

(記号 201)

(科目名 化学)

[誤]

→

[正]

〔Ⅲ〕 p.20 上から1行目および2行目

〔Ⅲ〕 問い(1) ~ (5)

.....。 構造式と反応式は

〔Ⅲ〕 問い(1) ~ (7)

.....。 構造式は

[注意]

原子量は、 $H = 1.00$, $C = 12.0$, $N = 14.0$, $O = 16.0$ とする。

気体定数は、 $8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$ とする。

〔I〕 次の文を読み、問い（１）～（５）の答えを、解答用紙（一）の〔I〕の該当する欄に記入せよ。

遷移元素は周期表の（ あ ）族から12族*に属する元素で、同一周期では最外殻でなく内側の電子殻に電子が収容されていくという特徴をもつ。たとえば、第4周期の遷移元素を比べるとその原子の最外殻である（ い ）殻の電子の数は（ う ）個あるいは（ え ）個のままで、内側の（ お ）殻の電子が増えていく。そのため、同一周期の隣り合う元素どうしても似た性質を示す場合が多い。

遷移金属イオンには、アンモニア分子 NH_3 や塩化物イオン Cl^- のような（ か ）電子対をもった分子や陰イオンが配位結合することができる。このようにしてできたイオンを錯イオンといい、配位結合している分子やイオンを配位子という。錯イオンを含む塩は錯塩といい、たとえばテトラアンミン銅(Ⅱ)イオン ① $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ と塩化物イオン Cl^- からなる錯塩は $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ のような化学式で表される。

19世紀には、② CoCl_3 と NH_3 を反応させると $\text{CoCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ (黄色)、 $\text{CoCl}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$ (赤紫色)、 $\text{CoCl}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$ (緑色) の組成式で示される錯塩が生成し、これらの錯塩1 mol を過剰の硝酸銀と反応させると、それぞれ 3 mol, 2 mol, 1 mol の塩化銀が沈殿することが知られていた。これらの実験結果は、それぞれの錯塩中に化学的環境の異なる塩化物イオンが存在することを示しており、これを理解するためには、錯塩の構造を解明する必要があった。

チューリッヒ大学のウェルナーは1893年にこれらの錯塩中の錯イオンは金属イオンを中心とした正八面体形を有しており、その6つの頂点に配位子が存在する構造を発表した（配位説）。当時の多くの化学者がこの説に対して懐疑的であったが、ウェルナーは $\text{CoCl}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$ の組成を有する錯塩に紫

色の幾何異性体が存在することや、ある種の配位子を有するコバルト錯塩に鏡像異性体が存在することなどを発見し、彼の配位説が正しいことを証明した。これらの功績によりウェルナーは 1913 年にノーベル化学賞を受賞した。

*12 族元素は遷移元素に含めるとする。

(1) 文中の空欄 (あ) ~ (か) に最も適する数字あるいは語句を記せ。なお、(い) および (お) は K, L, M, N, O, P の記号のうちから選べ。

