

化 学

必要があれば，原子量は次の値を使うこと。

H	1.0	C	12	N	14	O	16
Na	23	V	51	Ni	59	Cd	112
I	127						

気体は，実在気体とことわりがない限り，理想気体とみなせるものとする。

第 1 問 次の問い(問 1～5)に答えよ。(配点 20)

問 1 固体がイオン結晶である物質として最も適当なものを，次の①～④のうちから一つ選べ。

① *p*-ジクロロベンゼン

② 酸化マグネシウム

③ ダイヤモンド

④ アルミニウム

問 2 理想気体と実在気体に関する次の記述 (I ~ III) について、下線を付した記述の正誤の組合せとして最も適当なものを、後の①~⑧のうちから一つ選べ。

2

- I 理想気体とみなせる、互いに反応しない気体 A と B がある。温度と圧力が同一の A と B を体積比 1 : 2 で混合すると、A と B の分圧の比は 1 : 2 となる。
- II 温度一定で同じ物質の実在気体と理想気体を比較する。十分に圧力を高くすると実在気体の体積が理想気体の体積より大きくなる現象が見られる。これは、分子自身の体積が無視できなくなるためである。
- III 圧力一定で同じ物質の実在気体と理想気体を比較する。十分に温度が高くなると実在気体の体積は理想気体の体積に近づく。これは、分子間力の影響が小さくなるためである。

	I	II	III
①	正	正	正
②	正	正	誤
③	正	誤	正
④	正	誤	誤
⑤	誤	正	正
⑥	誤	正	誤
⑦	誤	誤	正
⑧	誤	誤	誤

化 学

問 3 19℃のもとで、500 mLの水に二酸化炭素 CO_2 が溶けた炭酸水と、少量の気体の CO_2 とが入った容器があり、蓋が閉められた状態で放置されている。この容器の蓋を少し緩めると、容器内の圧力が下がり、炭酸水から 0.060 mol の CO_2 が発生した。このとき、炭酸水は容器から出なかった。その後、蓋を閉めたとき、容器内の CO_2 の圧力は $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ であり、容器内部の温度は 19℃ のままであった。

蓋を緩める前の容器内の CO_2 の圧力は何 Pa であったか。最も適当な数値を、次の①～⑥のうちから一つ選べ。ただし、19℃、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ において、水 1 L に溶ける CO_2 の物質量は $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ で、水に溶ける CO_2 の物質量と圧力の関係はヘンリーの法則に従うものとする。 Pa

① 1.5×10^5

② 2.0×10^5

③ 2.5×10^5

④ 3.0×10^5

⑤ 4.0×10^5

⑥ 5.0×10^5

問 4 コロイドに関する記述として誤りを含むものはどれか。最も適当なものを、次の①～⑤のうちから一つ選べ。

4

- ① 親水コロイド溶液に多量の電解質を加えたときに沈殿が生じる現象を塩析という。
- ② 分散媒が液体で分散質も液体のコロイドを懸濁液(サスペンション)という。
- ③ コロイド粒子が電荷を帯びていれば、コロイド溶液に直流電圧をかけると、コロイド粒子は自身が帯電している電荷とは反対符号の電極側に移動する。
- ④ 水に分散したコロイド粒子が不規則に運動するのは、分散媒である水分子がコロイド粒子に不規則に衝突するためである。
- ⑤ コロイド溶液に強い光線を当てると光の通路が明るく見えるのは、コロイド粒子が光を散乱するためである。

化 学

問 5 海水は塩化ナトリウム NaCl や淡水を得るために利用される。海水の利用に関する次の問い(a・b)に答えよ。ただし、海水は NaCl 水溶液と考えられるものとする。

a 海水から NaCl を製造する工場では、濃縮した海水から水を蒸発させて NaCl を得ている。図1に、濃縮した海水から水を蒸発させて NaCl の結晶を得る装置を模式的に示す。容器Aで発生する水蒸気を使って容器Bを加熱することで、水の蒸発に必要な熱エネルギーを節約している。

図1の装置では、容器Aから供給される 100°C 以上の水蒸気で容器Bを加熱する。さらに容器B内を減圧し、 NaCl 水溶液が 90°C で沸騰するようにしている。このとき、容器B内の圧力は何 Pa か。最も適当な数値を、後の①～④のうちから一つ選べ。ただし、容器Bの NaCl 水溶液の沸点上昇度(沸点上昇の大きさ)は 8K であるとする。また、図2に水の蒸気圧曲線を示す。 Pa

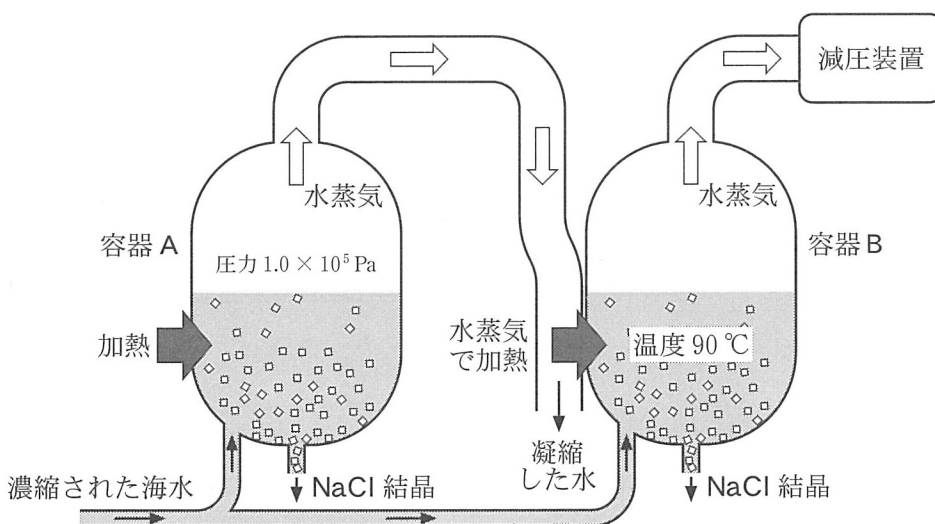


図1 濃縮した海水から水を蒸発させて NaCl の結晶を得る装置の模式図

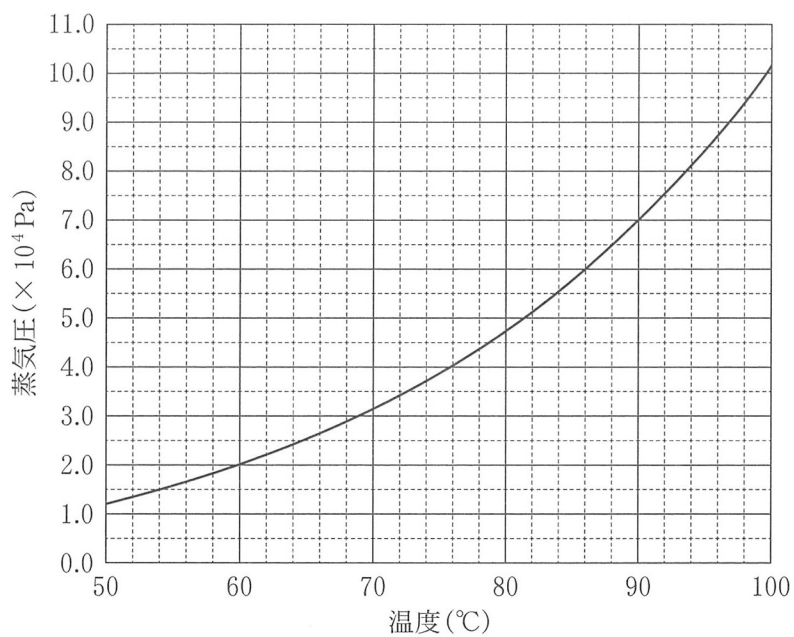


図 2 水の蒸気圧曲線

- ① 5.1×10^4 ② 7.0×10^4 ③ 7.6×10^4 ④ 9.4×10^4

化 学

b 海水から淡水を得るには逆浸透を用いる方法がある。図3に示すように、長い筒の中に水のみを通す半透膜が固定されている。長い筒の両側にはピストンが付いており、半透膜とピストン^{はき}で挟まれた空間の一方は0.50 mol/LのNaCl水溶液10 L、もう一方は水で満たされている。水側のピストンにかかる圧力を 1.0×10^5 Paに保ったまま、NaCl水溶液側のピストンを 3.1×10^6 Paで押し続ける。このとき、平衡状態に達するまで、NaCl水溶液の溶媒である水が半透膜を通して水側に移動する。このNaCl水溶液にファントホッフの法則が適用できるものとして、NaCl水溶液から水側に移動する水の体積は何Lか。最も適当な数値を、後の①~⑤のうちから一つ選べ。ただし、温度は27℃で一定であり、気体定数は $R = 8.3 \times 10^3$ Pa·L/(mol·K)とする。 6 L

