

2024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1～4の答を解答冊子の解答欄に記せ。ただし、標準状態における気体1 molの体積は22.4 Lとし、反応熱は25℃、 1.013×10^5 Paでの値を、水のイオン積とpHは25℃での値を扱うものとする。また、 $\log_{10} 2 = 0.30$ とし、原子量はH=1.0、C=12.0、O=16.0、Al=27.0とする。(50点)

(a) アルミニウムAlの単体は、酸化アルミニウム Al_2O_3 を溶融塩電解により還元して得られる。逆に、(b) Alの還元力を利用して他の金属の単体を得る方法を【ア】反応という。Alは両性金属であり、酸や強塩基の水溶液中では水素を発生しながら溶解するが、濃硝酸では表面に緻密な酸化被膜を生じるため溶けない。この被膜を人工的につけた製品を【イ】という。(c) 硫酸アルミニウム $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ と硫酸カリウム K_2SO_4 を混合した水溶液では Al^{3+} 、 K^+ 、 SO_4^{2-} が電離しており、この水溶液を濃縮するとミョウバンの結晶 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ が得られる。ミョウバンのように、2種類以上の塩から生じ、水に溶けると個々の成分イオンにそれぞれ電離する塩を【ウ】という。

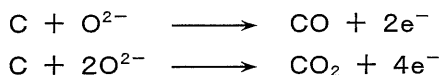
問1 【ア】～【ウ】に入る最も適当な語句を記せ。

問2 下線部(a)について、次の問に答えよ。

(i) Al_2O_3 を成分として含まない物質を次の(A)～(D)より1つ選び、記号を記せ。

(A) 水晶 (B) ルビー (C) サファイア (D) ボーキサイト

(ii) Al_2O_3 の溶融塩電解により、炭素陽極では以下の反応によりCOと CO_2 が発生する。



発生したCOと CO_2 の混合気体をすべて回収したところ、質量は2160 g、体積は標準状態で1344 Lであった。このとき得られるAlの単体は最大何gか。答は四捨五入して整数値で記せ。

問3 下線部(b)について、以下の熱化学方程式から導けるAlの燃焼熱は何kJ/molか。答は四捨五入して整数値で記せ。ただし、酸化鉄(III) Fe_2O_3 の生成熱は822 kJ/molとする。



問4 下線部(c)について、Alの単体からミョウバンの作製を試みた。次の問に答えよ。

(i) 0.54 g のAlを 0.24 mol/L の水酸化カリウムKOHの水溶液 500 mL 中ですべて溶解させた。この溶解によりテトラヒドロキシドアルミン酸カリウム $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ が生じる化学反応の反応式を記せ。

(ii) (i)の反応では、Alの酸化によって生じた Al^{3+} に OH^- が配位する。



このとき生じる e^- により、 H_2O が還元される過程で OH^- が生成する。この H_2O の還元反応を、 e^- を用いたイオン反応式で記せ。

(iii) (i)の化学反応後の水溶液における pH の値を四捨五入して小数第1位まで記せ。ただし、(i)のAlの溶解においては、他の反応はおこらず、水溶液の体積変化は無く、KOHは完全に電離しており、水のイオン積は $K_w = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ であるとする。

(iv) (i)の化学反応後の水溶液に硫酸 H_2SO_4 の水溶液を加えていくと、 H_2O を生成する中和反応が段階的に起こる。次に示す(あ)～(う)の各段階において、主として進む反応の反応式を記せ。ただし、反応に関わるイオンはそれを成分とする酸、塩基、塩として記し、解答は化学反応式で記せ。

