

2023年度 〈一般B方式〉

化学 200点満点

【問題冊子】（1～12ページ）

（注 意）

1. 試験開始の合図があるまで、この問題冊子を開かないこと。
2. 試験開始後、問題冊子のページ数(1～12ページ)を確認すること。
3. 各ページの余白を下書きに使用してもよい。
4. 試験時間 12:40～14:10
5. 試験終了後、問題冊子は持ち帰ること。

下書き用

【I】 次の記述を読み、問1～6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, S=32.0, Cu=64.0とする。(50点)

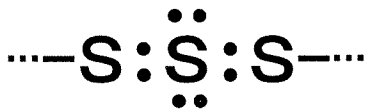
硫黄Sの単体は性質の違いにより、[ア] 硫黄、[イ] 硫黄、[ウ] 状硫黄などの[エ] 体がある。常温では塊状の[ア] 硫黄が最も安定に存在する。[ア] 硫黄を融解し凝固させる過程において、加熱や冷却の条件を変えることで、針状の[イ] 硫黄や無定形の[ウ] 状硫黄が得られるが、どちらも常温で放置すると[ア] 硫黄にもどる。どの[エ] 体でも (a) S原子は他の2個のS原子と結合し、[ア] 硫黄と[イ] 硫黄では環状分子[オ] を、[ウ] 状硫黄では鎖状分子 $S_x$ を形成している。

硫黄を燃焼させると二酸化硫黄 $SO_2$ が発生する。(b)  $SO_2$ は多くの物質を還元するが、より強い還元剤である硫化水素 $H_2S$ に対しては酸化剤としてはたらく、 $SO_2$ と $H_2S$ のどちらからも硫黄の単体が生成する。 $SO_2$ は酸素で酸化されると三酸化硫黄 $SO_3$ になる。(c)  $SO_2$ と $SO_3$ は水と反応させると酸を生じる酸性酸化物である。硫黄を $SO_3$ まで酸化し、水と反応させて硫酸 $H_2SO_4$ を得る工業的製法を[カ] 法とよぶ。(d) 加熱した濃硫酸(熱濃硫酸)は銅Cuと反応して硫酸銅(II) $CuSO_4$ を生じる。

問1 [ア]～[エ] および[カ] に入る最も適当な語句を次の(A)～(M)より1つずつ選び、記号を記せ。また、[オ] に入る最も適当な分子式を記せ。

- |           |         |            |        |        |
|-----------|---------|------------|--------|--------|
| (A) 放射    | (B) 単斜  | (C) 斜方     | (D) 同素 | (E) 同位 |
| (F) 同族    | (G) ゴム  | (H) ゲル     | (I) 脱硫 | (J) 接触 |
| (K) テルミット | (L) ソルベ | (M) オストワルト |        |        |

問2 下線部(a)について、硫黄分子中の原子3個分の構造式を下図に示す。ただし、中央のS原子の最外殻電子については電子式で表している。次の問に答えよ。



- (i) S原子の価電子の数を記せ。
- (ii) 図中央のS原子と異なる電子配置をもつものを次の(A)～(D)より1つ選び、記号を記せ。

- |            |        |        |           |
|------------|--------|--------|-----------|
| (A) $Cl^-$ | (B) Ne | (C) Ar | (D) $K^+$ |
|------------|--------|--------|-----------|

- (iii) 図で示した3個のS原子の非共有電子対は合わせて何組か。その数を記せ。
- (iv) 次の(A)～(D)の化合物を電子式で表したとき、下線で示した原子のまわりにある共有電子対の組の数が、上図のS原子と等しいものを1つ選び、記号を記せ。

- |                    |                    |                    |                  |
|--------------------|--------------------|--------------------|------------------|
| (A) <u>C</u> $O_2$ | (B) <u>C</u> $H_4$ | (C) <u>N</u> $H_3$ | (D) <u>H</u> $O$ |
|--------------------|--------------------|--------------------|------------------|