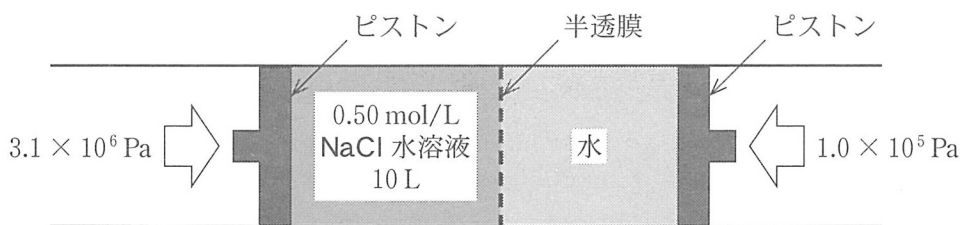


図3 NaCl水溶液から水を得る装置の模式図

- ① 1.7 ② 4.2 ③ 5.8 ④ 7.9 ⑤ 8.3

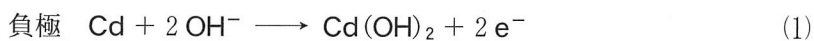
化 学

第 2 問 次の問い(問 1 ~ 4)に答えよ。(配点 20)

問 1 発光に関する記述のうち、下線部が化学発光ではないものはどれか。最も適当なものを、次の①~④のうちから一つ選べ。 7

- ① 科学捜査において、鑑識がルミノール反応による光を利用して血痕を検出した。
- ② お祭りの屋台で、ブレスレット(腕輪)型のケミカルライトが光っていた。
- ③ 1910年のパリ自動車ショーで初めて公開されたネオンサインの光は人々を魅了した。
- ④ 夏は夜。月のころはさらなり、闇もなほ、蛍の多く飛びちがひたる。また、ただ一つ二つなど、(蛍が)ほのかにうち光りて行くも、をかし。(清少納言『枕草子』から抜粋・改変)

問 2 水酸化カリウム KOH の水溶液を電解液とするニッケル・カドミウム電池について、放電のとき負極および正極で起こる反応は、それぞれ次の式(1)および(2)で表される。

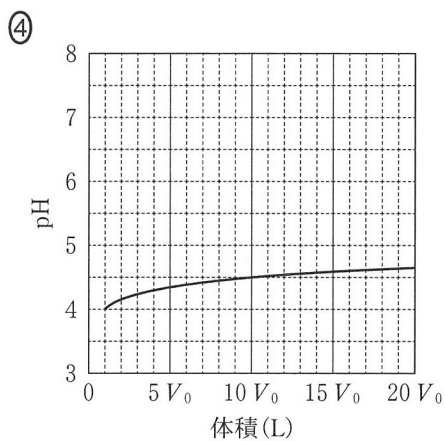
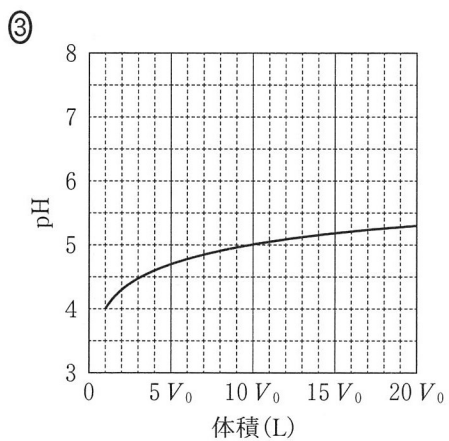
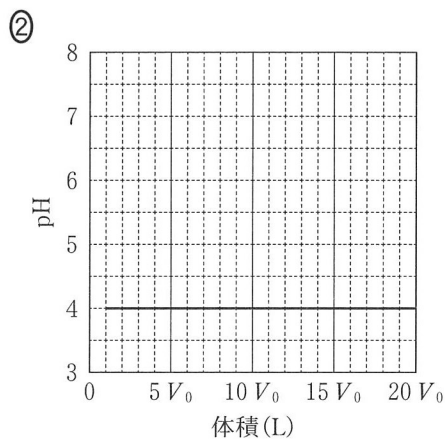
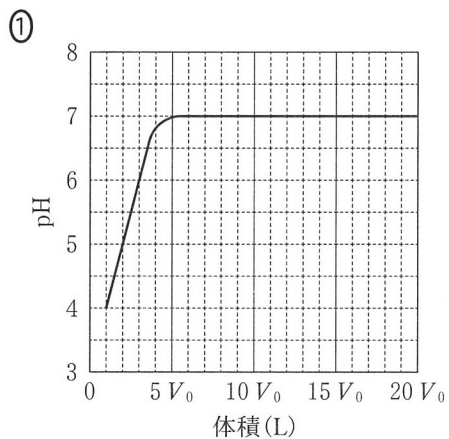


この電池を放電したところ、負極の質量が 1.7 g 増加した。このとき、電極反応によって消費された水 H_2O の質量は何 g か。最も適当な数値を、次の①~⑤のうちから一つ選べ。 8 g

- ① 0.90 ② 1.8 ③ 2.7 ④ 3.6 ⑤ 4.0

問 3 電離定数が K_a である 1 価の弱酸 HA 1 mol を体積 V_0 (L) の水に溶解させたとき、pH の値は 4.0 であった。さらに水を加えて希釈したとき、水溶液の pH の値と体積の関係を表すグラフはどれか。最も適当なものを、次の①～④のうちから一つ選べ。ただし、水溶液の温度は一定であり、HA の電離度 α は 1 に比べて非常に小さいので、 $1 - \alpha \approx 1$ とみなせるものとする。

9



化 学

問 4 19 世紀後半、肥料の原料であるアンモニア NH_3 の大量製造が必要となり、窒素 N_2 と水素 H_2 から直接 NH_3 を得ることが化学者の課題であった。この課題は、ハーバー・ボッシュ法によって解決され、有用な NH_3 の合成方法となっている。この反応は、次の式(3)で表される。また、 N_2 と H_2 を 1 : 3 の物質質量の割合で反応させ、平衡状態に達したときの NH_3 の体積百分率と温度の関係を図 1 に示した。 NH_3 の合成に関する後の問い(a ~ c)に答えよ。ただし、反応に用いる密閉容器中では、 N_2 、 H_2 と NH_3 は気体として存在するものとする。