(あ) 白色沈殿が生じ始めるまで。

(い) 白色沈殿が生じ始めて以降、増え続けている間。

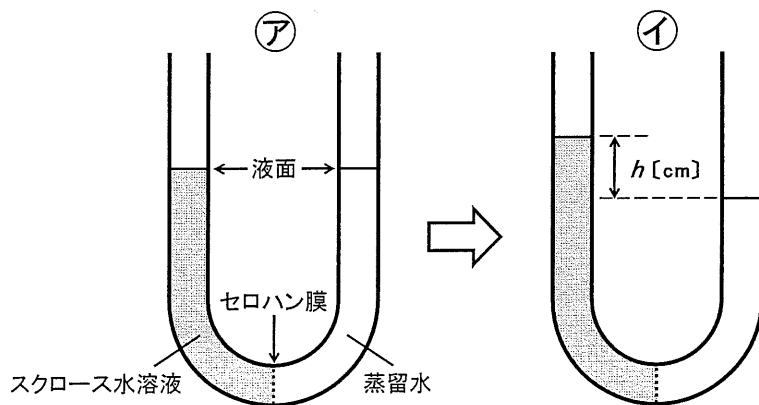
(う) 白色沈殿が増加から減少に転じて以降、溶けきるまで。

【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、希薄溶液の浸透圧にはファントホッフの法則が適用でき、絶対零度 0 K は -273°C 、気体定数 R は $8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ とする。(50点)

一般に、直径が $10^{-9} \sim 10^{-7} \text{ m}$ 程度の大きさをもつ粒子をコロイド粒子といい、コロイド粒子が液体中に分散した溶液をコロイド溶液という。コロイド溶液に横から強い光線を当てると、光の進路が明るく輝いて見える。この現象を【ア】という。また、(a) 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ゆれ動いている様子が見られる。このようなコロイド粒子の動きを【イ】という。

小さな溶媒分子は透過させるが、大きな溶質分子は透過させない膜を半透膜という。例えば、セロハン膜は水分子を自由に通すが、コロイド粒子は通さない。(b) 沸騰した蒸留水をかき混ぜながら、塩化鉄(Ⅲ)水溶液を少しずつ加えていくと水酸化鉄(Ⅲ)が生成し、コロイド溶液①が得られる。ここで、(c) コロイド溶液①をセロハン膜の袋に包んで流水中に浸しておくと、コロイド粒子を他の小さい分子やイオンから分離することができる。この操作を透析という。透析後の水酸化鉄(Ⅲ)のコロイド溶液に直流電圧をかけると、コロイド粒子は陰極側へと移動する。この現象を【ウ】という。また、(d) 水酸化鉄(Ⅲ)のコロイド溶液に少量の電解質水溶液を加えると、容易に沈殿が生じる。このような性質をもつコロイドを【エ】コロイドという。一方、ゼラチンを水に分散させたコロイド溶液では少量の電解質を加えても粒子が沈殿せず、(e) 多量の電解質を加えることで沈殿する。

コロイド粒子だけでなくスクロース分子もセロハン膜を透過しない。(f) 下図⑦のように中央部をセロハン膜で仕切った内径一定のU字管の左側にスクロース水溶液を、右側に蒸留水を、それぞれの液面の高さが等しくなるように入れて、しばらく放置すると①の状態になる。



問1 【ア】～【エ】に入る最も適切な語句を記せ。

問2 下線部(a)について、このような動きがおこる理由を、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：熱運動、衝突

問3 下線部(b)について、この化学反応の反応式を記せ。

問4 下線部(c)に関連して、次の問に答えよ。

- (i) コロイド溶液④をセロハン膜の袋に包んで蒸留水に浸した。十分な時間が経過後、セロハン膜の外側の水溶液を回収した。この回収した水溶液にプロモチモールブルー溶液を加えると、水溶液は黄色を呈した。この呈色の理由を、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：透過，酸性

- (ii) 水酸化鉄(III)のコロイド溶液を得るため、以下の操作を行った。

(操作) 沸騰した蒸留水に 2.0 mol/L の塩化鉄(III)水溶液 1.0 mL を加え、コロイド溶液④を作製した。その後、コロイド溶液④の全量をセロハン膜の袋に包んで流水中に浸し、十分な時間をかけて透析した。透析後のコロイド溶液の体積は 100 mL であり、27°C で浸透圧を測定したところ 2.0×10^2 Pa であった。