問3 下線部(b)について、 $\text{H}_2\text{S}$ の還元剤としてのはたらきと、 $\text{SO}_2$ の酸化剤としてのはたらきを示すイオン反応式を $\text{H}^+$ と $\text{e}^-$ を用いてそれぞれ記せ。

問4 下線部(c)について、次の化合物および多原子イオン中の硫黄原子の酸化数をそれぞれ記せ。

(i)  $\text{SO}_3$             (ii)  $\text{HSO}_3^-$

問5 下線部(c)に関連して、以下の(i)または(ii)の性質をもつ酸化物を次の(A)～(D)よりそれぞれ1つずつ選び、記号および水との反応の反応式を記せ。

(A)  $\text{Al}_2\text{O}_3$             (B)  $\text{ZnO}$             (C)  $\text{CaO}$             (D)  $\text{P}_4\text{O}_{10}$

(i) 水と反応して酸を生じるもの。

(ii) 水と反応して塩基を生じるもの。

問6 下線部(d)について、次の問に答えよ。ただし、 $\text{CuSO}_4$ の水への溶解度は、 $20^\circ\text{C}$ で20、 $80^\circ\text{C}$ で56とする。

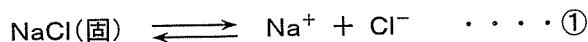
(i) 硫酸銅(II)水溶液から結晶を析出させると、硫酸銅(II)五水和物 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の結晶が得られる。この結晶を $150^\circ\text{C}$ に加熱すると硫酸銅(II)無水塩になる。硫酸銅(II)が五水和物から無水塩になるとき、その固体は何色から何色に変化するか。最も適当な色を次の(A)～(E)より1つずつ選び、記号を記せ。

(A) 黒            (B) 黄            (C) 緑            (D) 青            (E) 白

(ii) 水に不溶の固体⊗が混入した $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の結晶が80 gある。この結晶を $80^\circ\text{C}$ で水71 gに溶かしてろ過すると、ろ紙には⊗のみが5 g残った。ろ液を $80^\circ\text{C}$ から $20^\circ\text{C}$ まで冷却したところ、純粋な $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の結晶が析出した。析出した $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の結晶は最大何gか。答は四捨五入して整数値で記せ。ただし、⊗はろ紙を通過しないものとし、すべての操作の過程で⊗、 $\text{CuSO}_4$ および水の損失は無いものとする。

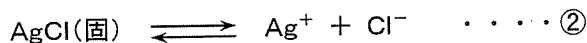
【Ⅱ】 次の記述を読み、問1～7の答を解答冊子の解答欄に記せ。ただし、溶解度積は25°Cでの値とし、操作はすべて25°Cで行うものとする。(50点)

溶液において、他の物質を溶かしている液体を〔ア〕、溶け込んでいる物質を〔イ〕という。一般に、一定温度で一定量の水に溶ける〔イ〕の量には限度があり、この限度に達した水溶液を飽和水溶液という。塩化ナトリウムNaClの飽和水溶液に、さらにNaClを加えると次の電離平衡式①に従って溶解平衡が成り立つ。



(a) NaClの飽和水溶液に気体の塩化水素HClを吹き込むと、NaClの結晶が析出する。この現象を〔ウ〕効果という。

一方、(b) NaCl水溶液に硝酸銀AgNO<sub>3</sub>水溶液を加えていくと、水に溶けにくい塩(難溶性塩)であるAgClの〔エ〕色沈殿が生じる。この沈殿は、よくかき混ぜても溶けない。このとき、水溶液ではAgClの溶ける量が限度に達しており、次の電離平衡式②に従って溶解平衡が成り立つ。



式②において水溶液中のAg<sup>+</sup>とCl<sup>-</sup>のモル濃度[mol/L]をそれぞれ[Ag<sup>+</sup>]、[Cl<sup>-</sup>]と表すと、これらの積の値は温度が変わらなければ常に一定である。(c) この値をAgClの溶解度積K<sub>sp</sub>(AgCl)といい、次の式③で表せる。

$$K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad \dots \dots \textcircled{3}$$

