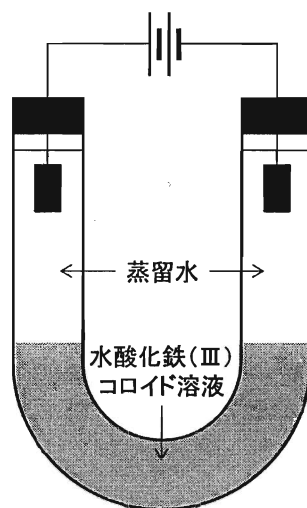


【I】 次の記述を読み、問1～9の答を解答冊子の解答欄に記せ。ただし、原子量はH=1.0, O=16.0, Cl=35.5, Fe=56.0とする。(50点)

鉄は、生体を構成する元素としては微量であるが重要な役割をもち、地殻中には酸化物や硫化物として豊富に存在している。単体の鉄は、 Fe_3O_4 または(a) Fe_2O_3 を主成分とする鉄鉱石を溶鉱炉(高炉)内でコークスCなどを用いて還元することでつくられる。溶鉱炉で得られる鉄(銑鉄)は炭素を約4%含み、硬いがもろい。融解した銑鉄に酸素を吹き込んで炭素の含量を低くすると鋼とよばれる強く硬い素材となる。また、(b) 鉄は温度によって結晶構造を変えるという特性をもつ。

(c) 鉄を濃硝酸に入れると不動態となり、それ以上化学反応が進行しない。しかし、鉄を塩酸に入れると水素 H_2 を発生しながら溶けつづけ、[ア]色の FeCl_2 水溶液になる。 FeCl_2 水溶液にヘキサシアニド鉄(III)酸カリウム水溶液を加えると[イ]色の沈殿が生じる。また、中性の FeCl_2 水溶液に硫化水素を通じると、[ウ]色の沈殿が生じる。一方、 FeCl_2 水溶液に塩素 Cl_2 を通じると[エ]色の溶液になり、この溶液を沸騰した水に少しずつ加えると、(d) 水酸化鉄(III)のコロイド溶液が生成する。(e) このコロイド溶液を半透膜であるセロハン膜に包んで蒸留水中に浸して透析する。その後セロハン膜の内側の溶液を右図のようにU字管に入れ、その上部に蒸留水を加えて2本の電極を直流電源につなぐとコロイド粒子は[オ]側に移動する。



問1 [ア]～[エ]に入る最も適切な色を、次の(A)～(G)より選び、記号を記せ。

- | | | | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| (A) 黒(色) | (B) 白(色) | (C) 血赤(色) | (D) 濃青(色) |
| (E) 淡緑(色) | (F) 赤褐(色) | (G) 黄褐(色) | |

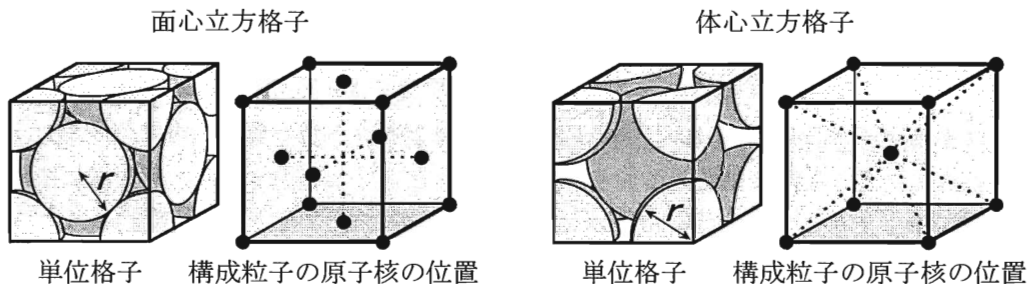
問2 [オ]に該当する解答欄の語句を○で囲め。

問3 Fe_3O_4 に関する次の問に答えよ。

- (i) Fe_3O_4 中には酸化数+2の鉄原子と酸化数+3の鉄原子がどのような数の割合で含まれるか。最も簡単な整数の比で記せ。
- (ii) Fe_3O_4 は空气中で加熱すると、ゆっくりと酸化反応がおこり Fe_2O_3 に変わる。すべての Fe_3O_4 が Fe_2O_3 に変化したとき、質量は何%増加するか。答は四捨五入して小数第2位まで記せ。

