

令和5年度 次世代の科学技術を担う人材育成事業



高校生科学技術コンテスト
ファーストステージ

化学

解答解説

受験番号	
氏名	
所属校名	

福岡県教育委員会

第1問

【出題のねらい】

化学における基本的な事象を題材とし、正誤問題や計算問題、記述式問題などの様々な問題を用いて、基礎知識や計算力の確認をするとともに、思考力や判断力を総合的に問う問題を出題した。

【解答】

問1 (1) エ

(2) あ…M, い…4

(3) う…貴ガス(希ガス), え…正(+)

問2 (1) イ

(2) 80%

問3 (1) ① チンダル現象

② ブラウン運動

③ 溶媒分子が熱運動することにより、コロイド粒子に不規則に衝突するため。

(2) ① $MgCl_2$

② 塩析

問4 (1) 硬化油

(2) 3種類

問5 (1) ペプシン…イ, アミラーゼ…ア,
トリプシン…ウ

(2) 最適pH…イ

理由…図7より、pH5.0付近でゾルの相対粘度が最も下がっており、より多くのゼラチンが分解されていると考えられるため。

【解説】

問1

(1) 原子のもつ電子軌道には、それぞれ2個ずつ電子が収容される。

よって、電子殻に収容される電子の最大数は、

K殻(s軌道1個)… $2 \times 1 = 2$ 個

L殻(s軌道1個, p軌道3個)

… $2 \times (1+3) = 8$ 個

M殻(s軌道1個, p軌道3個, d軌道5個)… $2 \times (1+3+5) = 18$ 個

と求められる。なお、f軌道は7個の軌道からなるため、N殻には32個の電子が収容される。

(2) ケイ素Siの原子番号は14であるから、電子の数は14個である。K殻には2個、L殻には8個、M殻には4個の電子が収容されるため、最外殻はM殻であり、最外殻電子の数は4個である。

(3) 価電子を1個もつ原子は、価電子を1個失って、貴ガス(希ガス)と同じ電子配置をもつイオンになりやすい。電子は負の電荷をもつため、正の電荷をもつイオン(陽イオン)が生じる。

問2

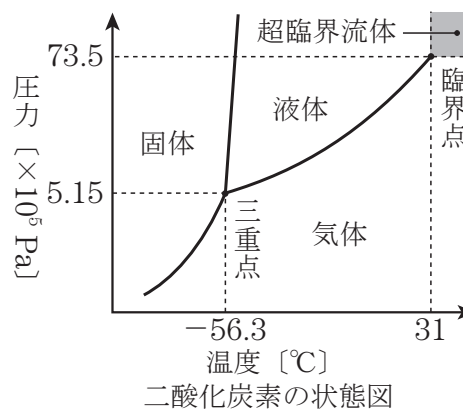
(1) 超臨界状態とは、物質をある温度・圧力(臨界点)以上にしたときに生じる状態のことで、液体と気体の区別がなくなつた状態のことである。この状態の物質を超臨界流体とよぶ。

ア 物質が、液体と固体が共存する状態となるのは、融点である。

イ 正しい。

ウ 二酸化炭素を超臨界状態にするには、高温・高圧の条件にすればよい。

エ 二酸化炭素を一定の圧力のもとで冷却すると、気体から液体、固体へと変化する。



- (2) 与えられた反応式より，無水カフェインと過塩素酸は物質比 1 : 1 で反応するから，抽出によって得られたカフェインの質量を m [g] とすると，中和反応の量的関係より，

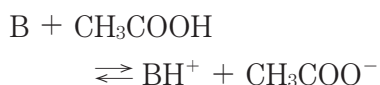
$$\frac{m}{194.2} \times 1 = 0.100 \times \frac{20.6}{1000} \times 1$$

$$m = 0.400 \text{ g}$$

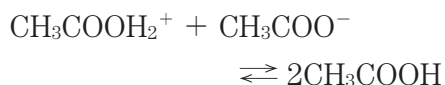
もとのコーヒー豆 50.0 g のうちカフェインは 1.00 % 含まれていたのので，求める割合は，

$$\frac{0.400}{50.0 \times 0.01} \times 100 = 80\%$$

なお，本問では簡単のためにカフェインと過塩素酸からカフェインと過塩素酸のイオン対が生じる反応式のみ示したが，酢酸溶液中では，カフェインと過塩素酸がそれぞれ次のように解離している（カフェインを B と表している）。