また、(d) クロム酸銀Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>やクロム酸鉛(Ⅱ)PbCrO<sub>4</sub>も難溶性塩であり、水溶液中のPb<sup>2+</sup>とCrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>のモル濃度[mol/L]をそれぞれ[Pb<sup>2+</sup>]、[CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]と表すと、溶解度積K<sub>sp</sub>(Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>)およびK<sub>sp</sub>(PbCrO<sub>4</sub>)は次の式④、⑤で表せる。

$$K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] \quad \dots \dots \textcircled{4}$$

$$K_{\text{sp}}(\text{PbCrO}_4) = [\text{Pb}^{2+}] [\text{CrO}_4^{2-}] \quad \dots \dots \textcircled{5}$$

飽和水溶液のモル濃度はAg<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>よりもAgClの方が小さいことを利用して、未知試料中のCl<sup>-</sup>のモル濃度を決定できる。すなわち、Cl<sup>-</sup>とCrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>を含む試料溶液にAgNO<sub>3</sub>水溶液を滴下すると、まず、AgClの〔エ〕色沈殿が生成し始める。さらにAgNO<sub>3</sub>水溶液を加えていくと、ほぼすべてのCl<sup>-</sup>がAgClとして沈殿した後、Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>の赤褐色沈殿が生成し始めるため、AgClの沈殿生成の完了がわかる。このような沈殿反応を利用した滴定を沈殿滴定とよび、(e) K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>を指示薬に用いたCl<sup>-</sup>の定量法をモール法という。

問1 [ア] ~ [ウ] に入る最も適切な語句を記せ。

問2 [エ] に入る最も適切な色を次の (A) ~ (E) より1つ選び、記号を記せ。

- (A) 黒            (B) 黄            (C) 緑            (D) 青            (E) 白

問3 下線部(a)について、NaClの結晶が析出する理由を、下記のキーワードをすべて用いて簡潔に記せ。

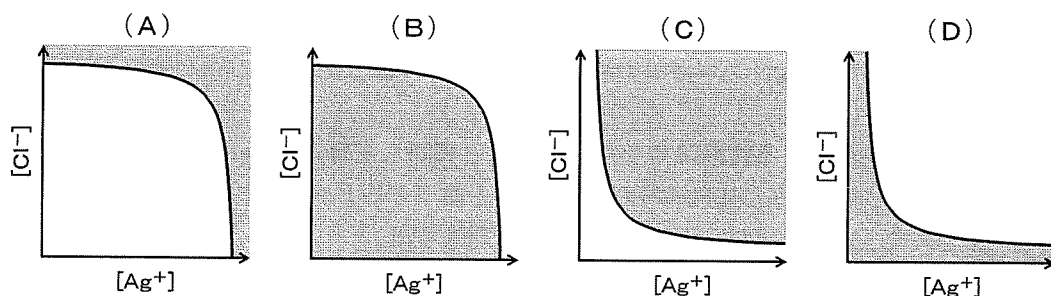
キーワード：電離，塩化物イオン，溶解平衡

問4 下線部(b)に関連して、次の問に答えよ。

- (i)  $\text{AgNO}_3$ は、銀と濃硝酸との反応により生成する。この化学反応の反応式を記せ。
- (ii)  $\text{AgCl}$ の沈殿に過剰のアンモニア水を加えると錯イオンが生成し、無色の水溶液になった。この化学反応のイオン反応式を記せ。

問5 下線部(c)について、次の問に答えよ。

- (i) 横軸を $[\text{Ag}^+]$ ，縦軸を $[\text{Cl}^-]$ としたとき、 $\text{AgCl}$ の沈殿が生成する $\text{Ag}^+$ および $\text{Cl}^-$ の濃度域を灰色で示した図はどれか。最も適切なものを次の (A) ~ (D) より1つ選び、記号を記せ。



