

試験問題 — 化 学

受験地本名	番 号

受 験 心 得

- この試験問題は、指示があるまで開かないこと。
- 試験問題には、受験地本名と番号を試験係官の指示に従って記入すること。
- 試験時間は、理科の選択科目 2 科目を合わせて、1 4 時 4 5 分から 1 6 時 4 5 分までの 1 2 0 分間である。
- 携帯電話等は、電源を切り、使用できない状態にすること。
- 受験番号や解答が正しくマークされていない場合や、解答を訂正するときの消しゴムのカスなどで、採点されない場合があるので、注意すること。
- 解答用紙を折り曲げたり、破ったり、汚したりしないこと。
- 問題 **I** ~ **IV** の解答はマークシートにマークし、**V** ~ **VII** の解答は記述式用の解答用紙に記入すること。
- マークシートには、解答欄以外に次の記入欄があるので、試験係官の指示に従って、それぞれ正確に記入しマークすること。

① 氏名欄、受験番号欄

氏名、受験番号をマークシートの氏名欄、受験番号欄に記入すること。

② 受験地本名欄

受験票の受験番号欄に記載されている受験地本名を、受験地本名欄から選び、正確にマークすること。

(例) 受験地本名が札幌の場合

受 験 地 本 名				
札幌 <input checked="" type="radio"/>	茨城 <input type="radio"/>	静岡 <input type="radio"/>	兵庫 <input type="radio"/>	愛媛 <input type="radio"/>
函館 <input type="radio"/>	栃木 <input type="radio"/>	富山 <input type="radio"/>	奈良 <input type="radio"/>	高知 <input type="radio"/>

③ 番号欄

受験票の受験番号欄に記載されている 4 桁の数字を正確にマークすること。

(例) 4 桁の数字が 1 0 1 2 の場合

番 号			
<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>

④ 科目欄

化学を選び、正確にマークすること。

⑤ 性別欄

性別をマークシートの性別欄に正確にマークすること。

- マークシートの解答は、適切な解答を 1 つ選択し、マークすること。

(例) **1** と表示のある問いに対して(3)と解答する。

解答 番号	解 答 欄											
	-	+	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>

- 記述式の解答用紙には、解答欄以外に受験地本名欄、番号欄、氏名欄があるので、試験係官の指示に従って記入すること。
- 試験問題、解答用紙は全て回収するので、絶対に持ち帰らないこと。

問題Ⅰ～Ⅶは、以下を参考にして解答すること。

- ・気体はすべて理想気体とする。
- ・圧力に指定のない場合は、大気圧 ($1.01 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$) とする。
- ・物質 X の濃度 $[\text{mol/L}]$ は、 $[\text{X}]$ と表記する。
- ・必要があれば、次の数値を使用すること。

温度： $0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$

気体定数 $R : 8.3 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$

ファラデー定数 $F : 9.6 \times 10^4 \text{ C/mol}$

標準状態 (0°C , $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$) における気体 1 mol の体積： 22.4 L

- ・必要があれば、次の原子量の値を使用すること。

原子量： $\text{H} = 1.0$, $\text{C} = 12$, $\text{N} = 14$, $\text{O} = 16$, $\text{Na} = 23$, $\text{Al} = 27$, $\text{Cl} = 35.5$, $\text{K} = 39$

Ⅰ 次の文章を読み、各問に答えよ。(解答番号 ～)

水素の単体は、①無極性の二原子分子であり、酸化還元反応により得られる。工業的には、水の②電気分解や、③石油と水蒸気の反応により製造できる。水素原子は、電子1個を放出して④水素イオン H^+ 、電子1個を受け取って水素化物イオン H^- となる。そのため、水素は多くの元素と反応し、⑤水素化合物や⑥水素化物をつくる。