問4 下線部(a)について、この反応ではコークスCから発生する一酸化炭素が主な還元剤として作用している。 Fe_2O_3 と一酸化炭素が反応して鉄が生成する化学反応の反応式を記せ。

問5 下線部(b)について、通常、 1000°C に加熱した鉄の結晶は面心立方格子構造をとるが、これを冷却していくと 911°C 付近で体心立方格子構造に変化する。下図の実線で示す立方体は鉄の結晶の単位格子を表し、黒丸は単位格子中の原子核の位置を示している。結晶中の鉄原子は球形と仮定し、最も近い原子は互いに接しているものとする。



- (i) 面心立方格子、および体心立方格子のそれぞれの単位格子あたりに含まれる鉄原子の数はいくつか。その数を記せ。
- (ii) 鉄が面心立方格子、または体心立方格子の結晶構造をとる場合、それぞれの単位格子の一辺の長さは鉄の原子半径 r の何倍か。ただし、答が平方根や π などの無理数を含む場合は、そのまま記せ。
- (iii) 911°C において鉄の結晶構造が面心立方格子から体心立方格子に変化する時、鉄の密度は何倍になるか。最も適当な数値を次の (A)～(G) より選び、記号を記せ。ただし、結晶構造にかかわらず鉄の原子半径 r は一定であるものとし、 $\sqrt{6}=2.45$ とする。

(A) 0.54 (B) 0.73 (C) 0.92 (D) 1.00 (E) 1.09 (F) 1.37 (G) 1.84

問6 下線部(c)について、不動態とはどのような状態か。簡潔に記せ。

問7 ヘキサシアニド鉄(III)酸イオンに関する次の問に答えよ。

- (i) ヘキサシアニド鉄(III)酸イオンのように、非共有電子対をもつ分子または陰イオンが中心の金属イオンに対して配位結合してできたイオンの総称を記せ。
- (ii) ヘキサシアニド鉄(III)酸イオン中の鉄(III)イオンの配位数を記せ。
- (iii) ヘキサシアニド鉄(III)酸イオンの形として最も適当なものを次の (A)～(E) より1つ選び、記号を記せ。

(A) 直線形 (B) 三角形 (C) 正方形 (D) 正四面体形 (E) 正八面体形

問8 下線部(d)に関連して、このコロイド溶液を限外顕微鏡で観察すると、光った粒子が不規則にふるえて運動する様子が見える。このような運動を何とよぶか。名称を記せ。また、コロイド粒子のような大きさの粒子がこのような運動をする理由を簡潔に記せ。

問9 下線部(e)において、セロハン膜の外側の溶液に硝酸銀水溶液を加えると白く濁る。この白濁が生じる化学反応のイオン反応式を記せ。

【I】(50点)

解答欄

問1	[ア]	[イ]	[ウ]	[エ]
問2	[オ] 陽極 ・ 陰極			
問3	(i) $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = \quad : \quad$			
問4	→			
問5	(i) 面心立方格子	(i) 体心立方格子		
	(ii) 面心立方格子 倍	(ii) 体心立方格子 倍		
問6				
問7	(i)	(ii)	(iii)	
問8	名称	理由		
問9	→			

(記入しないこと)					(記入しないこと)

【II】 次の記述を読み、問1～5の答を解答冊子の解答欄に記せ。ただし、原子量は $H=1.0$ 、 $O=16.0$ とする。また、1気圧は $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ における水の融点と沸点をそれぞれ273 K、373 Kとし、すべての物質において気体の部分には気体の状態方程式が適用でき、気体定数は $8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ とする。また、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、373 Kの気体1.00 molの体積は30.6 Lとする。理想気体の水に対する溶解は無視できるものとする。答は四捨五入して小数第1位まで記せ。(50点)

物質を構成する粒子には、通常他の粒子との間で引き合う力すなわち引力がはたらく。一方、粒子は温度に応じた熱運動をしており、熱運動は粒子どうしを引き離すように作用する。

固体では引力の影響が熱運動より大きいため粒子の位置は固定され、熱運動によりその位置で振動する。粒子の配列に規則性がある固体を結晶とよび、規則性がない固体を〔ア〕とよぶ。