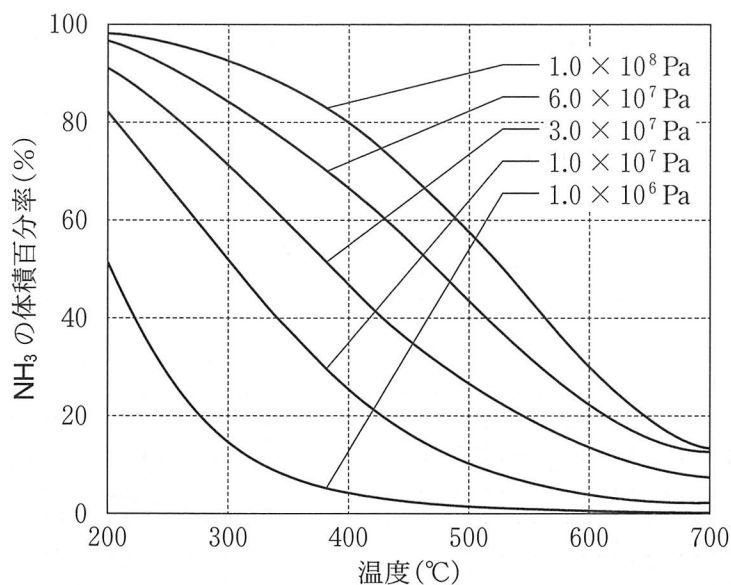


図 1 NH_3 の体積百分率と温度の関係(図中の圧力は全圧である)

- a 式(3)の反応に対して、圧平衡定数 K_p と濃度平衡定数 K_c の関係を表した
ものとして最も適当なものを、次の①～⑥のうちから一つ選べ。ただし、気
体定数を R 、絶対温度を T とする。

$$K_p = \boxed{10}$$

- ① $K_c RT$ ② $K_c (RT)^2$ ③ $K_c (RT)^3$
④ $\frac{K_c}{RT}$ ⑤ $\frac{K_c}{(RT)^2}$ ⑥ $\frac{K_c}{(RT)^3}$

- b 密閉容器に N_2 2.0 mol と H_2 6.0 mol を入れ反応させたところ、平衡状態に
達した。このとき、 NH_3 は 3.0 mol 生成し、全圧は 1.0×10^8 Pa であった。
このときの反応温度は何℃であったか。最も適当な数値を、次の①～⑤のう
ちから一つ選べ。 $\boxed{11}$ °C

- ① 350 ② 420 ③ 490 ④ 560 ⑤ 650

化 学

- c ある温度と圧力において、 NH_3 の生成反応における NH_3 の体積百分率の時間変化は図2の破線のようなであった。この反応条件から、温度のみを100 K 上げたときの NH_3 の体積百分率の時間変化を、図2に重ねて実線で示したものとして最も適当なものを、後の①～⑤のうちから一つ選べ。ただし、反応の活性化エネルギーは温度によって変化しないものとする。

12

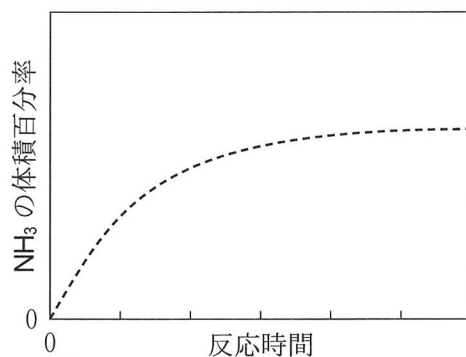
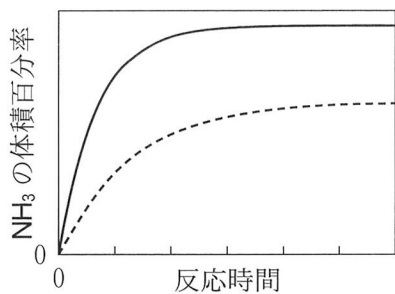
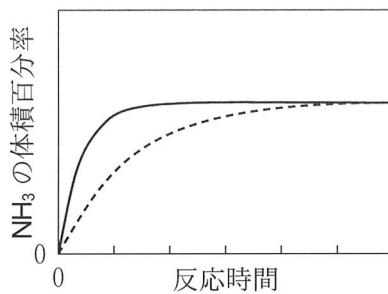


図2 NH_3 の生成反応における NH_3 の体積百分率の時間変化

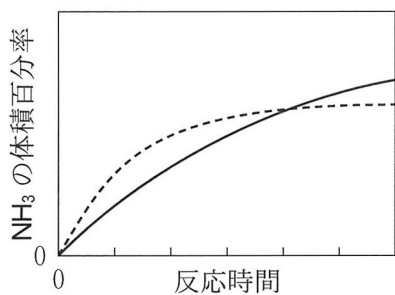
①



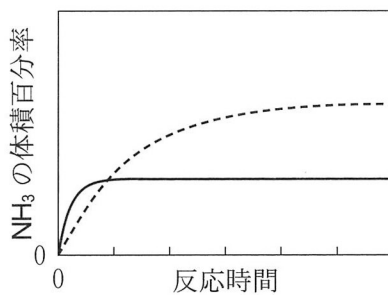
②



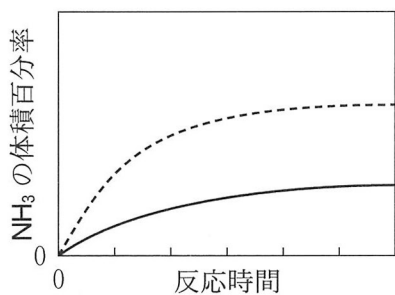
③



④



⑤



化 学

第 3 問 次の問い(問 1 ~ 4)に答えよ。(配点 20)

問 1 遷移元素の化合物に関する記述として誤りを含むものはどれか。最も適当なものを、次の①~④のうちから一つ選べ。 13

- ① 硫酸銅(Ⅱ) CuSO_4 水溶液に水酸化ナトリウム NaOH 水溶液を加えると沈殿が生じる。
- ② 鉄(Ⅲ)イオン Fe^{3+} を含む水溶液にヘキサシアニド鉄(Ⅲ)酸カリウム $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 水溶液を加えると青白色沈殿が生じる。
- ③ 過マンガン酸カリウム KMnO_4 は、塩基性水溶液中で酸化剤としてはたらくと、酸化マンガン(Ⅳ) MnO_2 になる。
- ④ 酸化銀 Ag_2O に過剰のアンモニア水を加えると錯イオンが生じる。

問 2 二酸化ケイ素 SiO_2 の粉末に、炭酸ナトリウム Na_2CO_3 の粉末を混ぜて高温で反応させると、次の式(1)のようにケイ酸ナトリウム(メタケイ酸ナトリウム) Na_2SiO_3 が生成する。



Na_2SiO_3 に水を加えて加熱すると、水ガラスとよばれる粘性の大きな液体になる。 Na_2SiO_3 と水ガラスに関する記述として誤りを含むものはどれか。最も適当なものを、次の①~④のうちから一つ選べ。 14

- ① SiO_2 の粉末に水酸化ナトリウム NaOH の粉末を混ぜて高温で反応させても Na_2SiO_3 が生成する。
- ② Na_2SiO_3 のケイ素の酸化数は +4 である。
- ③ 水ガラスを乾燥させたものをシリカゲルとよぶ。
- ④ 水ガラスに塩酸を加えるとケイ酸が生成する。

問 3 次の式(2)~(5)は、気体が生成する化学反応式であり、空欄 **ア** ~ **エ** は、それぞれ生成した気体の化学式を表している。



気体 **ア** ~ **エ** に関する記述として誤りを含むものはどれか。最も
 適当なものを、次の①~④のうちから一つ選べ。 **15**

- ① 気体 **ア** を水に通じると、酸性の水溶液が生じる。
- ② 気体 **イ** は下方置換で捕集する。
- ③ 気体 **ウ** の水溶液の保存には、ポリエチレン製の容器を用いる。
- ④ 気体 **エ** の検出には、湿ったヨウ化カリウムデンプン紙を利用することができる。