アセトニウムイオン $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$ （酢酸と H^+ が溶媒和により結び付いたもの）と酢酸イオン CH_3COO^- の中和反応が進行することにより，カフェインと過塩素酸からイオン対 $\text{BH}^+\text{ClO}_4^-$ が生じる。



問3

- (1) ① セッケンや水酸化鉄(Ⅲ)などのコロイド溶液に横からレーザー光を当てると，光の軌道が観察されるが，これはコロイド粒子に光が当たり散乱(ミー散乱)することが原因である。この現象をチンダル現象とよぶ。
- ② コロイド粒子が溶液中で不規則に運

動する現象をブラウン運動とよぶ。限外顕微鏡による観察では，光がコロイド粒子に当たり散乱し，粒子の位置や運動のようすが光点として観察される。

- ③ ブラウン運動は，熱運動している溶媒分子が，コロイド粒子に不規則に衝突するために起こる。溶媒分子はコロイド粒子に比べて小さいため，結果的にコロイド粒子が運動しているように見える。

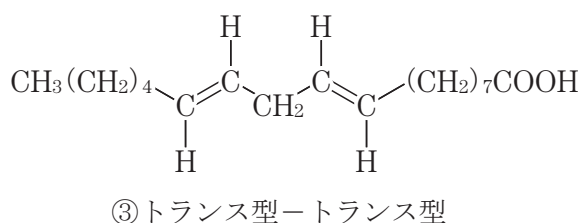
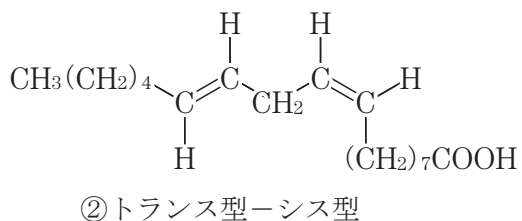
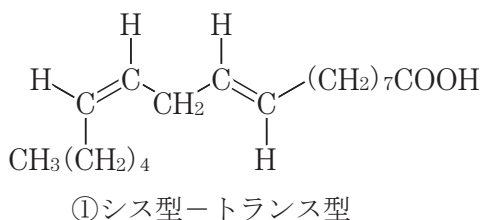
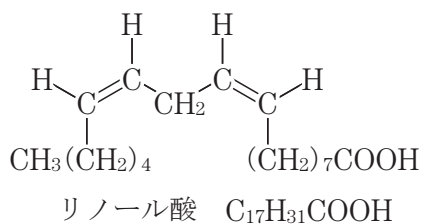
- (2) ① にがりは，海水を煮詰め，析出した塩化ナトリウムなどの結晶を取り除くことによってつくられる。塩化マグネシウムを多く含んでおり，豆腐を作る際に利用されている。

- ② 親水コロイドの粒子は，多くの水分子と水和しているため，コロイド粒子どうしは直接接触しにくい。また，コロイド粒子がそれぞれ同種の電荷を帯びており，静電的に反発するため水溶液中で分散している。ここに多量の電解質を加えると，水和している水分子が電解質と水和するようになる。また，コロイド粒子のもつ電荷が中和されるため，コロイド粒子どうしが反発力を失って集まり，沈殿する。この現象を塩析という。一方，疎水コロイドの場合は少量の電解質を加えたとき，コロイド粒子が反発力を失って集まり沈殿する。この現象は凝析(凝結)という。

問4

- (1) 液体状の油脂(脂肪油)に，ニッケルを触媒として高温で水素を付加させると，常温で固体の油脂に変化する。これを硬化油という。
- (2) リノール酸 $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ はシス型の炭素間二重結合($\text{C}=\text{C}$ 結合)を2個もち，炭素鎖に枝分かれのない脂肪酸である。リ