(a) 結晶は構成粒子間の結合の種類によって概ね4種類に分類される。

(b) 液体では熱運動の影響が固体のときより大きく、通常固体より密度の値が10%程度小さい。粒子は互いの位置を交換するような運動をするが、完全に離れた位置をとることはできない。

気体では引力より熱運動の影響はるかに大きいため、体積を制限しないと粒子はバラバラに飛び回り広い空間中の自由な位置をとる。このように、粒子が熱運動により自然に散らばっていく現象を〔イ〕とよぶ。(c) 圧力が等しいとき、通常気体は液体や固体の1000倍程度の体積を占める。

一般に、物質①の液体が他の気体と接している表面では沸点未満の温度でも蒸発と凝縮がおこる。両者の速度が等しくなり、見かけ上、蒸発も凝縮もおこっていないような状態を特に〔ウ〕とよぶ。このときの気体中の①の分圧を①の〔エ〕とよび、温度のみによって決まる値である。温度を上昇させると〔エ〕も上昇し、〔エ〕が液体全体にかかっている外からの圧力に打ち勝つようになると、液体内部からも蒸発がおこるようになる。この現象を〔オ〕とよぶ。

問1 〔ア〕～〔オ〕に入る最も適当な語句を記せ。

問2 下線部(a)について、以下の結晶の分類に関する表の〔あ〕～〔お〕に入る最も適当な語句を記せ。

結晶の分類の名称	格子を構成する粒子の単位の種類	構成粒子間の結合の種類	物質を表す化学式の種類
イオン結晶	陽イオンと〔い〕	イオン結合	〔お〕
〔あ〕の結晶	〔う〕	〔あ〕	〔お〕
分子結晶	分子	〔え〕 ^弱 力による結合	分子式
金属の結晶	金属原子	金属結合	〔お〕

問3 下線部(b)および(c)に関連して、圧力が $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ の条件下、 1.00 g の H_2O にゆっくり熱を与え温度を上昇させたときの体積変化を観察した。

(i) 温度が融点に達すると、 H_2O の場合一般的な物質とは異なり、体積の減少がおこる。その原因となる氷の結晶の構造の特徴を「水素結合」というキーワードを用いて簡潔に記せ。

(ii) H_2O の温度が 373 K に達すると、温度が変化せずに体積が増加する。再び温度が上昇し始めるときの H_2O 1.00 g の体積は何 L か。

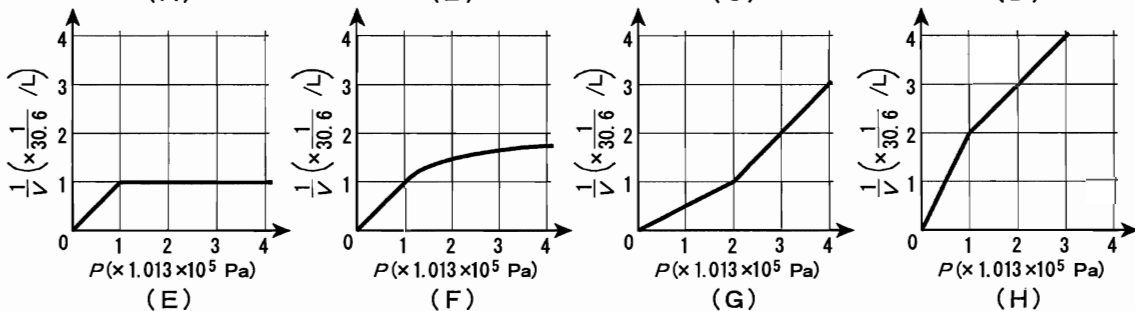
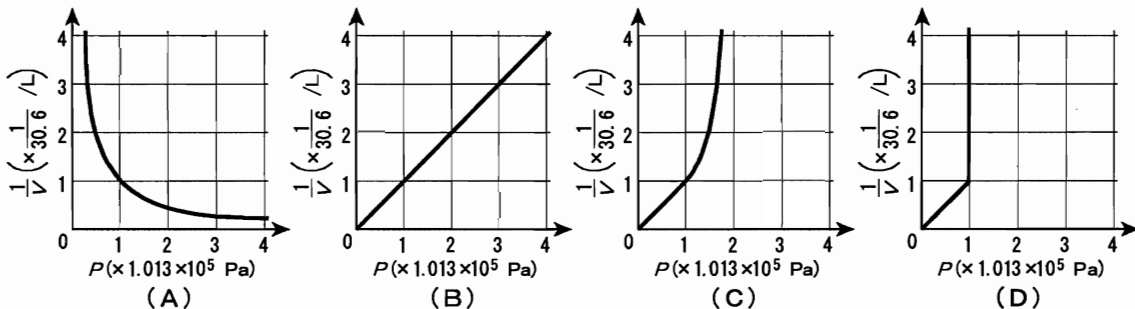
問4 温度が 373 K 、圧力が $2.026 \times 10^5 \text{ Pa}$ の一定の条件で、 1.00 mol の理想気体に一定量の水を加え、平衡状態に達した時の気体部分の体積を V とするとき、加えた水の物質質量 x と V の関係を示すグラフを、解答欄のグラフ用紙に描け。