問1 下線部①に関連する極性は、分子の沸点の大きさに関係している。次の㉗～㉛のうち、沸点の大小の関係が正しいものをすべて選んだものはどれか。

㉗ $\text{F}_2 > \text{HCl}$

㉘ $\text{HF} > \text{HBr} > \text{HCl}$

㉙ $\text{NH}_3 > \text{HF}$

㉚ $\text{HF} > \text{NH}_3 > \text{CH}_4$

㉛ $\text{CH}_4 > \text{SnH}_4$

(1) ㉗

(2) ㉘

(3) ㉙

(4) ㉚

(5) ㉛

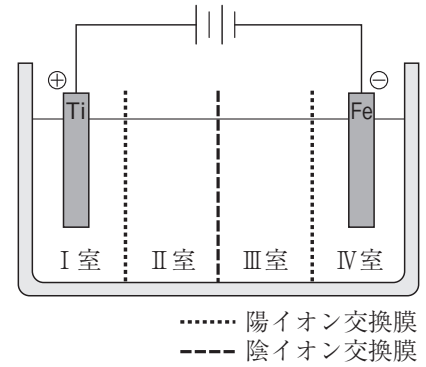
(6) ㉗, ㉙

(7) ㉘, ㉚

(8) ㉙, ㉛

問2 下線部②に関連する次の文章を読み、(a)~(c)の各問に答えよ。

右図は、水の電気分解を利用した海水の淡水化、あるいは海水から食塩を製造する工程（電気透析法）に用いる電解槽を模式的に示している。図のように、電解槽は海水が満たされ、その両端に鉄（陰極）とチタン（陽極）を挿入して直流電流を通じる。海水は、1価のイオンだけを選択的に透過できる陽・陰イオン交換膜によって交互に仕切られているため、電気分解が進むと、NaCl水溶液の濃縮室と希釈室が得られることになる。



(a) 電極が挿入された I 室と IV 室それぞれで起こる電極反応を表すイオン反応式として、㉠~㉧から正しく選んだ組合せはどれか。ただし、海水には NaCl のほかに不純物として、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} が含まれるものとする。

- | | |
|---|--|
| ㉠ $4OH^- \longrightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$ | ㉣ $2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2OH^-$ |
| ㉡ $2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ | ㉤ $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$ |
| ㉢ $2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$ | ㉥ $Mg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mg$ |
| ㉦ $SO_4^{2-} + 2H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^-$ | ㉧ $Ca^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ca$ |

	I 室	IV 室
(1)	㉠	㉣
(2)	㉠	㉤
(3)	㉡	㉥
(4)	㉡	㉧
(5)	㉢	㉣
(6)	㉢	㉤
(7)	㉦	㉥
(8)	㉦	㉧

(b) I ~ IV 室それぞれの NaCl 濃度の変化を適切に表している組合せはどれか。電気分解によって濃度が減少する場合は「減少」、増加する場合は「増加」、変化がない場合は「変化なし」とそれぞれ表すこととする。

	I 室	II 室	III 室	IV 室
(1)	減少	増加	増加	変化なし
(2)	減少	増加	減少	変化なし
(3)	減少	変化なし	減少	増加
(4)	増加	変化なし	増加	増加
(5)	増加	減少	変化なし	減少
(6)	増加	減少	減少	減少
(7)	変化なし	増加	減少	変化なし
(8)	変化なし	減少	増加	増加
(9)	変化なし	変化なし	増加	増加

(c) 25℃において、NaClの質量パーセント濃度が3.4%の海水から20%の海水1Lを得るために、電気透析法の場合は700 kJの電気エネルギーが必要であった。海水中の水を蒸発することで濃縮する場合は、電気透析法に必要なエネルギーの何倍のエネルギーが必要になるか。最も適切なものを選び。ただし、3.4%と20%の海水の密度は、それぞれ1.02 g/mL, 1.15 g/mL, 25℃の水の蒸発熱は2.44 kJ/gとする。

- (1) 2.0×10^{-2} (2) 2.3×10^{-2} (3) 4.3×10^{-2} (4) 5.0×10^{-2}
 (5) 20 (6) 23 (7) 44 (8) 50

問3 下線部③の例として、㉞式に示すように、コークス(C)を水蒸気と高温で反応させて水素を得る方法がある。以下の文章を読み、水素の生成反応に関する(a), (b)の各問に答えよ。



㉞式の反応は、実際は㉟式と㊱式のように2段階の反応で起こると考えられている。赤熱したコークス(C)に水蒸気を吹きかけると、はじめに㉟式の反応が起こる。得られたCOとH₂の混合気体に水蒸気を加え、熱した鉄触媒中へ通すと、㊱式のようにさらに水素が生成する。



㉟式の反応速度 v_2 は、反応速度定数 k_2 により、 $v_2 = k_2[\text{H}_2\text{O}]$ と表されることがわかっている。㊱式の右向き（正反応）の反応速度 v_3 は、反応速度定数 k_3 により、 $v_3 = k_3[\text{CO}]^{0.5}[\text{H}_2\text{O}]$ と表される。

(a) COは㉟式で生成し、㊱式で非常に速く消費されるため、㉟式と㊱式を通じた反応中、[CO]は常に一定で小さいとみなす。㉟式と㊱式の反応を通じたCOの生成速度は $v_2 - v_3$ 、H₂の生成速度は $v_2 + v_3$ と近似できるものとして、㉞式の反応速度（H₂の生成速度） v_1 を求めよ。ただし、解答は次の形式で表すものとし、には1桁の整数を、には【選択肢Ⅰ】、には【選択肢Ⅱ】それぞれから、あてはまる最も適切なものを選んでマークすること。

$$v_1 = \frac{\text{5}}{\text{整数}} \frac{\text{6}}{\text{【選択肢Ⅰ】}} \frac{\text{7}}{\text{【選択肢Ⅱ】}}$$