ノール酸と同じ示性式で表され、同じ位置に炭素間二重結合をもち、炭素鎖に枝分かれのないトランス脂肪酸は、二重結合のシス型・トランス型の組み合わせによって、理論上①シス型－トランス型、②トランス型－シス型、③トランス型－トランス型の3種類があると考えられる。構造は次のようになる。



問5

- (1) 図5より、
 ペプシン…最適 pH は2 前後であり、胃で分泌される胃液に多く含まれる (イ)。
 アミラーゼ…最適 pH は7 前後であり、口で分泌される唾液に多く含まれる (ア)。
 トリプシン…最適 pH は8 前後であり、膵臓で分泌される膵液に多く含まれる (ウ)。
- (2) 図7で相対粘度が最も小さくなっている pH5.0 付近では、ブロメラインが最もよくはたらき、ゼラチンの分解が進んでいる

と考えられる。

第2問

【出題のねらい】

芳香族化合物を題材として、その発見と構造の決定までの歴史を下敷きに、高校で学ぶ有機化学と大学で学ぶ有機化学の橋渡しになるような発展的な問題を用いて、思考力や判断力を総合的に問う問題を出題した。

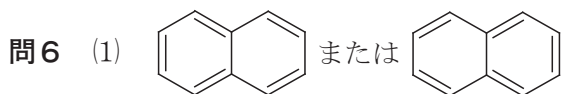
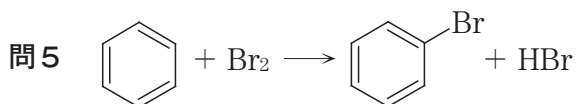
【解答】

問1 (炭素：水素) 12：1

問2 2.7 倍

問3 4

問4 エ



(2) 10 種類

(3) 5 種類

問7 (1) C₁₉H₁₂

(2) 6

【解説】

問1 ベンゼンに含まれている炭素原子と水素原子の数は等しいため、炭素と水素の質量比は、12：1である。

問2 アボガドロの法則より、同温・同圧・同体積の気体中に含まれる気体分子の総物質量は、物質の種類にかかわらず等しくなるから、1 mol あたりの質量を比較する。ベンゼン C₆H₆ は $12 \times 6 + 1.0 \times 6 = 78$ g
空気は窒素 N₂ を 80%，酸素 O₂ を 20% の割合で含むから、

$$14 \times 2 \times 0.80 + 16 \times 2 \times 0.20 = 28.8 \text{ g}$$

$$\text{よって, } \frac{78}{28.8} = 2.70 \dots = 2.7 \text{ 倍}$$

問3 ベンゼン C₆H₆ はヘキサン C₆H₁₄ に比べ

て水素原子の数が 8 個少ないから、不飽和度は $8 \div 2 = 4$

問4 ア ベンゼンは常温・常圧では液体であるが、極性をもたないため水に溶けにくい。

イ ベンゼン分子は炭素を多く含むため、空気中では不完全燃焼が起こりやすく、黒いすすを発生する。

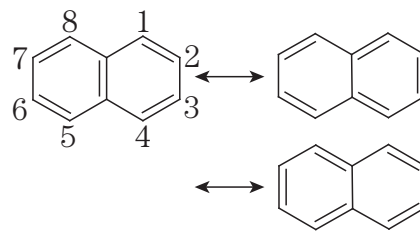
ウ ベンゼンのもつ炭素原子間の結合は、二重結合と単結合の中間の状態であり、自由に回転することはできない。

エ 正しい。ベンゼン環は構造の安定性が高いため、特殊な条件を除いて付加反応が起こりにくい。

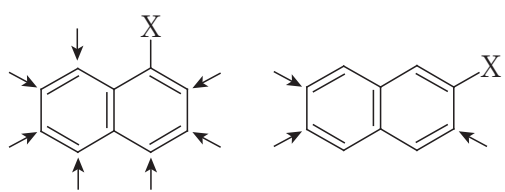
問5 適切な触媒を用いてベンゼンと臭素を反応させると、一置換体であるブロモベンゼンが生じる。この反応を臭素化という。