問5 温度が 373 K の一定の条件で、① 1.00 mol の理想気体が存在するとき、② 1.00 mol の水が存在するとき、および③ 1.00 mol の理想気体と 1.00 mol の水が共存するとき、それぞれの平衡状態における気体部分の体積 V と圧力 P の関係を考えた。

(i) P が $5.065 \times 10^4 \text{ Pa}$ のとき、①の V は 61.2 L であった。 P が $5.065 \times 10^4 \text{ Pa}$ のとき、②および③の V はそれぞれ何 L か。

(ii) P が $3.039 \times 10^5 \text{ Pa}$ のとき、③で気体として存在する水の物質質量は理想気体の物質質量の何倍か。また、そのときの V は何 L か。

(iii) ①、②および③の、それぞれの気体部分の体積 V の逆数 ($1/V$) と圧力 P の関係を正しく示したグラフを次の (A) ~ (H) より選び、それぞれ記号を記せ。



【Ⅱ】(50点)

解答欄

問 1	[ア]	[イ]	[ウ]
	[エ]	[オ]	[カ]
問 2	[あ]	[い]	[う]
	[え]	[お]	[か]
問 3	(i)		問 4
	(ii)		
問 5	(i) ②		(i) ③
	L		L
	(ii) ③		(ii) ③
倍		L	
(iii) ①		(iii) ②	(iii) ③

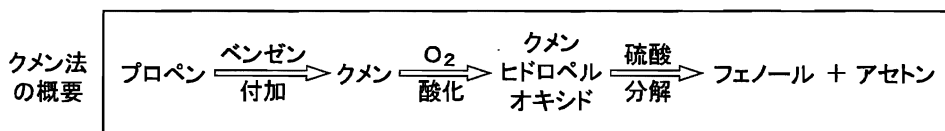
(記入しないこと)			

(記入しないこと)

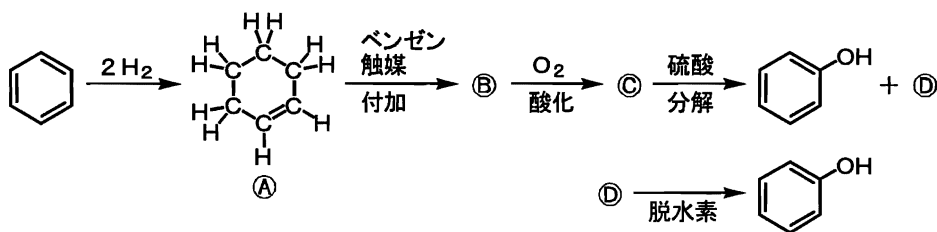
【Ⅲ】 次の記述を読み、問 1～7 の答を解答冊子の解答欄に記せ。ただし、原子量はH=1.0, Li=7.0, C=12.0, O=16.0, Na=23.0, S=32.0, K=39.0, Rb=85.5, Cs=133.0 とする。有機化合物の構造式は解答冊子の解答欄の上に示す例にならって記せ。(50点)