- (ii)  $8.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$  のNaCl水溶液 10 mL をかき混ぜながら、 $\text{AgNO}_3$ 水溶液 10 mL を加える。この操作において、 $\text{AgCl}$ の沈殿が生成しない $\text{AgNO}_3$ 水溶液の最大のモル濃度は   $\times 10^{-4} \text{ mol/L}$  である。空欄  に入る数値を四捨五入して小数第1位まで記せ。ただし、 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$  とする。

次のページに続く

問6 下線部(d)に関連して、次の問に答えよ。

- (i)  $[\text{Ag}^+]$ および $[\text{Pb}^{2+}]$ がいずれも  $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  の混合水溶液に  $\text{CrO}_4^{2-}$  を含む水溶液を滴下していくとき、 $\text{Ag}^+$ と $\text{Pb}^{2+}$ のどちらか一方のみがクロム酸塩として沈殿する  $[\text{CrO}_4^{2-}]$  の範囲は以下のように表せる。  (あ)  および  (い)  に入る数値を四捨五入して小数第1位まで記せ。ただし、滴下による水溶液の体積変化は無視できるものとし、 $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 4.0 \times 10^{-12} (\text{mol/L})^3$ 、 $K_{\text{sp}}(\text{PbCrO}_4) = 2.0 \times 10^{-16} (\text{mol/L})^2$  とする。

$$\text{  (あ)  } \times 10^{-14} \text{ mol/L} < [\text{CrO}_4^{2-}] \leq \text{  (い)  } \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

- (ii) (i) で求めた  $[\text{CrO}_4^{2-}]$  の濃度範囲において、沈殿しているのは  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  と  $\text{PbCrO}_4$  のどちらか。該当する解答欄の化学式を○で囲め。

問7 下線部(e)に関連して、次の問に答えよ。

- (i) 濃度が未知の  $\text{Cl}^-$  を含む水溶液(試料⊗)に対し、以下の沈殿滴定の操作を行ったところ、試料⊗に含まれている  $\text{Cl}^-$  のモル濃度は   $\times 10^{-3} \text{ mol/L}$  であることがわかった。空欄  に入る数値を四捨五入して小数第1位まで記せ。ただし、滴定終点においてはすべての  $\text{Cl}^-$  が  $\text{AgCl}$  として沈殿しているものとする。

(操作)

試料⊗を 10 mL 正確にはかり取り、純水で 100 mL に希釈した。ここに指示薬として  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  水溶液を適量加えた。この水溶液をかき混ぜながら  $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  の  $\text{AgNO}_3$  水溶液を滴下し、赤褐色の  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  が沈殿し始めたところを滴定終点とした。滴定終点における  $\text{AgNO}_3$  水溶液の滴下量は 3.0 mL であった。

- (ii) モール法による沈殿滴定を行い、終点と判断した時点で  $\text{AgNO}_3$  水溶液の滴下を止めた。その後、さらに  $\text{NaCl}$  の飽和水溶液を滴下すると何がおこるか。最も適当な記述を次の (A) ~ (D) より1つ選び、記号を記せ。

- (A)  $\text{AgCl}$  と  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  の沈殿が、どちらもさらに生成する。  
(B)  $\text{AgCl}$  の沈殿がさらに生成し、沈殿した  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  が溶ける。  
(C) 沈殿した  $\text{AgCl}$  が溶け、 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  の沈殿がさらに生成する。  
(D) 沈殿した  $\text{AgCl}$  と  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  が、どちらも溶ける。

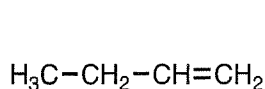
下書き用



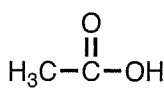
【Ⅲ】 次の記述を読み、問 1～9 の答を解答冊子の解答欄に記せ。ただし、原子量はH=1.0, C=12.0, N=14.0, O=16.0, Na=23.0, S=32.0 とする。有機化合物の構造式は解答冊子の解答欄の上に示す例にならって記せ。なお、鏡像異性体は区別しなくてよい。(50 点)