問6

(1) ナフタレンはベンゼンとは異なり、ナフタレン中の炭素間の結合は結合長がすべて同等というわけではない。ナフタレンの共鳴構造は以下の 3 種類がある。ナフタレンの炭素原子に番号を下の図のように C1～C8 とつけると、C1-C2, C3-C4, C5-C6, C7-C8 間の結合長は約 1.36 Å, そのほかの結合長は約 1.42 Å である。



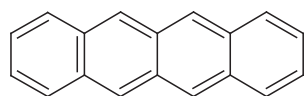
(2) ナフタレンの一置換体 C₁₀H₇X の異性体は、α-置換体と β-置換体の 2 種類がある。同種の置換基をもつ二置換体 C₁₀H₆X₂ は、α-置換体に対して 7 種類、β-置換体に対しては重複を除いた 3 種類があり、異性体は全部で 10 種類となる。



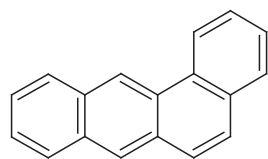
α -置換体

β -置換体

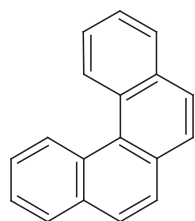
- (3) ベンゼン環が4つつながった分子 $C_{18}H_{12}$ のうち、ベンゼン環の一辺のみを共有するものには、直線状のテトラセンと、折れ曲がったもの3種類、枝分かれをもつ1種類の計5種類の異性体がある。



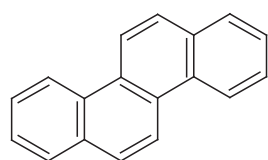
テトラセン



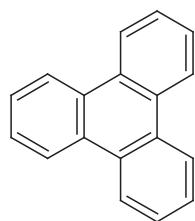
ベンゾアントラセン



ベンゾフェナントレン



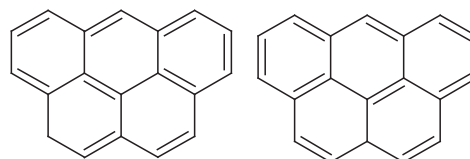
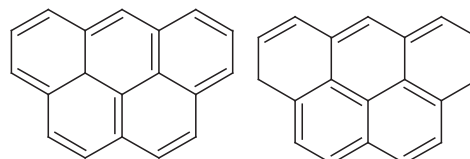
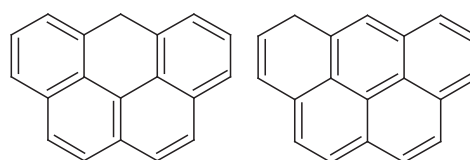
クリセン



トリフェニレン

問7

- (1) オリンピセンは2012年のロンドンオリンピックに際し、イギリスの Warwick 大学で合成が確認された分子であり、分子式は $C_{19}H_{12}$ である。
- (2) 分子の対称性に注意すると、オリンピセン自身を含めて6種類の構造異性体が考えられる。



第3問

【出題のねらい】

身近な無機化合物の性質や反応などを題材とし、実験問題なども用いて、無機化学全般についての理解度とともに思考力や判断力を総合的に問う問題を出題した。

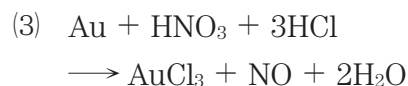
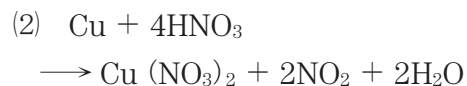
【解答】

問1 あ…面心立方、い…イオン化傾向

問2 (1) 4個

$$(2) \frac{4\pi MR^2h}{a^3 N_A}$$

問3 (1) 王水



(4) イ

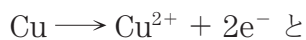
(5) え…塩化物、お…AgCl (塩化銀)