フェノールは医薬品、染料、合成樹脂などの原料として重要な物質である。フェノールは臭素水と反応すると白色沈殿と〔ア〕を生じる。フェノール類に〔イ〕の水溶液を加えると青紫～赤紫に呈色する反応は、フェノール類の検出に用いられる。また、フェノールは弱い酸であり、アルカリ金属の単体と反応して塩をつくる。フェノールのNa塩は〔ウ〕とよばれる化合物であり、氷冷した〔エ〕の水溶液に〔ウ〕の水溶液を加えると^{para}p-ヒドロキシアゾベンゼンとよばれる色素が生成する。この反応は特に〔オ〕とよばれる。

フェノールは通常、工業的にはクメン法とよばれる方法で製造される。フェノールは化学工業製品として価値が高いが、同時に産生されるアセトンの工業的価値はそれほど高くない。



下図に示す方法はクメン法と同様の反応を用いたフェノールの合成法で、アセトンを産生しない方法である。(a) ベンゼンに2分子の水素H₂を付加させると〔カ〕とよばれる化合物①が得られ、さらに①とベンゼンを付加反応させるとクメンとよく似た構造をもつ化合物②が得られる。②を空气中的酸素O₂と反応させ化合物③に変換後、硫酸で分解すると、フェノールとケトン④が得られる。1分子の④から〔キ〕分子の水素H₂がとれる反応(脱水素反応)により、④はフェノールに変えることができる。一般に②から③ができるような酸化反応は完全には進行しないが、未反応の②は回収され、再度反応に用いることができるので、理論上は原料のベンゼンをすべてフェノールに変えることができる。



フェノールとアルカリ金属の塩に高温・高圧のもとで二酸化炭素を反応させると、ベンゼン環にヒドロキシ基が直接結合した芳香族カルボン酸のアルカリ金属塩が生成する。この反応はKolbe-Schmitt反応とよばれ、(b) フェノールのLi塩やNa塩を用いるとサリチル酸の塩がおもに生成するが、フェノールのK塩や₃₇Rb塩を用いるとサリチル酸の構造異性体である^{para}p-ヒドロキシ安息香酸の塩がおもに生成する。これらに希硫酸を作用させると、それぞれサリチル酸または^{para}p-ヒドロキシ安息香酸が得られる。エタノールなどの1価アルコールと^{para}p-ヒドロキシ安息香酸からできるエステルは、パラベン類とよばれ食品、医薬品あるいは化粧品などの防腐剤として利用されている。

問1 [ア]～[キ]に入る最も適当な語句または数字を記せ。

問2 化合物⑧およびケトン⑩の構造式を記せ。

問3 下線部(a)に示す一連の反応において、全量で 5.00 mol のベンゼンを準備してフェノールの合成を始めた場合、⑧の酸化反応において反応に用いた⑧の 30%が消費されるとしたとき、得られるフェノールの量は最大何 g か。ただし、酸化反応以外の反応は完全に進行し、その他の損失は無いものとする。答は四捨五入して整数値で記せ。

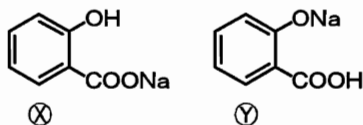
問4 下線部(b)に関連して、次の問に答えよ。

(i) 下線部(b)のような反応性の差が生じる原因となりえるものには、どのようなものがあるか考えた。次の (A)～(D) のうちフェノールのLi塩、Na塩、K塩および ${}_{37}\text{Rb}$ 塩の場合で違いのあるものを選び、記号を記せ。ただし、 ${}_{37}\text{Rb}$ は第5周期の1族元素である。

- (A) 金属イオンのイオン半径の違い (B) 金属イオンの価数の違い
(C) もとになる金属原子の価電子数の違い (D) 塩に含まれる電荷の総和の違い

(ii) 下線部(b)の記述内容から考えると、フェノールの ${}_{55}\text{Cs}$ 塩を用いて Kolbe-Schmitt 反応を行った場合、どのような化合物が得られると考えられるか。その構造式を記せ。ただし、 ${}_{55}\text{Cs}$ は第6周期の1族元素である。