【選択肢Ⅰ】

- (1) k_2 (2) k_2^2 (3) k_3 (4) k_3^2
 (5) $k_2 k_3$ (6) $\frac{k_2}{k_3}$ (7) $\frac{k_3}{k_2}$ (8) $(k_2 + k_3)$

【選択肢Ⅱ】

- (1) $[\text{CO}]^{0.5}$ (2) $[\text{CO}]$ (3) $[\text{H}_2\text{O}]$ (4) $[\text{H}_2\text{O}]^2$
 (5) $(1 + [\text{CO}]^{0.5})[\text{H}_2\text{O}]$ (6) $[\text{CO}_2][\text{H}_2]$ (7) $\frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}$ (8) $\frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}$

(b) 反応温度 T と反応速度定数 k の関係は、活性化エネルギー E_a 、気体定数 R を使って、下式で表される。

$$\log_{10} k = -\frac{E_a}{2.30RT} + \log_{10} A$$

A は定数であり、 $\log_{10} k$ と $1/T$ は比例関係にある。下表には、㊦式の正反応と逆反応それぞれの各パラメーターを示した。

㊦式の正反応のエンタルピー変化は -40 kJ (40 kJ の発熱) である。正反応と逆反応の反応速度定数の関係が $k_3 > k_3'$ となる温度の条件のうち、 k_3 を最も大きくする反応温度 T_3 を表す式はどれか。下表のパラメーターから適切なものを用いて解答を求めよ。 8

	反応速度定数	$\frac{E_a}{2.30R}$	A
正反応	k_3	X	x
逆反応	k_3'	Y	y

- (1) $-\frac{X+Y}{\log_{10} \frac{k_3 k_3'}{xy}}$ (2) $-\frac{X-Y}{\log_{10} \frac{k_3}{k_3' xy}}$ (3) $-\frac{X-Y}{\log_{10} \frac{k_3 xy}{k_3'}}$
- (4) $X+Y - \log_{10} \frac{y}{x}$ (5) $X-Y - \log_{10} \frac{y}{x}$ (6) $X-Y - \log_{10} xy$
- (7) $-\frac{X+Y}{\log_{10} \frac{y}{x}}$ (8) $-\frac{X-Y}{\log_{10} \frac{y}{x}}$ (9) $-\frac{X-Y}{\log_{10} xy}$

問4 下線部④に関連する次の文章中の空欄にあてはまる最も適切な語句を【選択肢】からそれぞれ選べ。

水素イオンは、下式のように純水中の水の 9 によって生成し、通常は H^+ と書き表すことが多い。



しかし、実際は H^+ は水溶液中では単独に存在することはない。 H^+ は電子対を1組受け入れると、10 になって安定化する。そのため、水分子中の 11 が H^+ に提供されて 12 結合を形成し、安定な 13 イオンができる。

【選択肢】

- (0) プロトン (1) オキソニウム (2) オキソ酸 (3) 水素 (4) 配位
 (5) 非共有電子対 (6) 価電子 (7) 貴ガスの電子配置 (8) 電離平衡 (9) 溶解平衡

問5 下線部⑤の例として、窒素と水素からアンモニアを合成する反応が挙げられる。この反応は、下式で表される平衡反応である。



窒素ガスと水素ガスの物質比が1:3の混合気体を、全圧が 5.0×10^7 Paとなるよう体積一定の密閉容器に入れ、ある温度に保つと、反応は平衡に達する。関連する(a), (b)の各問に答えよ。

(a) アンモニアと窒素の分圧が等しくなる時点における全圧 [Pa] はどれか。

- (1) 4.8×10^7 (2) 4.6×10^7 (3) 4.4×10^7
 (4) 4.2×10^7 (5) 4.0×10^7 (6) 3.8×10^7

(b) 平衡状態において、アンモニアの割合が67% (物質量の百分率) のときの圧平衡定数 [Pa^{-2}] はどれか。

- (1) 1.1×10^{-14} (2) 2.1×10^{-14} (3) 3.8×10^{-14}
 (4) 1.1×10^{-13} (5) 2.1×10^{-13} (6) 3.8×10^{-13}

問6 下線部⑤と下線部⑥として、第3周期の元素と水素から得られる物質を下表にまとめた。

表中の空欄 ~ は【選択肢 I】から、空欄 , は【選択肢 II】から、それぞれにあてはまる最も適切なものを選び。ただし、水素原子 H, アルミニウム原子 Al, ケイ素原子 Si の電気陰性度は、それぞれ 2.2, 1.6, 1.9 とする。