化 学

問 4 日本とチリは世界有数のヨウ素の生産国である。ヨウ素 I_2 の生成・製造について、次の問い(a～c)に答えよ。

a 昆布を燃やした灰にはヨウ化ナトリウム NaI が含まれている。この灰をビーカーに入れて水を加え、数分間煮沸した後にろ過すると、 NaI を含むろ液が得られる。このろ液から I_2 を得ることができる。

NaI 水溶液に希硫酸 H_2SO_4 と過酸化水素 H_2O_2 の水溶液を加えると、次の式(6)のように I_2 が生成する。



NaI 水溶液から I_2 を得る反応に関連する記述として誤りを含むものはどれか。最も適当なものを、次の①～④のうちから一つ選べ。 16

- ① 式(6)において、 H_2O_2 は酸化剤としてはたらく。
- ② 式(6)の反応後の混合物にヘキサンを加えると、 I_2 はヘキサンに抽出される。
- ③ 式(6)において、 H_2O_2 の代わりに塩化スズ(II) $SnCl_2$ を用いても、 I_2 を生成させることができる。
- ④ NaI 水溶液に塩素 Cl_2 を吹きこむと、 I_2 を生成させることができる。

- b チリでは、鉱石から得たヨウ素酸ナトリウム NaIO_3 から I_2 を製造している。次の式(7)のように、水溶液中で NaIO_3 と亜硫酸水素ナトリウム NaHSO_3 を反応させると I_2 を得ることができる。なお、式(7)の $a \sim c$ は係数を示す。



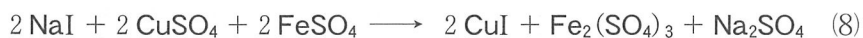
式(7)に従って 2 mol の NaIO_3 から 1 mol の I_2 が生成するとき、 NaHSO_3 は何 mol 消費されるか。最も適当な数値を、次の①～⑨のうちから一つ選べ。 mol

- | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ① | 1 | ② | 2 | ③ | 3 | ④ | 4 | ⑤ | 5 |
| ⑥ | 6 | ⑦ | 7 | ⑧ | 8 | ⑨ | 9 | | |

化 学

- c 日本では、天然ガス田からくみ上げられた地下水に含まれる NaI から、さまざまな工業的方法で I₂ が製造されてきた。大量の地下水から I₂ を生産するための、かつての方法の一例を以下に示す。

式(8)のように、NaI の水溶液に硫酸銅(Ⅱ)CuSO₄ と硫酸鉄(Ⅱ)FeSO₄ を加えて反応させ、ヨウ化銅(Ⅰ)CuI の沈殿を得る。次に、式(9)のように、CuI と酸素 O₂ を 300 °C で反応させて、酸化銅(Ⅱ)CuO と I₂ を得る。



式(8)と(9)により、地下水 $2.50 \times 10^5 \text{ L}$ から 25.4 kg の I₂ が得られたとき、地下水に含まれていた NaI の濃度は何 mol/L か。その数値を有効数字 2 桁の次の形式で表すとき、 ~ に当てはまる数字を、後の①~⑩のうちから一つずつ選べ。ただし、同じものを繰り返し選んでもよい。なお、地下水に含まれていた NaI は、式(8)と(9)の反応によって、すべて I₂ になったものとする。

地下水に含まれていた NaI の濃度

$$\text{} . \text{} \times 10^{-\text{}} \text{ mol/L}$$

- | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ① | 1 | ② | 2 | ③ | 3 | ④ | 4 | ⑤ | 5 |
| ⑥ | 6 | ⑦ | 7 | ⑧ | 8 | ⑨ | 9 | ⑩ | 0 |

化 学

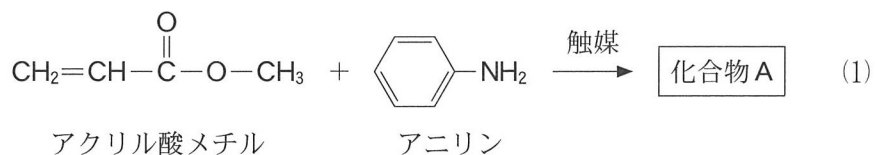
第 4 問 次の問い(問 1 ~ 4)に答えよ。(配点 20)

問 1 酸素を含む有機化合物の反応に関する記述として誤りを含むものはどれか。

最も適当なものを、次の①~⑤のうちから一つ選べ。 21

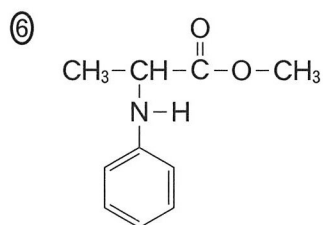
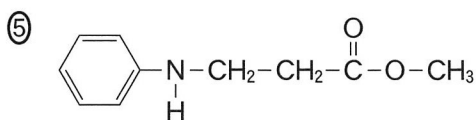
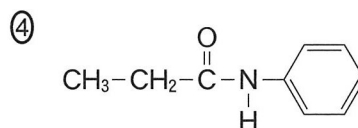
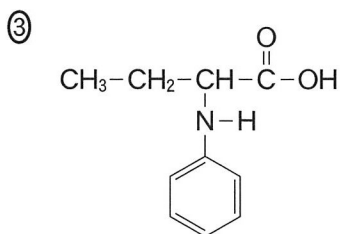
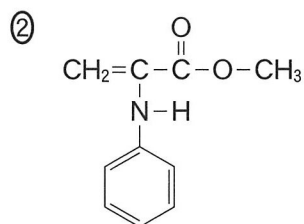
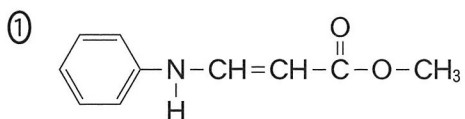
- ① エチレングリコール(1,2-エタンジオール)にナトリウムを加えると、水素が発生する。
- ② 希薄なフェノールの水溶液に少量の炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると、二酸化炭素が発生する。
- ③ エタノールの分子間の脱水反応により、ジエチルエーテルが生成する。
- ④ アセトンにヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて反応させると、ヨードホルムが生成する。
- ⑤ 無水酢酸とフェノールを反応させると、酢酸フェニルが生成する。

問 2 式(1)に示すように、アクリル酸メチル(分子量 86.0)とアニリン(分子量 93.0)の反応から化合物Aが生成した。



化合物Aは次の条件Ⅰ～Ⅲをすべて満たす。簡略化したAの構造式として最も適当なものを、後の①～⑥のうちから一つ選べ。 22

- Ⅰ エステル結合をもつ。
- Ⅱ 不斉炭素原子をもたない。
- Ⅲ 分子量は 179.0 である。



化 学

問 3 天然に存在する化合物に関する記述として誤りを含むものはどれか。最も適当なものを、次の①～④のうちから一つ選べ。 23

- ① タンパク質のポリペプチド鎖は、ペプチド結合どうしの間に行ける水素結合により二次構造をつくる。
- ② アミノ酸は、結晶中では双性イオンになっている。
- ③ グルコース分子は、水溶液中では2種類の環状構造と1種類の鎖状構造の合計3種類が平衡状態で存在する。
- ④ フルクトースはグルコースの立体異性体である。

問 4 アセチレンとその利用に関する次の問い(a ~ c)に答えよ。

a アセチレンに関する記述として誤りを含むものはどれか。最も適当なものを、次の①~⑤のうちから一つ選べ。

24

- ① アセチレンは、炭化カルシウム(カルシウムカーバイド)に水を加えると発生する。
- ② アセチレンに酸素を十分に供給して完全燃焼させて得られる炎は、金属の切断や溶接に用いられるほど高温である。
- ③ アセチレンに水を付加させると、アセトアルデヒドが生成する。
- ④ アセチレンにシアン化水素 HCN を付加させると、繊維の原料であるモノマーが得られる。
- ⑤ アセチレンが重合したポリアセチレンは、三重結合と単結合で交互に炭素原子をつないだ高分子である。