有機化合物は、炭素Cをはじめとして、水素H、酸素O、窒素Nを主な構成元素とする。単結合のみならず二重結合や三重結合によりそれぞれの原子がつながれ、鎖状あるいは環状構造をとることができるため、有機化合物の種類は極めて多い。

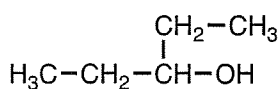
下に示す化合物①～④のうち、化合物①および④のように炭素と水素のみからなる有機化合物は〔ア〕とよばれ、それぞれ不飽和〔ア〕および芳香族〔ア〕に分類される。また、有機化合物は、化合物の特性を示す原子団である官能基の種類によっても分類することができ、化合物③のように〔イ〕基をもつものはカルボン酸、化合物②のように〔ウ〕基をもつものはアルコールに分類される。



①



②

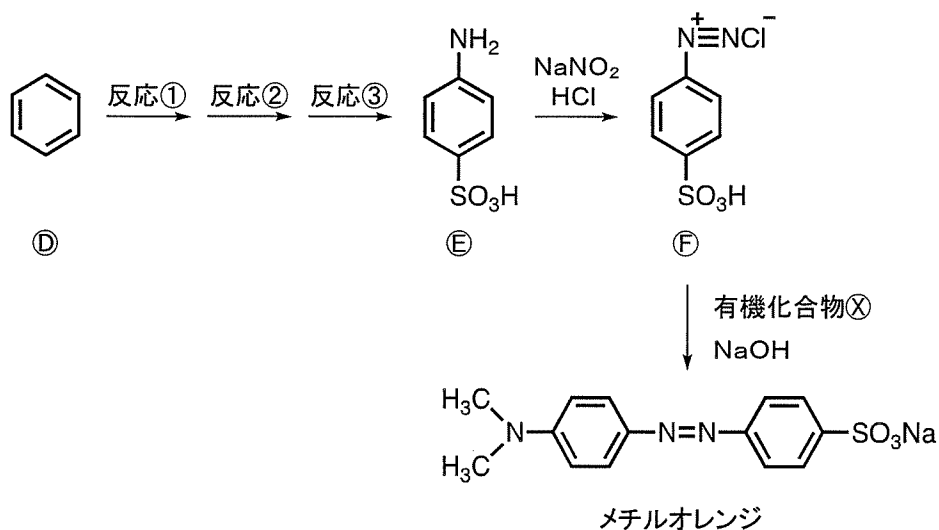


③



④

中和滴定の指示薬として用いられるメチルオレンジは、化合物④から以下の合成経路により合成することができる。この経路において、化合物⑤は化合物④の2つの水素原子が他の原子や原子団で置き換わった二置換体であり、(a) 置換基の配向性を考慮して反応①～③の順序を決める必要がある。置換基の配向性とは、化合物④に1つの置換基を結合させた一置換体に対してさらに置換反応を行う場合、1つ目の置換基の種類により、2つ目の置換反応が起こりやすい位置が決まることをいう。例えば、1つ目の置換基が〔イ〕基、ニトロ基、スルホ基の場合はメタ位で、アミノ基、〔ウ〕基、メチル基の場合はオルト位とパラ位で2つ目の置換反応が起こりやすい。