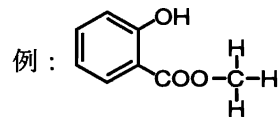
問5 フェノールのNa塩を用いて Kolbe-Schmitt 反応を行うと、下に示す化合物⑧が生成する。このとき、化合物⑨ではなく⑧が生成する理由を、解答欄の「フェノール性OH基（ベンゼン環の炭素に直接結合したOH基）とカルボン酸を比較すると、」の書き出しに続けて簡潔に記せ。



問6 フェノールのNa塩 116 g を原料として Kolbe-Schmitt 反応を行った。33 g の二酸化炭素が反応したところで反応を中止し、反応混合物に希硫酸を加え、サリチル酸を完全に遊離させた。このとき用いる希硫酸をつくるために必要な H_2SO_4 の質量は最低何 g か。ただし、目的以外の反応はおこらないものとし、反応した二酸化炭素はすべて Kolbe-Schmitt 反応に使用されたものとする。答は四捨五入して整数値で記せ。

問7 不飽和結合を含まない鎖式の1価アルコールと p -ヒドロキシ安息香酸から合成したパラベン⑩の成分元素を調べたところ、酸素の質量百分率は $25.0 \pm 0.3\%$ (測定値は 25.0% であるが、真の値は 24.7～25.3% の範囲内にあることを意味する) であった。⑩の分子式を記せ。

【Ⅲ】 (50 点)



解答欄

問 1	[ア]		[イ]	
	[ウ]		[エ]	
	[オ]	[カ]	[キ]	
問 2	㊸		㊹	
問 3			g	
問 4	(i)	(ii)		
	フェノール性OH基とカルボン酸を比較すると、			
問 5				
問 6			問 7	
		g		

(記入しないこと)

--	--	--	--

(記入しないこと)

--

【IV】 次の記述を読み、問1～8の答を解答冊子の解答欄に記せ。ただし、原子量はH=1.0, C=12.0, N=14.0, O=16.0, Na=23.0, S=32.0, K=39.0, Mn=55.0とする。有機化合物の構造式は解答冊子の解答欄の上に示す例にならって記せ。(50点)

分子量が約1万以上の化合物を一般に高分子化合物といい、特別な機能をもたせたものを特に機能性高分子化合物という。その一つとしてイオン交換樹脂があり、水溶液中のイオンを同じ符号の電荷をもつ他のイオンに交換する機能をもつ。イオン交換樹脂は化合物(A) (分子式 C_8H_8)と少量の化合物(B) (分子式 $C_{10}H_{10}$)を共重合させて図1のような架橋構造をもつ高分子化合物(樹脂)を合成した後、(a) 樹脂に含まれるベンゼン環の水素原子の一部を酸性や塩基性の官能基で置換してつくり出すことができる。このイオン交換樹脂を図2のようにガラス管(カラム)に詰め、イオンを含む水溶液を上から流すと同じ符号の電荷をもつ他のイオンと交換することができる。

イオン交換樹脂に関する次の①～④の実験を行った。

- ① (A)10.4 g と (B)0.13 g を共重合させた後、 $-CH_2N^+(CH_3)_3OH^-$ を導入した。
- ② このイオン交換樹脂を詰めたカラムに0.100 mol/Lの $(COONa)_2$ 水溶液200 mLを流し、続いて十分な量の蒸留水を流してイオン交換樹脂を水洗いした。これらの流出液は捨てた。
- ③ 十分な量の H_2SO_4 の水溶液をカラムに流して、流出した液をビーカーに集めた。
- ④ ③の溶液の全量を70°Cに温め、 $KMnO_4$ 水溶液で酸化還元滴定を行ったところ、酸化還元反応を完了させるために0.025 mol/Lの $KMnO_4$ 水溶液が80.0 mL必要だった。