化 学

b アセチレンの利用の一つとして、1939年に桜田一郎らが発明した日本初の合成繊維であるビニロンの合成がある。その合成経路を図1に示す。まずアセチレンに酢酸を付加させることにより、酢酸ビニルを合成する。酢酸ビニルを反応アにより化合物Bにした後、反応イによりポリビニルアルコール(PVA)とよばれる水溶性高分子を得る。これにホルムアルデヒドHCHOを反応させると、一部のヒドロキシ基がアセタール化され、ビニロンが得られる。

図1中の反応アと反応イ、および化合物Bとして最も適当なものを、後の①～⑩のうちからそれぞれ一つずつ選べ。

反応ア , 反応イ
 化合物B

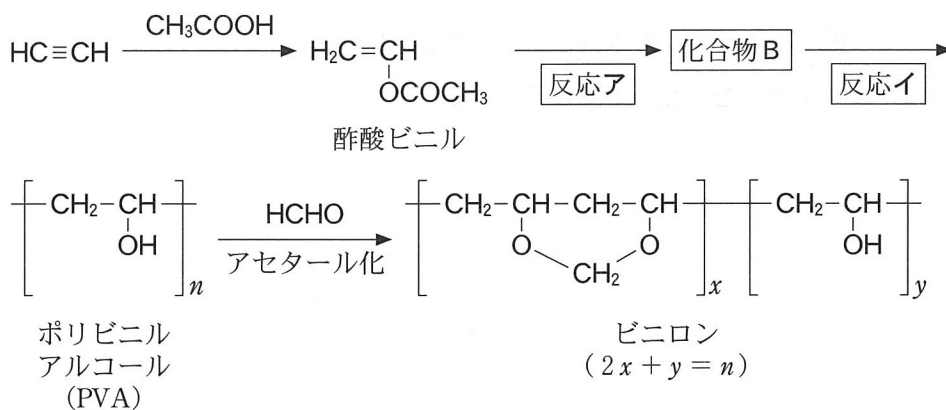
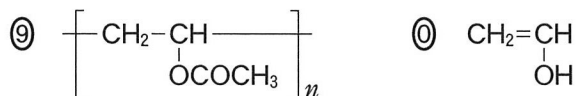


図1 ビニロンの合成経路

- | | | |
|--------|--------|--------|
| ① 加水分解 | ② 酸化 | ③ 還元 |
| ④ 共重合 | ⑤ 縮合重合 | ⑥ 付加重合 |



c ポリビニルアルコール(PVA) (繰り返し単位の式量 44.0)は, HCHO の代わりにブチルアルデヒド $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ (分子量 72.0)を反応させても, 図2のようにアセタール化することができる。すなわち, 一つの炭素原子をはさんで二つのエーテル結合をもつ化合物を合成できる。この高分子はポリビニルブチラールとよばれ, 接着剤や塗料などに用いられる。

PVA 88.0 g をアセタール化したとき, ポリビニルブチラール 120.4 g が得られた。このとき PVA のヒドロキシ基のうちアセタール化された割合は何%か。最も適当な数値を, 後の①~⑥のうちから一つ選べ。 28 %

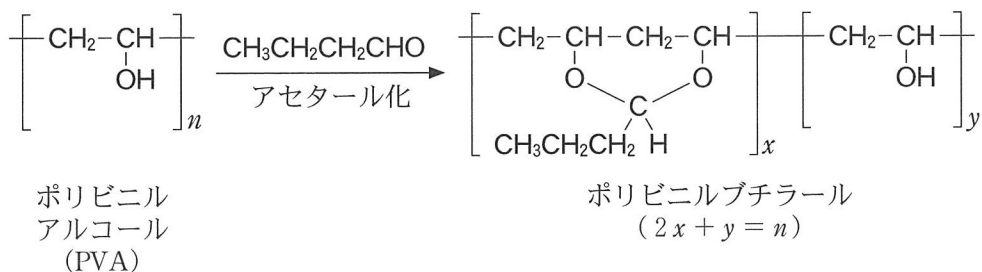


図2 ポリビニルブチラールの合成経路

- ① 30 ② 45 ③ 60 ④ 67 ⑤ 82 ⑥ 85

化 学

「新教育課程履修者」は、第 5 問を解答しなさい。

「旧教育課程履修者等」は、第 5 問又は第 6 問のいずれかを選択し、解答しなさい。

第 5 問 原油(石油)は、日本では古くから「黒く、臭く、火を点けると燃える水」として知られ、「臭生水(くそうず)」とよばれていた。江戸時代末期になると、原油を蒸留したものは行燈の燃料として利用された。現在では、原油をより細かく分留したものがさまざまな用途で利用されている。原油を分留して得られた物質(留出物)に関する次の問い(問 1～3)に答えよ。(配点 20)

問 1 図 1 に示すように原油を分留すると、石油ガスと重油(残油)のほかに、留出物 A～C が得られる。この留出物 A～C の組合せとして最も適当なものを、次の①～⑥のうちから一つ選べ。 29

	留出物 A	留出物 B	留出物 C
①	灯 油	ナフサ (粗製ガソリン)	軽 油
②	灯 油	軽 油	ナフサ (粗製ガソリン)
③	ナフサ (粗製ガソリン)	灯 油	軽 油
④	ナフサ (粗製ガソリン)	軽 油	灯 油
⑤	軽 油	ナフサ (粗製ガソリン)	灯 油
⑥	軽 油	灯 油	ナフサ (粗製ガソリン)

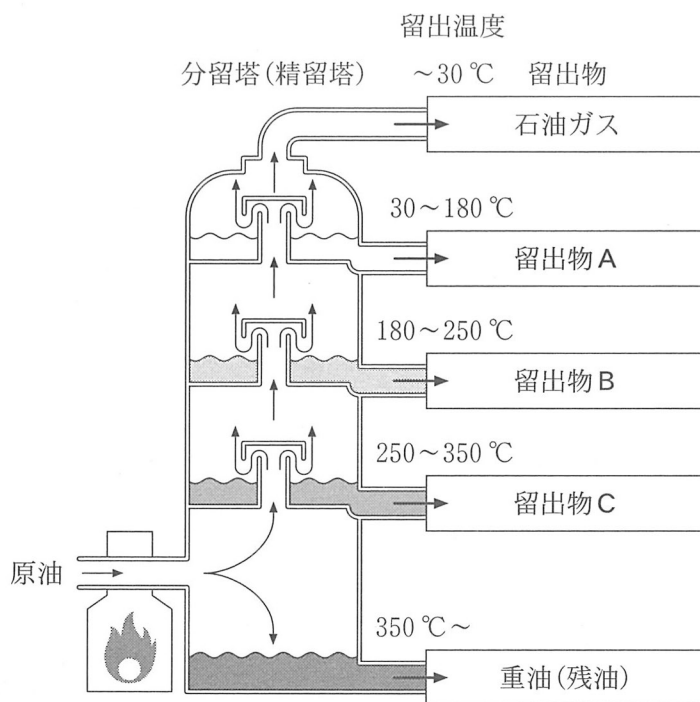


図1 分留塔(精留塔)を用いた原油の分留

化 学

問 2 ナフサを原料として高温で反応させる(改質する)と、ベンゼンなどの芳香族炭化水素が得られる。ベンゼンを出発物質として、繊維などに用いられている化合物Eを合成する経路を図2に示す。触媒(白金PtまたはニッケルNi)を用いて高温・高圧でベンゼンに水素H₂を反応させると、化合物Dが得られる。さらに、化合物Dをある条件で酸化するとシクロヘキサノンが生成し、これに酸を触媒としてヒドロキシルアミンを反応させると、ε-カプロラクタムが得られる。少量の水とともにε-カプロラクタムを加熱すると、開環重合が進み化合物Eが得られる。図2の化合物Dと化合物Eの組合せとして最も適当なものを、後の①~⑥のうちから一つ選べ。 30