	1 族	2 族	13 族	14 族	15 族	16 族	17 族
水素化物・水素化合物	NaH	MgH ₂	AlH ₃	SiH ₄	PH ₃	H ₂ S	HCl
結合の種類と構造	<input type="text" value="16"/> 結合			<input type="text" value="17"/> 結合			
				<input type="text" value="18"/>	<input type="text" value="19"/>	<input type="text" value="20"/>	直線
第3周期の元素の酸化数	+1	+2	<input type="text" value="21"/>	<input type="text" value="22"/>	-3	-2	-1

【選択肢 I】

- (1) 金属 (2) イオン (3) 共有 (4) 水素
 (5) 直線 (6) 折れ線 (7) 三角錐 (8) 正四面体

【選択肢 II】

- (1) +4 (2) +3 (3) +2 (4) 0
 (5) -1 (6) -2 (7) -3 (8) -4

Ⅱ すべて異なる陽イオンと陰イオンからなる 6 種類の正塩 A～F に関する次の記述を読み、各正塩の組成式を決定せよ。各正塩の陽イオンは【陽イオン群】から、陰イオンは【陰イオン群】からそれぞれ 1 種類を選んでマークすること。

(解答番号 ～)

【陽イオン群】 (1) NH_4^+ (2) Mg^{2+} (3) K^+ (4) Ca^{2+}
 (5) Fe^{3+} (6) Cu^{2+} (7) Zn^{2+} (8) Ba^{2+}

【陰イオン群】 (1) CH_3COO^- (2) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (3) NO_3^- (4) SO_3^{2-}
 (5) SO_4^{2-} (6) S^{2-} (7) Cl^- (8) CrO_4^{2-}

- A の水溶液に水酸化ナトリウムを加えると刺激臭のある無色の気体 X を生じた。生成した気体 X を除いた水溶液 A' に塩化バリウム水溶液を加えると沈殿を生じた。水溶液 A' に希硫酸を加えると刺激臭のある無色の気体 Y を生じた。また、ヨウ素溶液に A の水溶液を加えると、沈殿を生じることなくヨウ素の色が消えた。

A の組成式 陽イオン 陰イオン

- B は水溶液中において、水酸化ナトリウムと過不足なく反応し、赤褐色の沈殿を生じた。赤褐色の沈殿を除いたろ液 B' は、中性を示した。また、B の水溶液に塩化バリウム水溶液、硝酸銀水溶液のいずれを加えても沈殿は生じなかった。

B の組成式 陽イオン 陰イオン

- C の水溶液は酸性を示し、青色を呈した。水酸化ナトリウム水溶液を加えると沈殿を生じた。沈殿を除いた水溶液に塩化バリウム水溶液を加えても沈殿は生じなかった。また、C の水溶液に硝酸銀水溶液を加えると白色の沈殿を生じた。

C の組成式 陽イオン 陰イオン

- D の水溶液に硝酸銀水溶液を加えると暗赤色の沈殿 Z を生じた。ろ過により沈殿 Z とろ液 D' を分離した。沈殿 Z に希硝酸を加えると、気体を発生せずに溶解した。ろ液 D' は赤紫色の炎色反応を示した。

D の組成式 陽イオン 陰イオン

- E は水に溶けづらく、アンモニア水を加えても白色沈殿のまま溶解せずに残るが、希塩酸には腐卵臭のある無色の気体を発生しながら溶解した。

E の組成式 陽イオン 陰イオン

- F は水に溶解しなかったが、希塩酸には気体を発生せずに溶解した。得られた水溶液 F' は橙赤色の炎色反応を示した。また、水溶液 F' に硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液を加えて加熱すると、無臭で無色の気体を生じ、溶液の色は橙赤色から暗緑色に変化した。

F の組成式 陽イオン 陰イオン

Ⅲ 次の文章を読み、各問に答えよ。(解答番号 ～)

分子中にヒドロキシ基が1個のものを一価アルコール、2個のものを①二価アルコール、3個のものを②三価アルコールという。また、ヒドロキシ基の結合している炭素原子Cに、ほかの炭素原子(炭化水素基)が何個結合しているかによって、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。アルコールを適当な酸化剤で酸化すると、ヒドロキシ基が結合している炭素原子が酸化されて、③第一級アルコールでは、アルデヒドとなり、さらに酸化されるとカルボン酸となる。

アルコールは化学工業製品の原料のほか、溶媒や燃料として使われている。近年では、アルコールとガソリンとの④混合燃料も生産され、自動車の燃料として多くの国で利用されている。