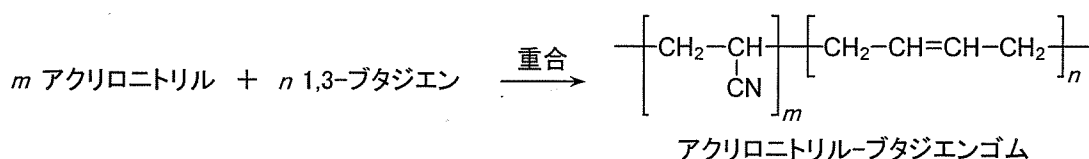


- 問1 [ア] ~ [ウ] に入る最も適当な語句を記せ。ただし、元素記号を用いて解答しないこと。
- 問2 化合物①~④について、自由に回転できる炭素原子間の結合の数が多い順に左から記号を記せ。
- 問3 十分量の化合物①を臭素水に通じると、臭素水の色はどのように変化するか簡潔に記せ。また、このとき生成する有機化合物の構造式を記せ。
- 問4 化合物⑤を適切な脱水剤を用いて加熱すると、無水酢酸が得られる。これに関連して、加熱により分子内脱水反応が進行し、無水フタル酸を生成する化合物 $C_8H_6O_4$ の構造式を記せ。
- 問5 化合物⑥を硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液に加えて加熱することで生成する有機化合物の構造式を記せ。
- 問6 下線部(a)に関連して、次の問に答えよ。
- (i) 化合物⑦をニトロ化して得られるニトロベンゼンをさらにニトロ化したとき、主に生成するジニトロベンゼンの構造式を記せ。
  - (ii) 反応①~③の操作にあてはまる最も適当な記述を次の(あ) ~ (お) より1つずつ選び、記号を記せ。ただし、反応①~③の操作後は適当な処理を行っているものとする。
    - (あ) 濃硫酸と濃硝酸の混合物(混酸)を加えて加熱する。
    - (い) 濃硫酸を加えて $180^{\circ}C$ で加熱する。
    - (う) アンモニア性硝酸銀水溶液を加えて加熱する。
    - (え) 過マンガン酸カリウム水溶液を加えて加熱する。
    - (お) 濃塩酸とスズを加えて加熱する。
- 問7 93.6 mg の化合物⑧を原料として用いた場合、化合物⑨は最大何 mg 得られるか。答は四捨五入して小数第1位まで記せ。
- 問8 化合物⑨から⑩を得る反応は、生成した化合物⑩の分解を防ぐために、どのような条件で行う必要があるか簡潔に記せ。
- 問9 化合物⑩からメチルオレンジを合成する反応において、化合物⑩と反応させる有機化合物⑪の構造式を記せ。

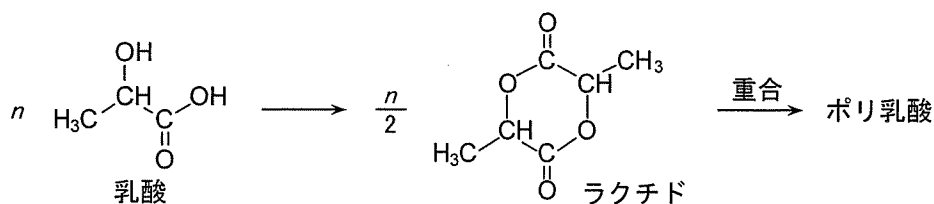
【IV】 次の記述を読み、問1～6の答を解答冊子の解答欄に記せ。ただし、原子量はH=1.0, C=12.0, N=14.0, O=16.0, S=32.0, Cl=35.5とする。また、構造式中の  $m$  および  $n$  は重合度を示す。有機化合物の構造式は解答冊子の解答欄の上に示す例にならって記せ。(50点)

一般に、分子量が1万を超えるような物質を高分子化合物という。通常、高分子化合物は構成単位である小さな分子が次々に結合した構造をしている。構成単位に相当する小さな分子を単量体という。単量体から高分子化合物が合成される過程を重合といい、重合して生成する高分子化合物を重合体という。