問4 (1) ウ

(2) Pt, Au

(3) 96%

(導出過程) 陽極で起こる反応は、



一方、陰極で起こる反応は



この電解槽を流れる電子の物質量は、陰極で析出した Cu の物質量の2倍で

$$\text{あるから } \frac{32.00}{64} \times 2 = 1.0 \text{ mol である。}$$

反応した Cu を x g, Ni を y g とすると、電子の物質量について、

$$\frac{x}{64} \times 2 + \frac{y}{59} \times 2 = 1.0 \quad \cdots \cdots \textcircled{1}$$

また、反応せずに沈殿した Pt と Au の質量の合計が 0.10 g であるから、陽極の質量変化について、

$$x + y + 0.10 = 32.00 \quad \cdots \cdots \textcircled{2}$$

①, ②より, $x = 30.72$ g, $y = 1.18$ g
よって、粗銅中の Cu の含量は

$$\frac{30.72}{32.00} \times 100 = 96.0 \%$$

【解説】

問1 あ…立方体の頂点と面の中央に原子が位置しているので、この結晶格子は面心立方格子である。

い…水溶液中で金属が陽イオンになろうとする性質を金属のイオン化傾向といい、これが大きいほど金属単体は陽イオンになりやすく、還元力が強い。金、銀、銅は水素よりイオン化傾向が小さいので、これらの金属単体は水素イオンを還元することができない。

問2

(1) 単体格子の頂点には $\frac{1}{8}$ 個分の、面の中心には $\frac{1}{2}$ 個分の原子がそれぞれ 8 個、6 個存在するから、単体格子中に存在する原子数は

$$\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4 \text{ 個}$$

(2) 金箔の質量を x [g] とする。金箔は底面の半径 R [m], 高さ h [m] の円柱とみなせるので、体積は $\pi \times R^2 \times h = \pi R^2 h$ [m³] 単体格子は面心立方格子だから、含まれる原子の個数は 4 個であり、体積は a^3 [m³] であるから、質量と体積の比は

$$\frac{x}{M} : \pi R^2 h = \frac{4}{N_A} : a^3$$

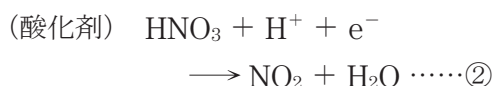
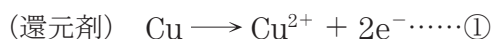
$$\text{よって, } x = \frac{4\pi MR^2h}{a^3 N_A} \quad [\text{g}]$$

問3

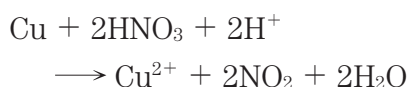
(1) 濃硝酸と濃塩酸を 1:3 の体積比で混合した混合物を王水という。電子基板中の金

を溶解するには、王水のほか、シアン化物を含んだ溶液や、ヨウ素-ヨウ化物溶液などが利用できる。王水は廃液の環境への負荷が比較的小さく、原材料のコストも低い。

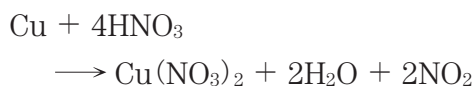
- (2) 銅は還元剤として、濃硝酸は酸化剤としてはたらく。各物質は以下のように反応する。



- ①式+②式×2として e^{-} を消去すると

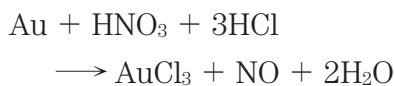


- 両辺に 2NO_3^{-} を加えて整理すると



となる。

- (3) 【反応1】、【反応2】の反応式を参考に、①式+②式として中途生成物の NOCl と Cl_2 を消去すると



となる。

- (4) 還元性をもつのはイのシュウ酸のみである。シュウ酸の還元剤としてはたらきを表す反応式は



となる。

- (5) 銀は強い酸化力をもつ酸である硝酸や王水によって酸化されるが、酸化によって生じた銀イオンが王水に含まれる塩化物イオンと反応し難溶性の塩(塩化銀 AgCl)を生じる。この塩が銀の単体の表面を覆ってしまうため、それ以上反応が進行しなくなる。