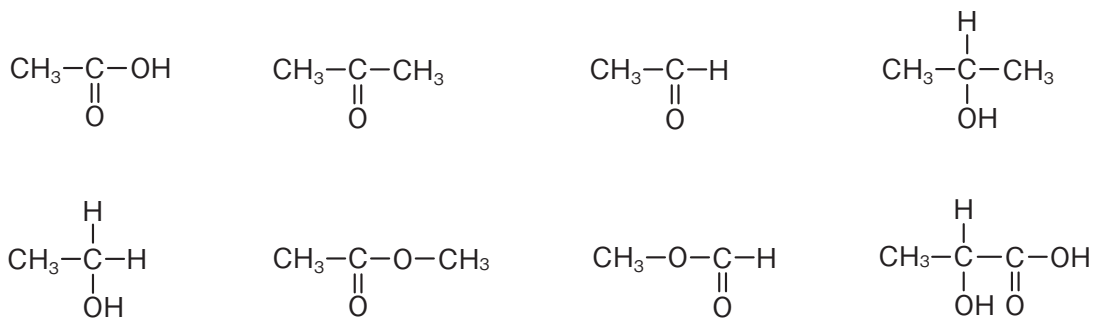
問1 下線部①を原料とする樹脂はどれか。

- (1) フェノール樹脂
- (2) アミノ樹脂
- (3) アルキド樹脂
- (4) 不飽和ポリエステル樹脂
- (5) シリコーン樹脂
- (6) エポキシ樹脂

問2 下線部②のひとつであるグリセリンと、 $C \equiv C$ 結合を含まない不飽和脂肪酸からなる油脂(トリグリセリド)Aがある。油脂A 10 gに、触媒を用いて水素を完全に付加すると、油脂Bが得られた。そのとき要した水素は標準状態(0℃, 1.01×10^5 Pa)で0.76 Lであった。油脂B 1.0 gに0.10 mol/L水酸化カリウム水溶液を加えて加熱したところ、油脂Bを完全にけん化するのに要した水酸化カリウム水溶液の体積は33.7 mLであった。けん化したのち酸性にすると、飽和脂肪酸Cのみが得られた。油脂Aに含まれていた $C = C$ 結合はいくつあるか。適切な数字をマークすること。

問3 下線部③に関連する(a)～(c)の各問に答えよ。

(a) 次のうち、ヨードホルム反応を示すものはいくつあるか。適切な数字をマークすること。



(b) フェーリング液の還元反応と銀鏡反応それぞれを表す次のイオン反応式の空欄にあてはまる最も適切なものを【選択肢】から選べ。ただし、空欄の前の数字は係数を表すものとする。

フェーリング液の還元反応



銀鏡反応



【選択肢】

- (1) NH_3 (2) NH_4^+ (3) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ (4) Cu^{2+} (5) Cu^+
(6) CuO (7) Cu_2O (8) Ag (9) Ag^+

(c) 次の文章中の空欄にあてはまる最も適切なものを【選択肢】から選べ。

カルボン酸のうち炭化水素鎖が長いものを高級脂肪酸という。セッケンは高級脂肪酸のナトリウム塩であり、水溶液は $\boxed{43}$ 性を示す。セッケンを水に溶かすと、水溶液中のセッケンの脂肪酸イオンは $\boxed{44}$ 性部分を内側に $\boxed{45}$ 性部分を外側にして集まり、コロイド粒子となる。これをセッケンの $\boxed{46}$ といい、 $\boxed{47}$ に帯電している。脂肪油とセッケン水の混合液を振ると、油分は微細な小滴を形成して水中に分散し、 $\boxed{48}$ する。

【選択肢】

- (1) 弱塩基 (2) 強塩基 (3) 溶解 (4) 乳化 (5) ミセル
(6) 親水 (7) 疎水 (8) 正 (9) 負

問4 下線部④の混合燃料において、ガソリン(C_8H_{18})とエタノールの混合燃料が完全燃焼により、 45.3 kJ/g 発熱するとき、この燃料中のガソリンの割合(質量%)として、最も適切なものはどれか。ただし、生成エンタルピー(生成熱)は次のとおりである。 $\boxed{49}$

エタノール(液) : -278 kJ/mol (生成熱 278 kJ/mol)

ガソリン(液) : -250 kJ/mol (生成熱 250 kJ/mol)

二酸化炭素(気) : -394 kJ/mol (生成熱 394 kJ/mol)