(2) 次の (a) ~ (c) の文章のうち、遷移元素の特徴として正しいものには○を、誤りを含むものには×の記号で解答欄に答えよ。

(a) 単体はすべて常温で固体の金属である。

(b) いろいろな酸化数を取るものが多く、マンガンでは最高で + 6 の酸化数を有するイオンが知られている。

(c) 単体の融点は高いものが多く、鉄はスズよりも融点が高い。

(3) 次の (i) ~ (iii) の反応をイオン反応式で示せ。

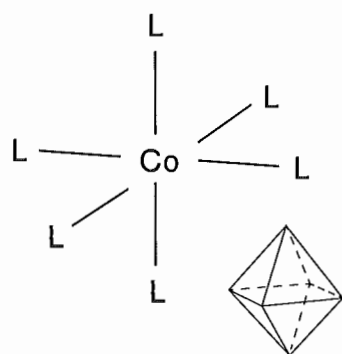
(i) 酸化亜鉛は水酸化ナトリウム水溶液に溶け、無色の水溶液となる。

(ii) 硝酸銀水溶液に少量のアンモニア水を加えると、褐色沈殿が生じる。

(iii) クロム酸イオン CrO_4^{2-} を含む黄色の水溶液に酸を加えると、橙赤色の水溶液になる。

- (4) 次の (i) および (ii) の反応で生成する錯イオンの化学式を示し、それぞれの形 (構造) を (a) ~ (f) より選んで記号で答えよ。錯イオンの化学式は本文中の下線部①にならって示せ。
- (i) 水酸化亜鉛は過剰のアンモニア水に溶けて、無色の水溶液になる。
- (ii) 酸化銀は過剰のアンモニア水に溶けて、無色の水溶液になる。
 (a) 直線形, (b) 折れ線形, (c) 正方形,
 (d) 正四面体形, (e) 正八面体形, (f) 三角柱形
- (5) 本文中の下線部②に関して次の問い (i) ~ (iv) に答えよ。なお、 Cl^- , NH_3 とともに Co^{3+} に対して配位結合が可能であり、錯イオンに含まれない Cl^- のみが硝酸銀と反応すると考えよ。
- (i) (a) $\text{CoCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$, (b) $\text{CoCl}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$, (c) $\text{CoCl}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$ の組成式を有する錯塩中の錯イオンを、それぞれ本文中の下線部①にならって化学式で答えよ。
- (ii) 次の (a) ~ (c) の水溶液について、凝固点降下度の大きいものから小さいものになるよう、左から順に記号で記せ。なお、すべての錯塩は完全に陽イオンと陰イオンに電離するものとする。
 (a) $\text{CoCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ の 0.10 mol/kg 水溶液
 (b) $\text{CoCl}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$ の 0.20 mol/kg 水溶液
 (c) $\text{CoCl}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$ の 0.25 mol/kg 水溶液
- (iii) 色の異なる 2 種類の $\text{CoCl}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$ 中の錯イオンは、ともに正八面体形ではあるが、異なる立体構造をもつことが知られている。図 1(a) の錯イオンの構造例にならって、立体構造の異なる 2 つの錯イオンの構造を示せ。
- (iv) $\text{CoCl}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$ に異性体が 2 つしかないことも正八面体形であることの根拠の 1 つになる。仮に $\text{CoCl}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$ 中の錯イオンが平面六角形構造を有しているとする、立体構造の異なるすべての錯イオンの構造を図 1(b) の錯イオンの構造例にならって答えよ。

(a) 正八面体形



(b) 平面六角形

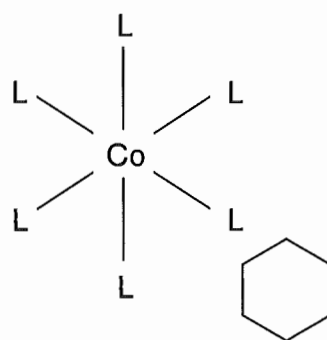


図1 錯イオンの構造例 (Lには NH_3 あるいは Cl のいずれかが入る。
 Cl^- イオンの電荷は省略して書く。)

(50点)

〔Ⅱ〕 次の文を読み、問い（１）～（５）の答えを、解答用紙（一）の〔Ⅱ〕の該当する欄に記入せよ。気体は全て理想気体であるとせよ。

化学反応には、火薬の爆発のようにほとんど一瞬で進むものや、酵素による糖やタンパク質の分解のように比較的ゆっくり進むものがある。気体中や液体中において、①式で表されるような **A** と **B** から **C** と **D** が生成する化学反応の場合、反応の速さ v は単位時間で減少した **A** や **B** の濃度や物質量、あるいは単位時間で増加した **C** や **D** の濃度や物質量で表される。



A の粒子と **B** の粒子が衝突し、一段階で **C** と **D** の粒子がそれぞれ生成する場合、この反応の v は②式で表される。

$$v = k[\text{A}][\text{B}] \quad \text{②}$$

ここで、 $[\text{A}]$ 、 $[\text{B}]$ はそれぞれ成分 **A**、**B** のモル濃度であり、 k を（ ア ）という。 v は反応の活性化エネルギーの大きさに依存するが、触媒を用いた時、活性化エネルギーの大きさは（ イ ）。また、①式の反応が完全に進んだ時に、放出あるいは吸収される熱量は触媒によって（ ウ ）。