以上の結果から、透析後のコロイド溶液に含まれているコロイド粒子の物質量は (あ) $\times 10^{-6}$ mol であり、コロイド粒子 1 個あたりには平均すると (い) $\times 10^2$ 個の鉄原子が含まれていたことがわかる。(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、塩化鉄(III)水溶液中の鉄原子は操作の過程で損失することなく、すべてがコロイド粒子になったものとする。

問5 下線部(d)について、同じモル濃度の次の電解質水溶液のうち、最も少量で水酸化鉄(III)のコロイド粒子を沈殿させられる物質はどれか。(A) ~ (E) より 1 つ選び、記号を記せ。

- (A) 水酸化ナトリウム (B) ヨウ化カリウム (C) 塩化アルミニウム
(D) 硝酸鉛(II) (E) 硫酸マグネシウム

問6 下線部(e)について、この現象の名称を記せ。また、この現象がおこる理由を、解答欄の「多量の電解質を加えることで、」の書き出しに続けて記せ。

問7 下線部(f)について、温度 30°C、気圧 1.0×10^5 Pa のときの U 字管左右の液面の高さの差を測定したところ、 h [cm] であった。①~③に示した条件のみを変化させ、十分な時間が経過したとき、 h の値はどうなるか。次の (A) ~ (C) よりそれぞれ 1 つずつ選び、記号を記せ。ただし、U 字管やセロハン膜の大きさおよび性状は変わらないものとする。

- ① U 字管を温度調節が可能な容器に入れ、温度を 45°C に上げる。
② U 字管の左右に等しい量の蒸留水を加える。
③ U 字管を圧力調節が可能な容器に入れ、気圧を 1.5×10^5 Pa に上げる。

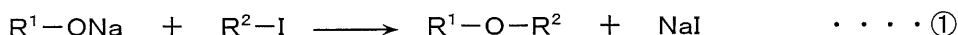
- (A) 小さくなる (B) 変化しない (C) 大きくなる

【Ⅲ】 次の記述を読み、問 1 ～ 4 の答を解答冊子の解答欄に記せ。ただし、原子量は $H=1.0$, $C=12.0$, $O=16.0$, $Na=23.0$, $I=127.0$ 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)

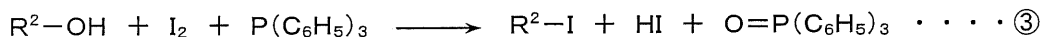
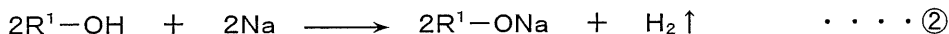
一般に、炭化水素の水素原子をヒドロキシ基で置換したものをアルコールという。分子中のヒドロキシ基の数が 1 個のものは 1 価アルコールとよばれる。

酸素原子に 2 個の炭化水素基が結合した化合物をエーテルといい、アルコールから合成できる。
(a) 130～140℃に加熱している濃硫酸にエタノール（沸点 78℃）を加えると、2 個の同じ炭化水素基をもつジエチルエーテル（沸点 34℃）が得られる。

一方、(b) 2 個の異なる炭化水素基をもつエーテルを得るには、下に示した式①の反応で合成する。ただし、 R^1 および R^2 は炭化水素基を表す。



式①の R^1-ONa と R^2-I はいずれもアルコールから合成できる。 R^1-ONa は以下の式②に示すように、 R^1-OH にナトリウム Na を反応させることで得られる。また、 R^2-I は以下の式③に示すように、 R^2-OH にヨウ素 I_2 とトリフェニルホスフィン $P(C_6H_5)_3$ を反応させることで得られる。例えば、式①でエチルメチルエーテル（沸点 7℃）を合成するには、式②の反応でエタノールから得られるナトリウムエトキシドと、式③の反応でメタノールから得られるヨウ化メチル CH_3I を用いる。