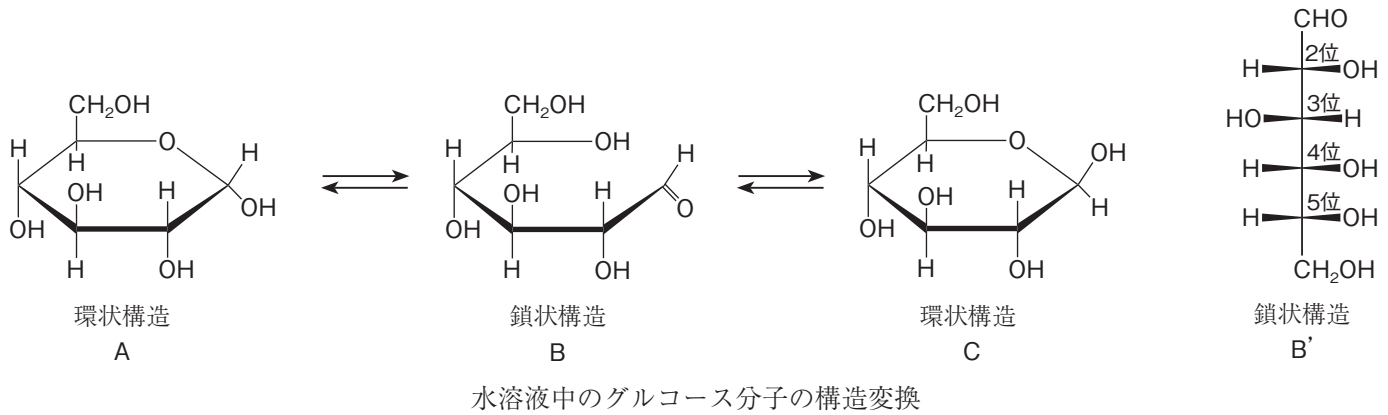
水(液) : -286 kJ/mol (生成熱 286 kJ/mol)

- (1) 50% (2) 55% (3) 60% (4) 65% (5) 70%
(6) 75% (7) 80% (8) 85% (9) 90%

IV 次の文章を読み、各問に答えよ。(解答番号 ~)

糖類は、一般に分子式 $C_m(H_2O)_n$ (m は 3 以上) で表され、それ以上加水分解されない最も単純な糖を単糖という。単糖には D 型と、D 型の鏡像体である L 型とよばれる立体異性体が存在し、天然に存在する糖はほとんどが D 型である。

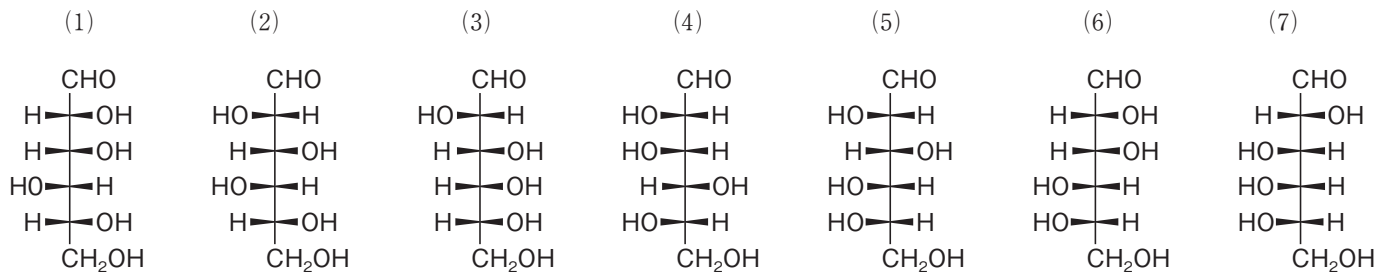
単糖のひとつである D-グルコースは、水溶液中では次のような A ~ C の 3 種類の異性体が平衡状態にあり、混合物として存在する。鎖状構造 B は鎖状構造 B' のように表されることもある。鎖状構造 B' では、ホルミル基 (-CHO) を上にして炭素鎖を一直線に示す。D-グルコースの場合、5 位の炭素に結合しているヒドロキシ基は炭素鎖の右側になる。B' において、くさび形は太くなっている方が紙面の手前に突き出している結合を、直線は紙面上にある結合を、それぞれ表している。



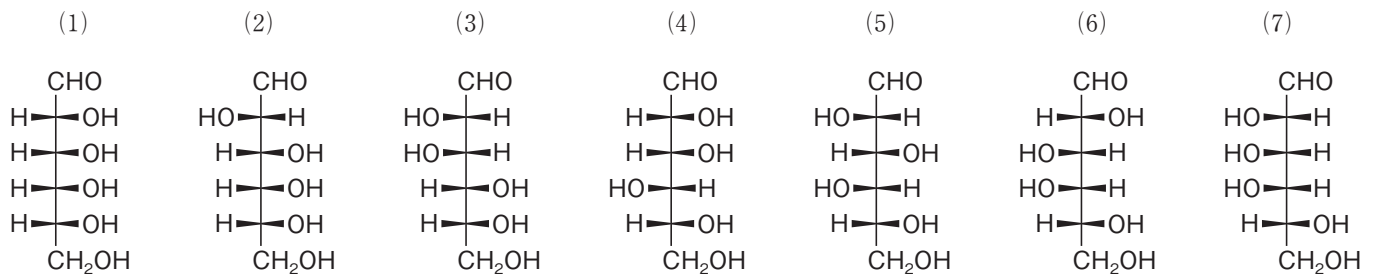
問 1 環状構造 A の立体異性体 (A 自身も含む) の数として最も適切なものはどれか。