気体中や液体中において反応が③式のように可逆的に進む場合、



平衡状態において **A** と **B** の濃度は一定となり、これらの濃度を測定すれば平衡定数の値がわかる。一般に、触媒を用いることによって平衡定数の値は（ エ ）。また、触媒を用いることで平衡に達するまでに要する時間は（ オ ）。③式の反応で反応容器内に気体の **A** と気体の **B** のみが含まれている時、平衡状態での **A** のモル分率は、温度が同じならば高い圧力では（ カ ）。

(1) 文中の空欄 (ア) にあてはまるもっとも適切な語句を記せ。また、(イ) ～ (エ) , (カ) には「大きくなる」, 「小さくなる」あるいは「変わらない」から、(オ) には「長くなる」, 「短くなる」あるいは「変わらない」から適切なものを選んで記せ。

(2) 次の反応 (あ) ～ (え) の触媒となる酵素として最も適切なものを、語群から選んで記せ。適切なものがないときは「なし」と記し、同じものを何回選んでも良い。

(あ) デンプンからマルトースが生じる反応

(い) 過酸化水素から酸素が生じる反応

(う) スクロースから転化糖が生じる反応

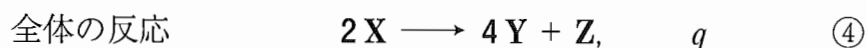
(え) 油脂から高級脂肪酸が生じる反応

語群

アミラーゼ, カタラーゼ, ラクターゼ, リパーゼ,

マルターゼ, セロビアーゼ, インベルターゼ

- (3) 気体中で $\mathbf{X}$ から $\mathbf{Y}$ と $\mathbf{Z}$ が生成する④式の反応は、中間的な生成物 $\mathbf{P}$ と $\mathbf{Q}$ をともなう (4-1) ~ (4-3) 式の段階を経て進み、(4-2), (4-3) 式の反応は (4-1) 式の反応に比べて非常に速く進むとする。また、全ての反応は発熱反応であり、それぞれの反応で発生する熱量の絶対値は各式の横に示す q [J], q_1 [J], q_2 [J], q_3 [J] であるとする。



各段階の反応



このとき、次の問い (i) および (ii) に答えよ。

- (i) 次の (a) ~ (c) のうち、正しいと考えられるものを一つ選び記号で答えよ。(a) ~ (c) の文中の反応速度は④式の反応で1秒間に減少した $\mathbf{X}$ のモル濃度であり、 $[\mathbf{X}]$ は、その1秒間における $\mathbf{X}$ の平均のモル濃度である。

(a) 反応速度は良い近似で $[\mathbf{X}]^2$ に比例する。

(b) 反応速度は良い近似で $[\mathbf{X}]$ に比例する。

(c) 反応速度は $[\mathbf{X}]$ に依存しない。

- (ii) q_1, q_2, q_3 から必要なものを用いて q を表せ。

- (4) 過酸化水素の濃度が 1.000 mol/L の過酸化水素水 10.00 mL に触媒を入れたところ、過酸化水素から酸素が発生する反応のみが進んだ。実験は 27°C で行い、気体の全圧が $2.00 \times 10^4 \text{ Pa}$ となるように、発生した酸素を水上置換で捕集したところ、反応開始から 1 分間で捕集された気体の体積は 50.00 mL であった。次の問い (i) ~ (iv) に答えよ。ただし、過酸化水素水の体積は常に一定で変化せず、酸素は過酸化水素水に溶解せず、過酸化水素はつねに水溶液中に存在しているものとせよ。気体は気液平衡の状態で捕集されており、 27°C 、 37°C における水の蒸気圧は、それぞれ、 $3.4 \times 10^3 \text{ Pa}$ 、 $6.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ であるとせよ。
- (i) 過酸化水素から酸素が発生する反応の化学反応式を示せ。
- (ii) 反応開始から 1 分間で捕集された気体中の酸素の物質量 $[\text{mol}]$ を有効数字 2 桁で求めよ。
- (iii) 反応開始から 1 分後の溶液に含まれる過酸化水素の物質量 $[\text{mol}]$ を有効数字 2 桁で記せ。
- (iv) 反応開始からの 1 分間で減少した過酸化水素の濃度の絶対値 $\Delta[\text{H}_2\text{O}_2][\text{mol/L}]$ は⑤式で表されたとする。