実験室では、以下の操作 A により 2 個の異なる炭化水素基をもつエーテルを合成し、操作 B から D により (c) 分離・精製する。

操作 A：反応容器にアルコール R^1-OH を入れ、ナトリウム Na を加えて水素の発生が収まった後、式③の反応で合成した R^2-I を加えて十分に反応させる。

操作 B：操作 A の反応容器を氷冷して水を加える。これにより未反応の R^1-ONa は加水分解されて R^1-OH になる。この溶液とジエチルエーテルを分液ろうとに入れ、よく振り混ぜる。二層になるまで静置し、水層を除く。

操作 C：操作 B で得られるジエチルエーテル層を三角フラスコに入れ、硫酸ナトリウムの無水塩を加えてよく振り混ぜる。静置した後、固体を取り除く。

操作 D：操作 C で得られるジエチルエーテル層を蒸留し、目的のエーテルを含む複数の化合物をそれぞれ分離する。

問 1 下線部(a)でおこる化学反応の反応式を記せ。ただし、有機化合物は構造式で記せ。

問 2 下線部(c)について、次の(ア)～(オ)に示す分離・精製法の名称をそれぞれ記せ。

- (ア) 液体とその液体に不溶な固体を分離する。
- (イ) 少量の不純物を含む物質を適当な溶媒に溶かし、温度による溶解度の変化を利用して不純物を取り除く。
- (ウ) 適当な溶媒とともに物質がシリカゲルなどの吸着剤上を移動するとき、吸着される強さの違いによる物質の移動速度の差を利用して混合物を分離する。
- (エ) 溶質と溶媒の種類によって溶解度が異なることを利用して混合物を分離する。
- (オ) 2種類以上の液体の混合物を沸点の違いを利用して蒸留によって各成分に分離する。

問 3 下線部(b)に関連して、次の問に答えよ。

- (i) 102 g の 1-ヘキサノール $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{OH}$ と 2.30 g の Na, 7.10 g の CH_3I を用いて、操作 A～D を行ったところ、**Ⓐ** 1-ヘキサノール、**Ⓑ** ジエチルエーテル、**Ⓒ** ヘキシルメチルエーテルが得られた。この 3 つの化合物を沸点が高い順に並べ、記号を記せ。
- (ii) (i) の実験で得られるヘキシルメチルエーテルは最大何 g か。答は四捨五入して小数第 1 位まで記せ。
- (iii) 操作 C において硫酸ナトリウムの無水塩を加える目的を簡潔に記せ。

問 4 炭素、水素、酸素からなる 1 価アルコール**Ⓓ**と**Ⓔ**を用いて操作 A～D を行ったところ、エーテル**Ⓕ**が得られた。**Ⓓ**～**Ⓕ**について、以下に示す情報 1～4 が明らかとなっている。ただし、式②の反応には**Ⓓ**を用い、式③の反応には**Ⓔ**を用いるものとする。

情報 1 : 炭素数は**Ⓓ**の方が**Ⓔ**よりも多い。

情報 2 : **Ⓓ**を酸化するとケトンが得られる。

情報 3 : 51.0 mg の**Ⓕ**を完全燃焼させると、二酸化炭素 132 mg と水 63.0 mg が生じる。

情報 4 : **Ⓕ**の分子量は 200 未満である。

- (i) **Ⓕ**の分子式を記せ。
- (ii) **Ⓕ**として考えられる構造は鏡像異性体を区別しなければ 4 種類が存在する。これらの構造式をすべて記せ。

【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 $H=1.0$ 、 $C=12.0$ 、 $O=16.0$ とする。また、分子式中の n および m 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)