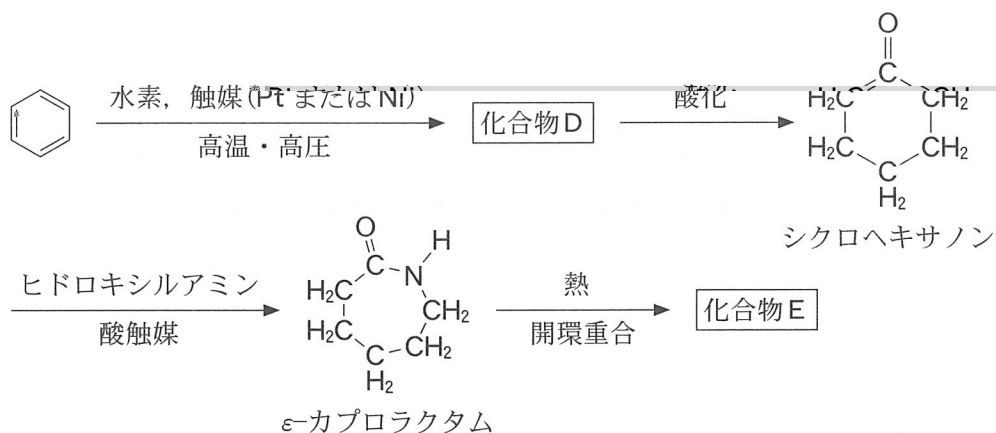
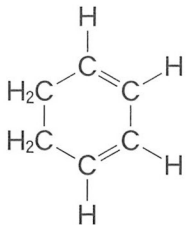
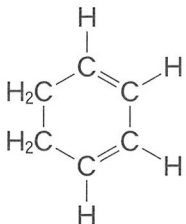
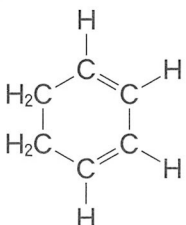
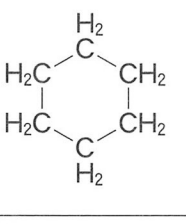
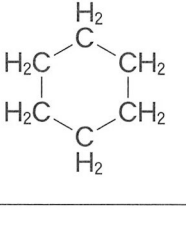
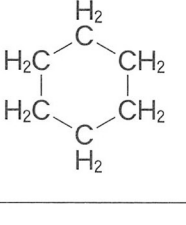


図2 ベンゼンを出発物質として、化合物Eを合成する経路

	化合物D	化合物E
①		$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C---}(\text{CH}_2)_5\text{---N---} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_n$
②		$\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ \text{---C---}(\text{CH}_2)_4\text{---C---N---}(\text{CH}_2)_6\text{---N---} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array} \right]_n$
③		$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C---}(\text{CH}_2)_6\text{---N---} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_n$
④		$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C---}(\text{CH}_2)_5\text{---N---} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_n$
⑤		$\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ \text{---C---}(\text{CH}_2)_4\text{---C---N---}(\text{CH}_2)_6\text{---N---} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array} \right]_n$
⑥		$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C---}(\text{CH}_2)_6\text{---N---} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_n$

化 学

問 3 原油は有機化合物のほかに、金属の化合物も含んでいる。遷移元素であるバナジウム V の化合物は、その一例である。原油中の V は、主に (a) オキシドバナジウムイオン VO^{2+} として存在しており、分留後の重油(残油)を燃焼した後に残る灰(燃焼灰)の中では、酸化バナジウム V_2O_5 として存在している。燃焼灰から回収した V_2O_5 は、(b) 酸化反応の触媒 などさまざまな用途で利用されている。さらに (c) V_2O_5 を還元して、単体の V を生産することができる。

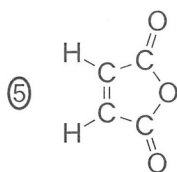
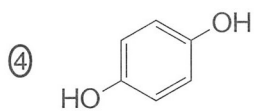
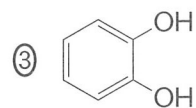
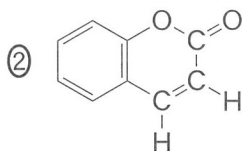
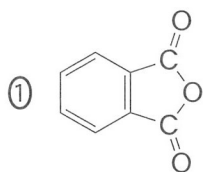
V に関する次の問い (a ~ d) に答えよ。

a 下線部(a)について、 VO^{2+} の V 原子の酸化数はいくつか。最も適当な数値を、次の①~⑥のうちから一つ選べ。

31

- ① +1 ② +2 ③ +3 ④ +4 ⑤ +5 ⑥ 0

b 下線部(b)について、 V_2O_5 を触媒としてナフタレンを酸化したときの生成物として最も適当なものを、次の①～⑤のうちから一つ選べ。 32



化 学

- c 下線部(c)について、 V_2O_5 を原料として単体のVを生成させる二つの経路を図3に示す。経路Ⅰは、後の式(1)のように V_2O_5 と単体のカルシウムCaを反応させて単体のVを生成させる経路である。経路Ⅱは、式(2)のように V_2O_5 と水素 H_2 を反応させて V_2O_3 を生成させたのち、 V_2O_3 を式(3)のように単体のCaと反応させて単体のVを生成させる経路である。

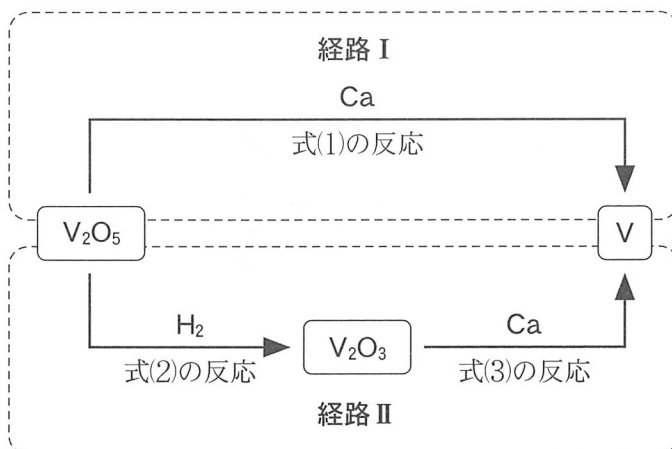
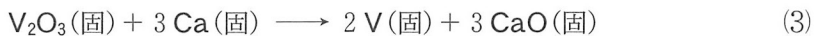
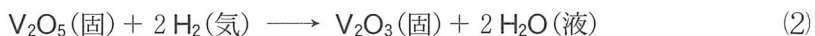


図3 V_2O_5 を原料として単体のVを生成させる二つの経路



経路ⅠとⅡに関する各物質の生成エンタルピーを表1に示す。25℃、 1.013×10^5 Paにおいて V_2O_5 1 molあたりの、経路Ⅰの反応エンタルピーを ΔH_I 、経路Ⅱの二つの反応エンタルピーの和を ΔH_{II} とすると、 ΔH_I と ΔH_{II} の値の大小関係を示したものはどれか。最も適当なものを、後の①～⑨のうちから一つ選べ。ただし、単体の生成エンタルピーは0 kJ/molとする。

33

表1 経路ⅠとⅡに関する物質の生成エンタルピー
(25℃, 1.013 × 10⁵ Paにおける値)

物 質	生成エンタルピー(kJ/mol)
V ₂ O ₅ (固)	- 1550
V ₂ O ₃ (固)	- 1220
CaO(固)	- 636
H ₂ O(液)	- 286