$$\Delta[\text{H}_2\text{O}_2] = a[\text{H}_2\text{O}_2]_0 \quad \text{⑤}$$

ただし、 $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ は反応開始前の過酸化水素濃度 $[\text{mol/L}]$ であり、 a は温度で決まる定数である。温度が 37°C の時の a の値は 27°C の時の 2.0 倍になることがわかっている。温度を 37°C に変更する以外は全く同じ実験をした時、1 分後に捕集される気体の体積 $[\text{mL}]$ を、有効数字 2 桁で求めよ。

- (5) スクロース水溶液に塩酸を加え濃度が 0.040 mol/L のスクロースを含む希塩酸水溶液をつくり、この溶液の浸透圧を測定した。希塩酸中ではスクロースからグルコースとフルクトースへの加水分解が進む。浸透圧の時間変化から、スクロース、グルコースとフルクトースのモル濃度を合計した値 C_t [mol/L] の時間変化を求めた。塩酸を入れてから 10 分後および 20 分後における C_t を表 1 に示す。温度は一定であるとして、次の問い (i) ~ (iv) に答えよ。ただし、問い (i) ~ (iii) については、溶液の体積は変化しないものとして答えよ。

表 1 糖の合計濃度

時間 [分]	0	10	20
C_t [mol/L]	0.040	0.060	0.070

- (i) 十分に反応が進み溶液中のスクロースがなくなった時の浸透圧は、塩酸を入れた直後で反応が進んでいない時の浸透圧の何倍になると考えられるか、有効数字 1 桁で記せ。ただし、塩化水素は浸透圧には寄与せず、浸透圧はファントホッフの法則に従うものとせよ。
- (ii) 塩酸を入れてから 10 分後、20 分後における溶液中のスクロースの濃度 [mol/L] を、それぞれ、有効数字 2 桁で求めよ。
- (iii) 0 分～10 分と 10 分～20 分の、それぞれの 10 分間で減少したスクロース濃度の絶対値 $\Delta[\text{Suc}]$ [mol/L] を縦軸に、各 10 分間の平均スクロース濃度 $[\text{Suc}]_{\text{ave}}$ [mol/L] を横軸にとって解答用紙の図にプロットせよ。

- (iv) 問い (i) ～ (iii) において溶液の体積は変化しないものとして考えたが、これに関連して、水のモル濃度 $[\text{H}_2\text{O}]$ (溶液 1.0 L 中に含まれる水の物質質量) の変化について、次の文章のように考察した。文中の空欄 (キ) および (ク) にあてはまる数値を有効数字 2 桁で記せ。

考察

濃度 0.040 mol/L のスクロースを含む希塩酸水溶液に含まれる化合物のほとんどは水であり、この時の $[\text{H}_2\text{O}]$ は水 1.0 L に含まれる H_2O の物質質量 x とほとんど同じであるとしてよい。水の密度を 1.0 g/cm^3 とすると、 x は (キ) mol である。0.040 mol のスクロースが全て加水分解されたときに反応で使われる H_2O の物質質量 y は (ク) mol であり、 x に比べて y は非常に小さい。したがって、反応によって $[\text{H}_2\text{O}]$ の値はほとんど変わらないと見なせる。

(50点)