- (1) 2 (2) 4 (3) 6 (4) 8 (5) 10
 (6) 12 (7) 16 (8) 32 (9) 64

問 2 D-グルコースの立体異性体 X を還元すると、D-グルコースを還元したものとまったく同じ化合物が得られる。X はどれか。



問 3 次の(1)~(7)のうち、鏡像異性体の関係にある実像と鏡像の化合物をそれぞれ還元すると、同一の化合物になるものがある。このような化合物の構造式を 2 つ選べ。 , (順不同)



問4 ヘミアセタール構造をもたない糖を2つ選べ。 , (順不同)

- (1) グルコース
- (2) フルクトース
- (3) ガラクトース
- (4) マルトース
- (5) スクロース
- (6) ラクトース
- (7) セロビオース
- (8) トレハロース

問5 次の文章を読み、空欄 には【選択肢Ⅰ】、 には【選択肢Ⅱ】からそれぞれあてはまる最も適切なものを選べ。

不斉炭素原子をもつ化合物（鏡像異性体）は、その溶液に直線偏光（一方向のみで振動する光）を通過させると、直線偏光の振動面を回転させる性質（旋光性）がある。この回転角度を旋光度といい、回転の向きを表す符号（右回りは+、左回りは-）を付して表す。鏡像異性体どうしでは回転の向きは逆になるが、その絶対値は同一の値となる。通常、溶媒中の試料濃度 1 g/mL、試料管の長さ 10 cm の測定条件で得られた旋光度を基準値とする。この基準値を比旋光度といい、物質固有の値である。比旋光度を用いると、混合溶液中に存在している旋光性をもつ化合物の割合が計算できる。

例えば、純粋な化合物 A と純粋な化合物 B が a : b の物質比で溶解した混合溶液の比旋光度は、次の式で表される。

$$[\text{混合物の比旋光度}] = [\text{純粋な化合物 A の比旋光度}] \times \frac{a}{a+b} + [\text{純粋な化合物 B の比旋光度}] \times \frac{b}{a+b}$$

ただし、溶媒、濃度、温度そのほかの測定条件はすべて同一とする。

D-グルコースの溶液中では、 α 型および β 型のグルコースが平衡状態に達すると比旋光度は $+52^\circ$ となる。純粋な α 型および β 型のグルコースの比旋光度はそれぞれ $+112^\circ$ 、 $+19^\circ$ であり、平衡状態に達したとき、溶液中の α 型グルコースの割合は 【選択肢Ⅰ】となる。ただし、鎖状構造は考えないものとする。

二糖類のスクロースも旋光性をもつ。このスクロースを完全に加水分解し、得られたグルコースとフルクトースが、混合溶液中でともに平衡状態に達すると、比旋光度は -22° となる。この溶液中のフルクトースの比旋光度は 【選択肢Ⅱ】である。

【選択肢Ⅰ】

- (1) 25%
- (2) 35%
- (3) 45%
- (4) 55%
- (5) 65%
- (6) 75%
- (7) 85%

【選択肢Ⅱ】

- (1) $+96^\circ$
- (2) $+56^\circ$
- (3) $+23^\circ$
- (4) $+8^\circ$
- (5) 0°
- (6) -8°
- (7) -23°
- (8) -56°
- (9) -96°

V 次の文章を読み、各問に答えよ。

濃度がともに 0.2 mol/L の炭酸ナトリウム水溶液と水酸化ナトリウム水溶液をある混合比で混ぜた混合溶液 50 mL の中和滴定を次の手順で行った。混合溶液 50 mL に指示薬 X を数滴加え、 0.1 mol/L の塩酸を指示薬 X の変色域（第 1 中和点）まで滴下した。次に、指示薬 Y を数滴加え、 0.1 mol/L の塩酸を用いて滴定を続けた。この途中、指示薬 Y の変色域（第 2 中和点）を確認した。これらの滴定実験において、溶液への気体の溶存は無視するものとする。

問 1 第 1 中和点までに起こるすべての反応の化学反応式を記せ。

問 2 第 1 中和点から第 2 中和点までに起こるすべての反応の化学反応式を記せ。

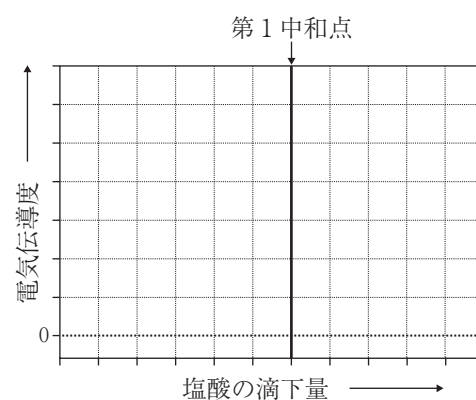
問 3 指示薬 X と指示薬 Y それぞれに適した指示薬を次の(1)~(3)から選び、その理由を記述せよ。化学反応式を用いて記述してもよい。