デンプンは、 α -グルコース分子が縮合重合してできた多糖で、アミロースとアミロペクチンの混合物である。デンプンは冷水には溶けにくい、約 80°C の温水につけておくと、(a) 温水に可溶な成分と不溶な成分に分けられる。アミロースは、 α -グルコースがヒドロキシ基間で脱水縮合して形成される結合により直鎖状分子となり、(b) らせん構造をとる。アミロペクチンは、アミロースと同様の結合の他、別の部位のヒドロキシ基間でも結合が形成されることで(c) 枝分かれをもつ。(d) デンプンに希硫酸を加えて加熱すると、徐々に加水分解され、最終的に単糖のグルコースが得られる。

セルロースは、 β -グルコース分子がヒドロキシ基間で脱水縮合してできた直鎖状分子であり、デンプンとは異なり、らせん構造ではなく直線状構造をとる。(e) セルロースは強い繊維状の物質であり、熱水や有機溶媒に溶解しにくいが、例えば、シュワイツァー（シュバイツァー）試薬に対しては溶解する。このようにしてセルロースなどの天然高分子を適切な溶媒に溶かしたのち、繊維として再生させたものを(f) 再生繊維という。一方、(g) セルロースなどの天然高分子を化学的に処理し、ヒドロキシ基の一部を化学変化させてつくられた繊維を半合成繊維という。

問1 下線部(a)に関連して、次の問に答えよ。

- (i) 温水に可溶な成分はアミロースとアミロペクチンのどちらか。その名称を記せ。
- (ii) アミロースとアミロペクチンに関する記述として、最も適当なものを次の(A)～(E)より1つ選び、記号を記せ。
 - (A) アミロペクチンは植物の細胞壁の主成分である。
 - (B) 一般にアミロースはアミロペクチンよりも分子量が小さい。
 - (C) アミロペクチンは、らせん構造をとらない。
 - (D) もち米のデンプン中にはアミロースが多く含まれている。
 - (E) アミロペクチンはアミラーゼによって分解されない。

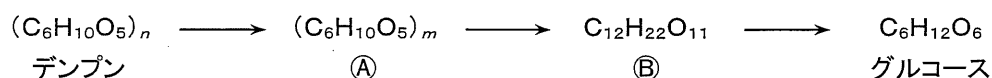
問2 下線部(b)に関連して、デンプンのらせん構造に反応して呈色する水溶液を次の(A)～(E)より1つ選び、記号を記せ。

- (A) フェーリング液 (B) 塩化鉄(III)水溶液 (C) ニンヒドリン水溶液
- (D) 硫酸銅(II)水溶液 (E) ヨウ素ヨウ化カリウム水溶液

問3 下線部(c)に関連して、動物の肝臓や筋肉に多く含まれ、アミロペクチンよりもさらに多くの枝分かれをもつ多糖の名称を記せ。

問4 下線部(d)に関連して、次の問に答えよ。

- (i) デンプンの加水分解は下に示す過程で進行する ($n > m$)。化合物①および②の名称をそれぞれ記せ。



- (ii) 56.7 g のデンプンを希硫酸で完全に加水分解すると、グルコースは最大何 g 得られるか。答は四捨五入して整数値で記せ。

問5 下線部(e)について、セルロースが強い繊維状の物質となる理由を簡潔に記せ。

問6 下線部(f)に関連して、繊維の名称と分類の組み合わせとして正しいものを次の (A) ~ (E) より2つ選び、記号を記せ。

	繊維の名称	繊維の分類
(A)	アクリル繊維	再生繊維
(B)	キュプラ	半合成繊維
(C)	ポリエステル	合成繊維
(D)	ビスコースレーヨン	再生繊維
(E)	アセテート繊維	合成繊維

問7 下線部(g)に関連して、セルロース $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_n$ に濃硝酸と濃硫酸の混合物(混酸)を反応させると、無煙火薬の原料となるトリニトロセルロースが得られる。この化学反応の反応式を記せ。