〔Ⅲ〕 次の文を読み、問い（１）～（５）の答えを、解答用紙（二）の〔Ⅲ〕の該当する欄に記入せよ。構造式と反応式は例にならって記すこと。

有機化合物は炭素骨格を基本とし、炭素原子が炭素原子どうし、あるいは水素原子やその他の原子と結びついてできている。また、炭素原子は単結合、二重結合、三重結合など多様な様式で結合できるため、有機化合物の構造は多岐にわたる。多様な有機化合物の構造式の決定には、成分元素の調査、元素分析、分子量の測定および化学的性質の調査などが必要となる。成分元素の調査は次のように行われる。たとえば、有機化合物を水酸化ナトリウムとともに加熱融解し、①生じた気体に濃塩酸を近づけた際に白煙を生じれば、（あ）原子を含んでいることがわかる。また、有機化合物をナトリウム片とともに加熱融解した生成物を水に溶かし、酢酸で酸性にした後、酢酸鉛（Ⅱ）を加えて②黒色沈殿が生じれば、（い）原子を含んでいることがわかる。元素分析からは成分元素の質量比が求められ、その有機化合物の（う）式が決まる。さらに、分子量がわかれば分子式が決まる。呈色反応のような化学的性質の調査によって、化合物に含まれる官能基の種類がわかる。これらの結果を総合的に判断することで、有機化合物の構造式を決定できる。

単純で小さな有機分子も、種々の有機反応によってさまざまな大きさの分子となり、わたしたちの生活に役立てられる。アルケンやアルキンは、不飽和結合が開いて、そこに他の原子や原子団が結合する（え）反応を起こしやすい。たとえば、エチレンに臭素を反応させると1,2-ジブロモエタンが生じる。一方、芳香族化合物は炭素原子間に不飽和結合をもつ化合物であるが、アルケンとは異なる反応性を示す。たとえば、ベンゼンにリン酸系触媒を用いてプロペンを反応させると（お）が生じる。より大きな分子量の合成高分子化合物は、アルケンどうしが（え）反応を連続的に起こして多数の分子が結合する（え）重合や単量体間で水などの簡単な分子がとれる反応が次々に起こり多数の単量体が結合する（か）重合などによってつくることができる。前者によりポリ塩化ビニルやポリアクリロニトリル、後者によりナイロンなどがつくられ、日々の生活に利用される。

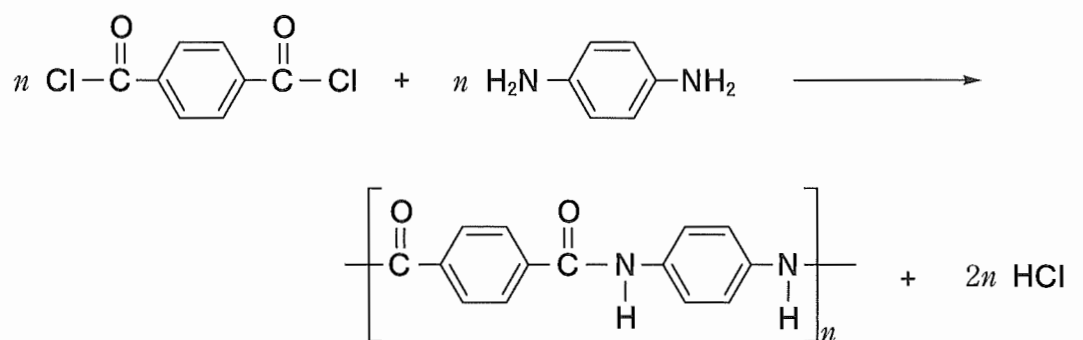
- (1) 文中の空欄 (あ) および (い) にあてはまる元素名を記入せよ。また、空欄 (う) ～ (か) にあてはまる最も適する語句または物質名を記入せよ。
- (2) 文中の下線部①および②の物質を化学式で答えよ。
- (3) 次の文 (ア) ～ (エ) のうち、正しいものをすべて選び、記号で答えよ。正しいものがない場合は、「なし」と答えよ。
- (ア) シクロヘキサンは平面的な正六角形構造をしている。
 - (イ) 炭素数が3以上のアルケンはすべて幾何異性体をもつ。
 - (ウ) エチレンに含まれるすべての原子は同一平面上に存在する。
 - (エ) 炭素原子間の結合長は、エタン>ベンゼン>エチレン>アセチレンの順に短くなる。
- (4) C, H, Oのみからなり、分子量が72の化合物のうち、次の条件 (ア) を満たす化合物および条件 (イ) を満たす化合物の構造式をそれぞれ記せ。該当する化合物が複数ある場合は、そのすべてを記すこと。
- (ア) 炭酸水素ナトリウム水溶液に溶解し、二酸化炭素を発生する。
 - (イ) 加水分解して生じる二つの物質は、いずれも還元性を示す。