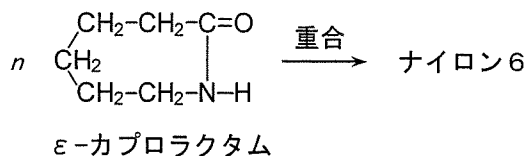
高分子化合物のうち特有の弾性を示すものはゴムとよばれ、(a) ポリイソプレンを主成分とする天然ゴムは弱い弾性を示す。数%の硫黄を天然ゴムに加えて加熱すると弾性が大きくなり、輪ゴムやゴム手袋などに利用される。このように、硫黄を天然ゴムに加えて加熱する操作を〔ア〕といい、立体的な網目状構造が形成される。ポリイソプレンを乾留すると熱分解が起こり、単量体であるイソプレン(2-メチル-1,3-ブタジエン)  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$  が得られる。イソプレンのメチル基を塩素原子に置き換えた構造のクロロプレンを〔イ〕重合させると (b) 合成ゴムの1つであるクロロプレンゴム ができる。また、(c) 燃料タンクなどに利用されるアクリロニトリル-ブタジエンゴム は、アクリロニトリルと1,3-ブタジエンを重合させることで得られる。このように、2種類以上の単量体を用いて行う重合を特に〔ウ〕重合という。



炭素原子以外にも〔エ〕原子と酸素原子で骨格を形成するシリコーンゴムがあり、人工血管などの医療材料として用いられている。また、(d) ポリ乳酸はラクチドの〔オ〕重合によって得られる高分子 であり、生体内で最終的に水と二酸化炭素に分解される。このような高分子化合物を〔カ〕高分子といい、外科用の手術糸などに利用されている。



(e) ナイロン6も〔オ〕重合により得られる高分子化合物 であり、アミド結合をもつ環状化合物である  $\epsilon$ -カプロラクタムが単量体である。ナイロン6は日本で開発された合成繊維であり、歯ブラシなどに用いられている。



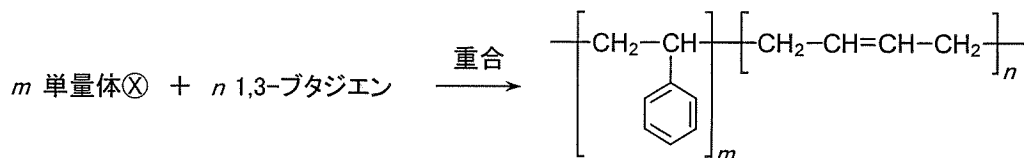
問1 [ア] ~ [カ] に入る最も適当な語句を記せ。

問2 下線部(a)について、次の問に答えよ。

- (i) 天然ゴムが弾性を示すのは、ポリイソプレン中に存在する炭素原子間の二重結合が  形であるため分子鎖が折れ曲がり、分子全体が丸まった状態になるからである。空欄  に入る最も適当な解答欄の語句を○で囲め。
- (ii) このポリイソプレンの繰り返し単位の構造式を記せ。ただし、重合度は  $n$  とし、シストランス異性体は区別すること。
- (iii) 重合度  $n$  が  $1.2 \times 10^4$  のポリイソプレン  $1.7 \text{ g}$  を完全燃焼させたとき、発生する二酸化炭素は最大何  $\text{g}$  か。答は四捨五入して小数第1位まで記せ。ただし、ポリイソプレンの両末端の置換基を考慮する必要はない。

問3 下線部(b)に関連して、クロロプレンゴムの分子量が  $1.77 \times 10^6$  のとき、重合度  $n$  は   $\times 10^4$  であった。空欄  に入る数値を四捨五入して小数第1位まで記せ。ただし、クロロプレンゴムの両末端の置換基を考慮する必要はない。

問4 下線部(c)に関連して、下に示す反応で用いられる単量体ⓧの構造式を記せ。



問5 下線部(d)について、ポリ乳酸の繰り返し単位の構造式を記せ。ただし、重合度は  $n$  とし、鏡像異性体は区別しなくてよい。

問6 下線部(e)に関連して、ナイロン6の繰り返し単位の構造式を記せ。ただし、重合度は  $n$  で記せ。

下書き用

