある と、二重結合をはさんで反対側にある の、二つの異性体が存在する。もう一つは であり、例えば (b)乳酸のように(c)炭素原子に4つの異なる原子や原子団が結合している分子には、(d)その分子構造が右手と左手の関係にある、二つの異性体が存在する。

(1) 文章中の ～ に当てはまる最も適切な語句をそれぞれ答えよ。

(2) 下線部(a)に関して、分子式 C_4H_8 をもつ異性体の構造式をすべて記せ。

- (3) ベンゼン環が一つ、メチル基が一つ、そして二つの水素原子が結合している二重結合を有する分子式 C_9H_{10} をもつ有機分子がある。この分子について、以下の(i)と(ii)の問いに答えよ。

(i) 幾何異性体の関係にある分子の構造式をすべて記せ。

(ii) (i)で解答した分子に十分な量の水素を反応させたところ、いずれも分子式 C_9H_{12} をもつ分子が得られた。これらの分子が同一の分子である理由を、次の説明文の()に最も適切な語句を入れて、説明文を完成させよ。

炭素と炭素の原子間の単結合が() できるため。

- (4) 下線部(b)に関して、乳酸の右手と左手の関係にある二つの異性体の構造を立体構造の例を参考に、二つの異性体の区別がわかるように記せ。
- (5) 下線部(c)で示す炭素の名称を答えよ。
- (6) 下線部(d)に関して、以下の文章中の と に当てはまる最も適切な比率をそれぞれ答えよ。

乳酸の純度を以下の式で定義する。

$$\text{純度\%} = \frac{\{\text{乳酸(右手)} - \text{乳酸(左手)}\}}{\{\text{乳酸(右手)} + \text{乳酸(左手)}\}} \times 100$$

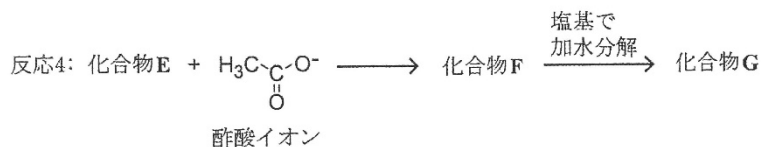
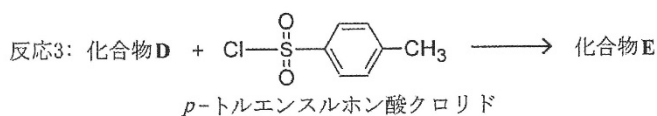
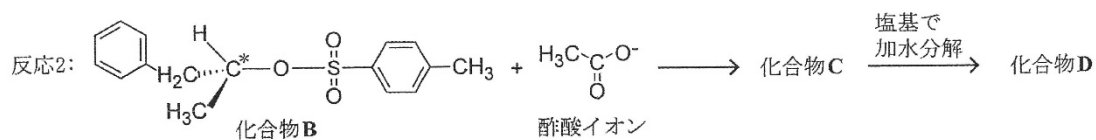
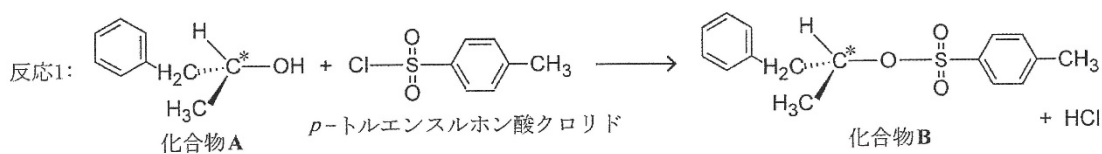
ここで、乳酸(右手)と乳酸(左手)は乳酸の右手と左手の異性体の物質量を表す。純度%が 80%である場合、乳酸(右手)と乳酸(左手)の比率は である。純度が 0%である場合、乳酸(右手)と乳酸(左手)の比率は であり、このような混合物をラセミ体という。

問2 以下の反応は二分子求核置換反応とよばれる。原子団 Y⁻が有機分子と結合し、代わりに原子団 X が X⁻として有機分子から脱離する。このとき、有機分子中の C*とこれに結合している置換基 R¹, R², および R³の配置関係を見ると、反応前に C*の左側に配置したこれらの置換基が、反応後には C*の右側に配置する分子構造の反転が生じる。



二分子求核置換反応と分子構造の反転

二分子求核置換反応は有機化学において最も重要な化学反応の一つである。この反応は 1896 年に発見され、数々の検証がなされた。初期に行われた実験の一つが次に示すものである。



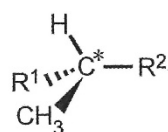
反応 1 : ヒドロキシ基をもつ化合物 **A** と *p*-トルエンスルホン酸クロリドを反応させると、化合物 **B** が生成する。このとき、分子構造の反転は起こらない。

反応 2 : 酢酸イオンは二分子求核置換反応の原子団 Y^- としてはたらく。化合物 **B** に酢酸イオンを反応させると、エステル結合をもつ中性の化合物 **C** が生成する。このとき、分子構造の反転が起こる。さらに、生成した化合物 **C** を塩基で加水分解すると化合物 **D** が生成する。

反応 3 : 化合物 **D** に *p*-トルエンスルホン酸クロリドを反応させると化合物 **E** が生成する。このとき、分子構造の反転は起こらない。

反応 4 : 化合物 **E** に酢酸イオンを反応させるとエステル結合をもつ化合物 **F** が生成する。このとき、反応 2 と同様に酢酸イオンは二分子求核置換反応の原子団 Y^- としてはたらく。つまり、分子構造の反転が起こる。さらに、生成した化合物 **F** を塩基で加水分解すると化合物 **G** が生成する。

化合物 **C**~**G** の構造のうち、図 1 の R^1 と R^2 にあてはまる置換基の構造式を記せ。
なお、メチル基、水素原子、 R^1 、および R^2 の位置の関係は図 1 に示すように決まっているものとする。



実線：紙面上
破線：紙面奥
太線：紙面手前

図 1

このページは白紙です。

このページは白紙です。