- | | |
|---|---|
| ① $\Delta H_I < \Delta H_{II} < 0 \text{ kJ}$ | ② $\Delta H_I < 0 \text{ kJ} < \Delta H_{II}$ |
| ③ $0 \text{ kJ} < \Delta H_I < \Delta H_{II}$ | ④ $\Delta H_{II} < \Delta H_I < 0 \text{ kJ}$ |
| ⑤ $\Delta H_{II} < 0 \text{ kJ} < \Delta H_I$ | ⑥ $0 \text{ kJ} < \Delta H_{II} < \Delta H_I$ |
| ⑦ $\Delta H_I = \Delta H_{II} < 0 \text{ kJ}$ | ⑧ $0 \text{ kJ} < \Delta H_I = \Delta H_{II}$ |
| ⑨ $0 \text{ kJ} = \Delta H_I = \Delta H_{II}$ | |

化 学

- d VO^{2+} とエチレンジアミン四酢酸(EDTA)は、適切な条件下で、1 : 1の物質量の比で反応した化合物(以下、VO-EDTA と表す)を生成する。この反応を利用すると、重油の燃焼灰に含まれるVの量を求めることができる。

ある産地の原油から得られた重油の燃焼灰 1.00 g をとり、これに含まれるバナジウムのすべてを VO^{2+} に変化させ、250 mL の水溶液を調製した。この水溶液 10.0 mL に、適切な条件下で 1.00×10^{-2} mol/L の EDTA 水溶液を 4.00 mL 加えたところ、すべての VO^{2+} は過不足なく VO-EDTA に変化した。この燃焼灰 1.00 g に含まれる V の量は何 g か。最も適当な数値を、次の①~⑥のうちから一つ選べ。ただし、EDTA は VO^{2+} のみと反応したものとする。 34 g

- | | | |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| ① 8.16×10^{-5} | ② 2.04×10^{-3} | ③ 5.10×10^{-2} |
| ④ 8.16×10^{-2} | ⑤ 2.04×10^{-1} | ⑥ 5.10×10^{-1} |

化 学

「新教育課程履修者」は、第 6 問を解答してはいけません。

「旧教育課程履修者等」は、第 5 問又は第 6 問のいずれかを選択し、解答しなさい。

第 6 問を選択する場合は、解答用紙の解答番号の ～ の解答欄は空欄になります。

第 6 問 原油(石油)は、日本では古くから「黒く、臭く、火を点けると燃える水」として知られ、「臭生水(くそうず)」とよばれていた。江戸時代末期になると、原油を蒸留したものは^{あんどん}行燈の燃料として利用された。現在では、原油をより細かく分留したものがさまざまな用途で利用されている。原油を分留して得られた物質(留出物)に関する次の問い(問 1～3)に答えよ。(配点 20)

問 1 図 1 に示すように原油を分留すると、石油ガスと重油(残油)のほかに、留出物 A～C が得られる。この留出物 A～C の組合せとして最も適当なものを、次の①～⑥のうちから一つ選べ。

	留出物 A	留出物 B	留出物 C
①	灯 油	ナフサ (粗製ガソリン)	軽 油
②	灯 油	軽 油	ナフサ (粗製ガソリン)
③	ナフサ (粗製ガソリン)	灯 油	軽 油
④	ナフサ (粗製ガソリン)	軽 油	灯 油
⑤	軽 油	ナフサ (粗製ガソリン)	灯 油
⑥	軽 油	灯 油	ナフサ (粗製ガソリン)

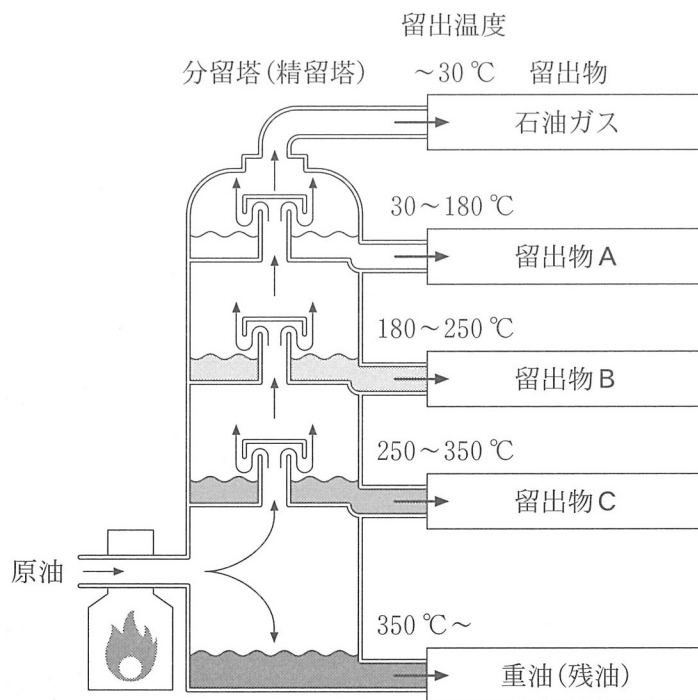


図1 分留塔(精留塔)を用いた原油の分留

化 学

問 2 ナフサを原料として高温で反応させる(改質する)と、ベンゼンなどの芳香族炭化水素が得られる。ベンゼンを出発物質として、繊維などに用いられている化合物 E を合成する経路を図 2 に示す。触媒(白金 Pt または ニッケル Ni)を用いて高温・高圧でベンゼンに水素 H_2 を反応させると、化合物 D が得られる。さらに、化合物 D をある条件で酸化するとシクロヘキサノンが生成し、これに酸を触媒としてヒドロキシルアミンを反応させると、 ϵ -カプロラクタムが得られる。少量の水とともに ϵ -カプロラクタムを加熱すると、開環重合が進み化合物 E が得られる。図 2 の化合物 D と化合物 E の組合せとして最も適当なものを、後の①～⑥のうちから一つ選べ。 36

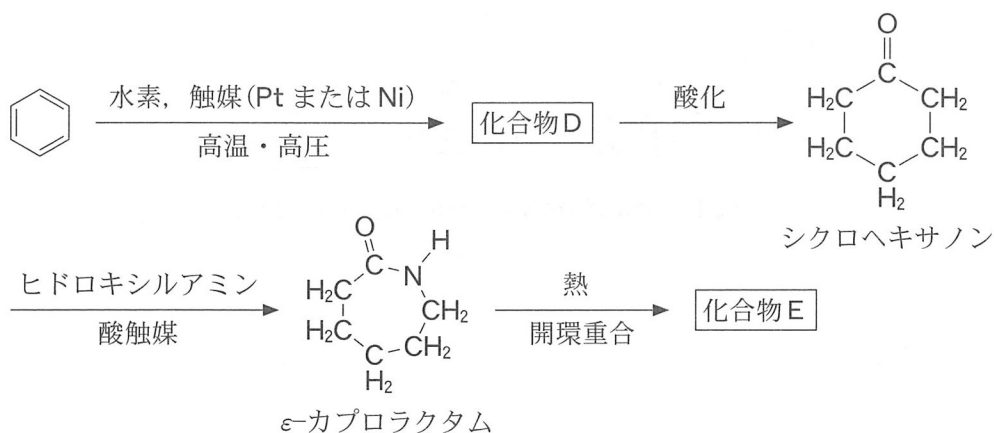
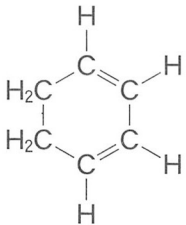
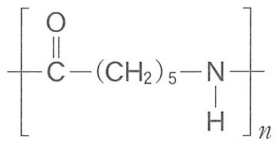
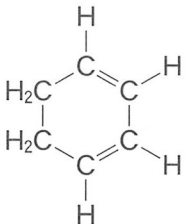
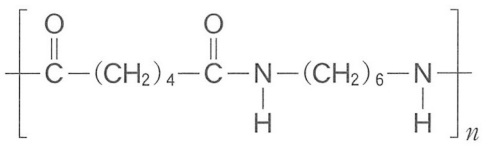
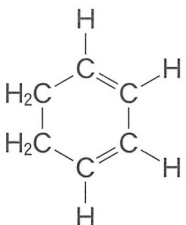
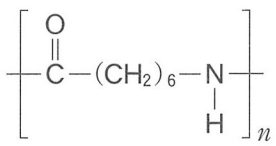
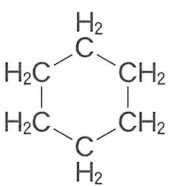
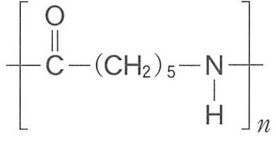
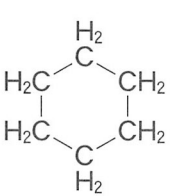
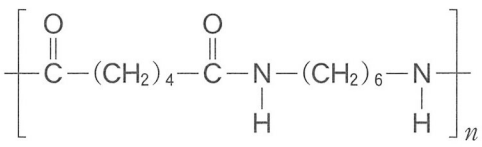
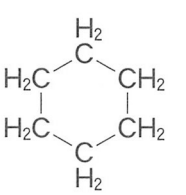
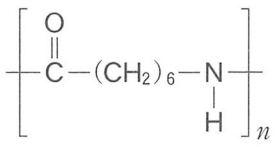