- (1) メチルオレンジ (変色域：pH 3.1 ~ 4.4)
- (2) ブロモチモールブルー (変色域：pH 6.0 ~ 7.6)
- (3) フェノールフタレイン (変色域：pH 8.0 ~ 9.8)

問 4 中和過程の混合水溶液の電気伝導度を測定することでも滴定実験を行う

ことができる（電気伝導度滴定）。この方法は、水溶液中のイオンの種類として、 H^+ と OH^- がそのほかのイオンに比べて大きな電気伝導度をもつことを利用している。炭酸ナトリウム水溶液と水酸化ナトリウム水溶液の混合比が 1 : 1 の混合溶液を滴定したとき、塩酸の滴下量に対して電気伝導度はどのように変化するか。第 2 中和点後も塩酸を続けて加えるものとして、解答欄のグラフ内に、塩酸の滴下量と電気伝導度変化の関係がわかるようにその概要を記入せよ。また、グラフ内の第 1 中和点の表し方を参考にして、第 2 中和点を記すこと。ただし、 H^+ と OH^- の電気伝導度は同程度の大きさであるとみなす。そのほかのイオンの電気伝導度は考えないものとする。また、滴定実験の過程において、

溶液の混合による希釈熱と体積変化は無視するものとし、常に均一な溶液であるものとする。



VI

次の文章を読み、各問に答えよ。

金属アルミニウムは、ボーキサイトから得られる酸化アルミニウムの①溶融塩電解（融解塩電解）によって製造される。氷晶石 Na_3AlF_6 を加熱してできた融解塩に酸化アルミニウムを混合して溶かし、炭素を電極として電気分解すると、陰極から融解状態のアルミニウム単体が得られる。金属アルミニウムは②濃硝酸には溶けないが、塩酸や過剰の水酸化ナトリウム水溶液と反応して溶ける。また、金属アルミニウムの反応として、③テルミット反応が知られている。

問1 下線部①における氷晶石の役割を記述せよ。

問2 下線部①の陽極で起こる化学変化について、イオン反応式を記し、電極の変化を記述せよ。

問3 下線部①を行う際、400 A の電流を4時間流したとき、陰極側で得られる金属アルミニウムの質量 [g] を求めよ。

問4 下線部②の理由を記述せよ。

問5 下線部③において、酸化鉄(Ⅲ)から単体の鉄が生成する化学反応式を記せ。

VII o -二置換ベンゼン化合物である化合物 A を出発物質として、次の実験操作を行った。関連する各問に答えよ。

操作 1 分子量 200 以下の化合物 A 135 mg を完全燃焼させたところ、二酸化炭素 297 mg, 水 54 mg が得られた。炭素, 水素, 酸素以外の元素は検出されなかった。また, 化合物 A に塩化鉄(III)水溶液を加えても色は変化しなかった。

操作 2 化合物 A をビーカーに入れ, 水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱した。

操作 3 反応が完全に進行したことを確認後, 希塩酸を加えると, 固体の化合物 B と酢酸が生成した。

操作 4 化合物 B をろ別して乾燥させたのち, 試験管に入れてメタノールを加え, ①濃硫酸を少しずつ添加し, 冷却器をつけて加熱した。

操作 5 これ以上反応が進行しないことを確認後, 反応液を室温まで冷却して分液ろうとに移し, 水とジエチルエーテルを加えてよく振り混ぜて静置したのち, ②水層を除去した。さらに, エーテル層に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えた。

操作 6 分液ろうとを 2, 3 回振ったのち, ③栓を開け, 再度栓を閉じた。この操作を数回繰り返したのち, 静置して水層を除去した。

操作 7 エーテル層を三角フラスコに集め, 固体の④塩化カルシウムを加えて一晩静置した。

操作 8 固体をろ別した溶液を, 蒸留装置を用いて, ⑤液体が留出しなくなるまで水浴上で加熱した。

操作 9 圧力を下げて蒸留を行うと, 大気圧に換算して 223°C 前後の沸点をもつ芳香のある化合物 C が留出した。

問 1 化合物 A, B, C それぞれの構造式を記せ。

問 2 下線部①を加える目的を記述せよ。希硫酸では不適當な理由も記せ。

問 3 下線部②に含まれる化合物をすべて記せ。

問 4 下線部③を行う理由を記述せよ。

問 5 下線部④を使う理由を記述せよ。

問 6 下線部⑤に主に含まれる化合物の示性式を記せ。

問 7 化合物 B 1.0 g から化合物 C 0.70 g が得られるときの収率*は何 % か。

$$\text{※収率} [\%] = \frac{\text{実際に得られた量}}{\text{反応式から期待される理論量}} \times 100$$