- (5) 成分元素の質量比が **C** 78.65 %, **H** 8.25 %, **O** 13.10 %である化合物について考える。この化合物が, **C**, **H**, **O** のみからなる分子量が 200 以下のベンゼンの一置換体またはベンゼンのパラ二置換体であるとき, 次の問い (i) ~ (iii) に答えよ。
- (i) この化合物の分子式を記せ。
- (ii) この化合物は何種類存在するか。ただし, 鏡像異性体は区別して考えよ。
- (iii) この化合物のうち, 次の条件 (ア) を満たす化合物および条件 (イ) を満たす化合物の構造式をそれぞれすべて記せ。ない場合は「なし」と答えよ。
- (ア) 鏡像異性体をもつ。
- (イ) 塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えると, 赤紫色を呈する。
- (6) アクリロニトリルを主成分とする合成繊維をアクリル繊維という。アクリル繊維は, (a) 単量体としてアクリロニトリルだけでなく, アクリル酸メチルや酢酸ビニルなど複数の単量体を用いて合成される。アクリロニトリルとアクリル酸メチル ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$) の混合物から合成したポリマー **A** には, アクリロニトリル単位が質量比で 90% 含まれている。(b) ポリマー **A** のエステル結合をすべて加水分解したところ, ポリマー **A** と比較して分子量が 742 だけ小さくなったポリマー **B** が生じた。次の問い (i) ~ (iii) に答えよ。
- (i) 文中の下線部 (a) のように単量体を二種類以上用いる重合をとくに何と呼ぶか。
- (ii) 文中の下線部 (b) の反応において, ポリマー **B** とともに生じる化合物は何か。化合物名で答えよ。また, 1 mol のポリマー **A** からその化合物は何 mol 生成するか。整数で答えよ。
- (iii) ポリマー **A** の重合度を整数で答えよ。

(7) ベンゼンの一置換体に、2つ目の置換基を導入するとき、2つ目の置換基がオルト位、メタ位、およびパラ位のどの位置に入りやすいかは1つ目の置換基によって決まる。1つ目の置換基がアミノ基やヒドロキシ基、またはハロゲン原子の場合、2つ目の置換基はオルト位またはパラ位に入る。一方、1つ目の置換基がカルボキシ基やスルホ基、またはニトロ基の場合、2つ目の置換基はメタ位に入る。次に示す反応や操作(ア)～(コ)のうちいくつかを組み合わせ、ベンゼンから *m*-ブロモアニリンを最も短い手順でつくるには、(ア)～(コ)をどの順序で行えばよいか。ア→イ→ウのように順番に記号で答えよ。

- (ア) 臭素水と反応させる。
- (イ) 臭化鉄(Ⅲ)とともに、臭素と反応させる。
- (ウ) 希塩酸に溶かしたのち、亜硝酸ナトリウムと反応させる。
- (エ) スズとともに濃塩酸と反応させたのち、生じた生成物を水酸化ナトリウム水溶液で遊離させる。
- (オ) 高温高压下で二酸化炭素と反応させる。
- (カ) 混酸と反応させる。
- (キ) 無水酢酸と反応させる。
- (ク) 加熱した塩基性水溶液中で、過マンガン酸カリウムと反応させる。
- (ケ) 約 300℃で、固体の水酸化ナトリウムと反応させる。
- (コ) 少量の硫酸とともに加熱して、メタノールと反応させる。

構造式および化学反応式の例



(50点)