図 2 ベンゼンを出発物質として、化合物 E を合成する経路

化学

	化合物D	化合物E
①		
②		
③		
④		
⑤		
⑥		

化 学

問 3 原油は有機化合物のほかに、金属の化合物も含んでいる。遷移元素であるバナジウム V の化合物は、その一例である。原油中の V は、主に(a)オキシドバナジウムイオン VO^{2+} として存在しており、分留後の重油(残油)を燃焼した後に残る灰(燃焼灰)の中では、酸化バナジウム V_2O_5 として存在している。燃焼灰から回収した V_2O_5 は、(b)酸化反応の触媒などさまざまな用途で利用されている。さらに(c) V_2O_5 を還元して、単体の V を生産することができる。

V に関する次の問い(a～d)に答えよ。

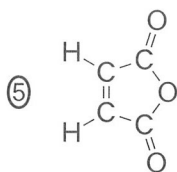
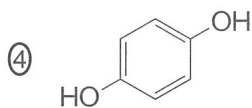
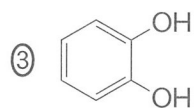
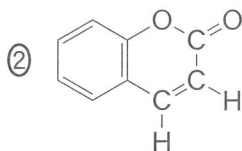
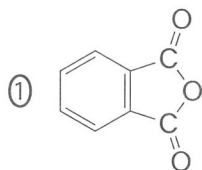
a 下線部(a)について、 VO^{2+} の V 原子の酸化数はいくつか。最も適当な数値を、次の①～⑥のうちから一つ選べ。

37

- ① +1 ② +2 ③ +3 ④ +4 ⑤ +5 ⑥ 0

化学

- b 下線部(b)について、 V_2O_5 を触媒としてナフタレンを酸化したときの生成物として最も適当なものを、次の①～⑤のうちから一つ選べ。 38



化 学

- c 下線部(c)について、 V_2O_5 を原料として単体のVを生成させる二つの経路を図3に示す。経路Ⅰは、後の式(1)のように V_2O_5 と単体のカルシウムCaを反応させて単体のVを生成させる経路である。経路Ⅱは、式(2)のように V_2O_5 と水素 H_2 を反応させて V_2O_3 を生成させたのち、 V_2O_3 を式(3)のように単体のCaと反応させて単体のVを生成させる経路である。

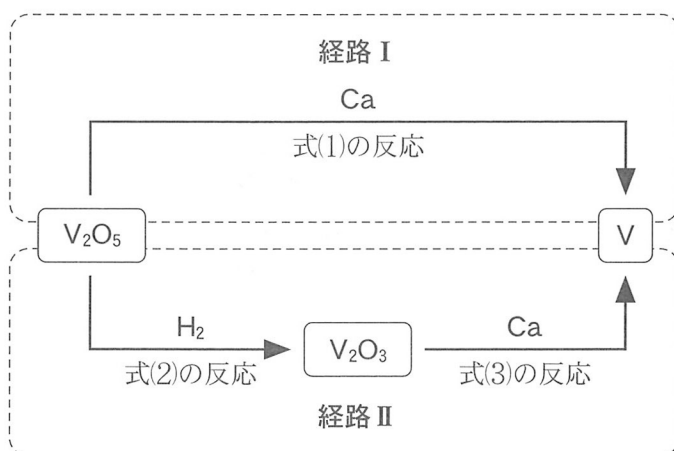
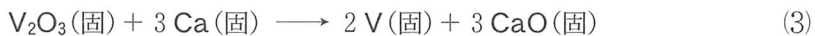
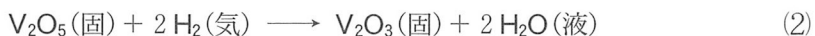


図3 V_2O_5 を原料として単体のVを生成させる二つの経路



経路ⅠとⅡに関する各物質の生成熱を表1に示す。25℃、 1.013×10^5 Paにおいて V_2O_5 1 molあたりの、経路Ⅰの反応で生じる反応熱を Q_I 、経路Ⅱの二つの反応で生じる反応熱の和を Q_{II} とするとき、 Q_I と Q_{II} の値の大小関係を示したものはどれか。最も適当なものを、後の①～⑨のうちから一つ選べ。ただし、単体の生成熱は0 kJ/molとする。

化 学

表1 経路ⅠとⅡに関する物質の生成熱
(25℃, 1.013×10^5 Paにおける値)

物 質	生成熱(kJ/mol)
V ₂ O ₅ (固)	1550
V ₂ O ₃ (固)	1220
CaO(固)	636
H ₂ O(液)	286

- | | |
|---------------------------------|---------------------------------|
| ① $Q_I < Q_{II} < 0 \text{ kJ}$ | ② $Q_I < 0 \text{ kJ} < Q_{II}$ |
| ③ $0 \text{ kJ} < Q_I < Q_{II}$ | ④ $Q_{II} < Q_I < 0 \text{ kJ}$ |
| ⑤ $Q_{II} < 0 \text{ kJ} < Q_I$ | ⑥ $0 \text{ kJ} < Q_{II} < Q_I$ |
| ⑦ $Q_I = Q_{II} < 0 \text{ kJ}$ | ⑧ $0 \text{ kJ} < Q_I = Q_{II}$ |
| ⑨ $0 \text{ kJ} = Q_I = Q_{II}$ | |

化 学

- d VO^{2+} とエチレンジアミン四酢酸(EDTA)は、適切な条件下で、1 : 1の物質量の比で反応した化合物(以下、VO-EDTA と表す)を生成する。この反応を利用すると、重油の燃焼灰に含まれるVの量を求めることができる。

ある産地の原油から得られた重油の燃焼灰 1.00 g をとり、これに含まれるバナジウムのすべてを VO^{2+} に変化させ、250 mL の水溶液を調製した。この水溶液 10.0 mL に、適切な条件下で 1.00×10^{-2} mol/L の EDTA 水溶液を 4.00 mL 加えたところ、すべての VO^{2+} は過不足なく VO-EDTA に変化した。この燃焼灰 1.00 g に含まれる V の量は何 g か。最も適当な数値を、次の①~⑥のうちから一つ選べ。ただし、EDTA は VO^{2+} のみと反応したものとする。

40

 g

- ① 8.16×10^{-5} ② 2.04×10^{-3} ③ 5.10×10^{-2}
④ 8.16×10^{-2} ⑤ 2.04×10^{-1} ⑥ 5.10×10^{-1}