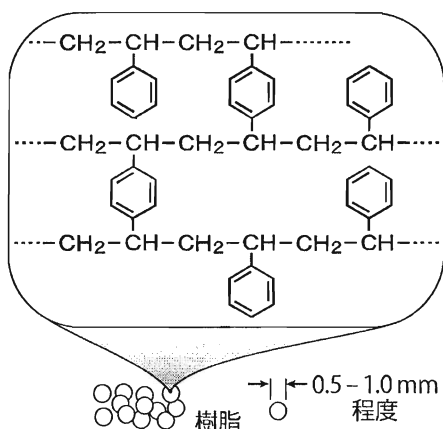


図1

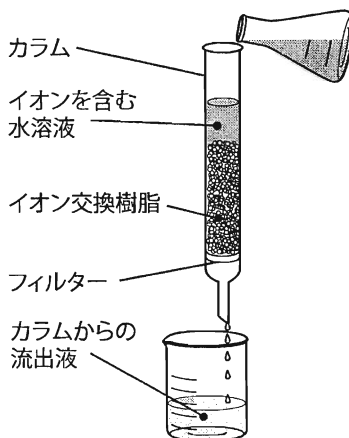


図2

問1 (A)および(B)の化合物名とそれらの構造式を記せ。

問2 イオン交換樹脂を利用して塩化ナトリウム水溶液から純水を得るためにはどうすればよいか。簡潔に記せ。また、このような方法で得られた精製水(純水)を特に何とよぶか。その名称を記せ。

問3 下線部(a)に関連して、樹脂中のベンゼン環にスルホ基を導入したイオン交換樹脂をカラムに詰め、このカラムに塩化ナトリウム水溶液を流した。

- (i) イオン交換樹脂に含まれるスルホ基とNaClが化学反応するときの反応式を記せ。ただし、塩化ナトリウム水溶液を流す前のスルホ基は「 $\cdots\text{-SO}_3^-\text{H}^+$ 」と表すこととする。
- (ii) 塩化ナトリウム水溶液を流した後のイオン交換樹脂を元の状態に戻すため、十分な量の水溶液◎および蒸留水を流した。◎として最も適当なものは、次の(A)～(D)のうち、どの化合物を含む水溶液か。(A)～(D)の記号を記せ。

(A) NaOH (B) Na_2SO_4 (C) KCl (D) H_2SO_4

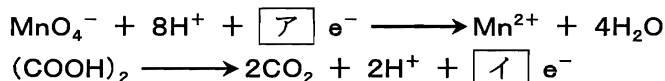
問4 実験④の滴定において、酸化還元反応が完了したかどうか(終点)は、どのように判断すればよいか。簡潔に記せ。

問5 実験④においておこる酸化還元反応の際、酸化剤および還元剤としてはたらく物質の名称をそれぞれ記せ。

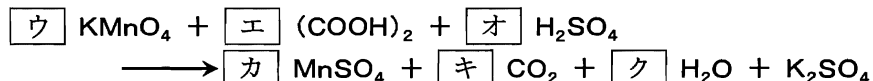
問6 実験④においておこる化学反応の係数は、次のように決定することができる。

空欄 ア ウ, キ および ク に入る係数を記せ。

実験④における酸化剤および還元剤としてはたらくのはたらくは、電子 e^- を含む次のイオン反応式で表される。



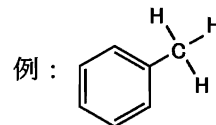
酸化還元反応では、酸化剤と還元剤の間で受け渡される電子の数が等しいので、2つの式から電子 e^- を消去してまとめ、省略されていた K^+ および SO_4^{2-} を補うと、次の化学反応式が得られる。



問7 ③の溶液には $(\text{COOH})_2$ は何mol存在していたか。答は四捨五入して小数第3位まで記せ。

問8 実験④の結果から考えると、イオン交換樹脂内の①に由来するフェニル基のうち少なくとも何%のフェニル基に $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{OH}^-$ が導入されていたか。答は整数値で記せ。ただし、用いた①のすべてが図1の架橋構造をもつ高分子の形成に使われ、①に由来するフェニル基にのみ1つの $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{OH}^-$ が導入できるものとする。また、実験②では、 $(\text{COONa})_2$ は、必ず2つの $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{OH}^-$ と反応するものとする。

【IV】 (50 点)



解答欄

問 1	㉠化合物名			㉡化合物名		
	㉠構造式			㉡構造式		
問 2	方法				純水の名称	
問 3	(i) $\cdots-\text{SO}_3^-\text{H}^+ + \quad \longrightarrow$					
	(ii)					
問 4						
問 5	酸化剤			還元剤		
問 6	ア	イ	ウ	キ	ク	
問 7	mol			問 8	%	

(記入しないこと)

--	--	--	--

(記入しないこと)

--