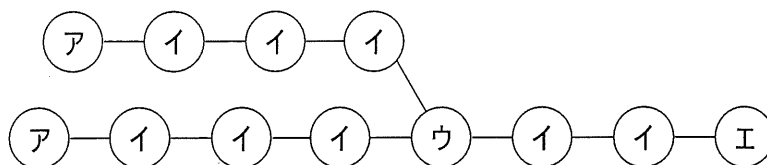
次のページに続く

問8 アミロペクチン⑧の枝分かれの数を推定するために以下の実験を行った。次の問に答えよ。
 なお、糖の構造式は、水溶液中で環状⇌鎖状の平衡状態にある場合には、 α 型の構造式で代表させており、解答にあたってはこれに従うこと。

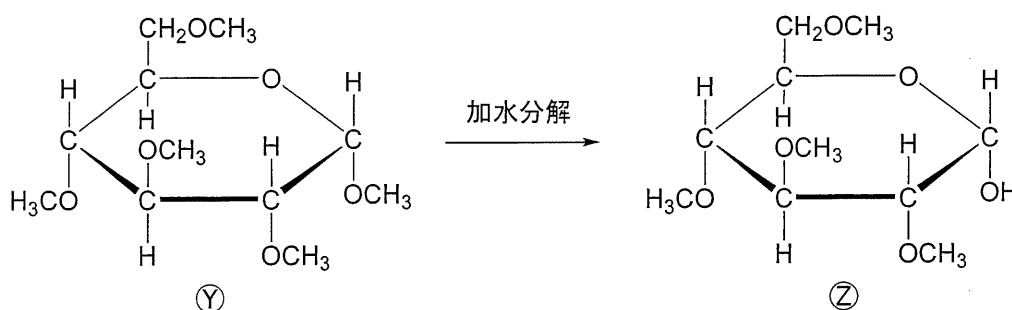
実験①：⑧に対してヨウ化メチル CH_3I を反応させて、構成するグルコース単位のすべてのヒドロキシ基 $-\text{OH}$ をメチル化し、メトキシ基 $-\text{OCH}_3$ に変換した。

実験②：メチル化した⑧に希硫酸を加えて加熱し、グルコース単位間の結合を完全に加水分解した。その結果、分子量の異なる3種類の化合物③～⑤が得られた。

実験①および②に関連して、アミロペクチンの基本的な構造をモデルで示した。アミロペクチンを構成するグルコース単位を㉖～㉙で表している。加水分解により得られる化合物③はアミロペクチンを構成するグルコース単位㉖に由来し、㉚は㉖および㉙、㉛は㉙に由来する。



- (i) α -グルコースにヨウ化メチルを反応させてすべてのヒドロキシ基をメチル化すると、化合物㉙が得られた。㉙に希硫酸を加えて加熱すると、1か所のメトキシ基だけが加水分解され、化合物㉚が得られた。㉚の構造は、化合物③～⑤のいずれかの構造と一致した。㉙と㉚に関する記述として、最も適当なものを次の(A)～(E)より1つ選び、記号を記せ。



- (A) ㉙と㉚はいずれも還元性を示さない。
 (B) 2分子の㉙を脱水縮合すると、グリコシド結合が形成される。
 (C) ㉙はヘミアセタール構造をもつ。
 (D) ㉚は α -グルコースよりも水溶性が低い。
 (E) ㉚の構造は、化合物㉚の構造と一致する。

- (ii) ㊦の構造式を記せ。
- (iii) 実験②において、化合物㊢、㊤、㊦がそれぞれ 0.0030 mol, 0.084 mol, 0.0030 mol 得られた。㊨はグルコース単位何個ごとに 1 個の枝分かれをもつか。答は四捨五入して整数値で記せ。
- (iv) アミロペクチン㊨の分子量が 2.43×10^6 であるとき、1 分子の㊨に存在する枝分かれの数はいくつか。答は四捨五入して整数値で記せ。

下書き用