問4

- (1) 銅の電解精錬では、粗銅を陽極、純銅を陰極として電気分解を行う。なお、外部電源の正極と接続する電極が陽極、負極と接

続する電極が陰極である。

- (2) 銅の電解精錬では、陽極の粗銅に含まれている銅 Cu が銅(II)イオンとして溶けだし、硫酸銅(II)水溶液中に含まれる銅(II)イオンが陰極側の純銅表面に析出する。このとき、電圧を低く抑えることで、陽極に含まれる銅よりイオン化傾向の小さい金属は酸化されずに、単体のまま陽極側の底に沈殿する。この沈殿を陽極泥とよび、本問の陽極泥は白金 Pt と金 Au からなる。なお、銅よりイオン化傾向が大きい金属の単体は陽極側で酸化されて陽イオンとなるが、電圧が低いため、陰極側で還元されずに、イオンのまま水溶液中に残ることになる。本問ではニッケル Ni が該当する。
- (3) 陽極では Cu と Ni の2種類の金属が溶けだすことに注意する。導出過程は解答に示した。

第4問

【出題のねらい】

熱化学方程式やエンタルピー、エントロピーなどを題材とし、基本的な知識と計算力を確認するとともに、理論化学に対する思考力や判断力を問う問題を出題した。

【解答】

問1 (1) X：融解，Y：凝縮，Z：昇華

(2) $-56.5\text{ }^{\circ}\text{C}$

(3) イ

問2 (1) $6\text{CO}_2(\text{気}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{液}) =$
 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{固}) + 6\text{O}_2(\text{気}) - 2810\text{ kJ}$

(2) 286 kJ/mol

問3 ΔU ：ウ， W ：イ， Q ：ア

問4 (1) 正(+，プラスなども可)

(2) ウ

(3) 783 kJ/mol

(4) -43.6 kJ

問5 (1) 反応：自発的に進行する

理由： $\Delta G_r = -7.68\text{ kJ/mol}$ と求めることができ、ギブズエネルギーの変化の値が負となるため。

(2) $6.5 \times 10^2\text{ K}$

【解説】

問1

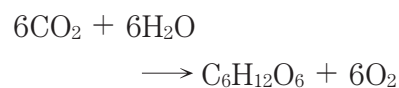
(1) 物質の状態が、固体から液体に変化することを融解、気体から液体に変化することを凝縮、固体から液体を経ずに気体に変化することを昇華という。

(2) 状態図から、二酸化炭素が液体となるときの最低の温度は $-56.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ であることが読み取れる。

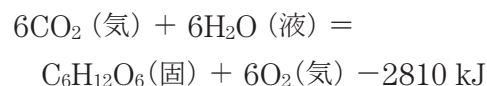
(3) 水は、1気圧($1.013 \times 10^5\text{ Pa}$)において、温度に応じて、固体→液体→気体と変化する。そのため、水の三重点の圧力は $1.013 \times 10^5\text{ Pa}$ よりも低い。したがって、水の三重点における圧力は二酸化炭素の三重点における圧力よりも小さくなるのがわかる。なお、一般に、ある物質の三重点以下の圧力においては、物質は固体か気体の状態でのみ存在する。

問2

(1) この反応の反応式は、



である。反応熱はエネルギー図より 2810 kJ/mol の吸熱反応であるから、求める熱化学方程式は、



(2) $6\text{CO}_2(\text{気}) + 6\text{H}_2(\text{気}) + 3\text{O}_2(\text{気})$ の状態から、 $6\text{CO}_2(\text{気}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{液})$ の状態に変化するときの反応熱は、

$$1270 + 2810 - 2364 = 1716\text{ (kJ)}$$

この反応は水素6molの燃焼反応であるから、求める水素の燃焼熱は、

$$1716 \times \frac{1}{6} = 286\text{ (kJ/mol)}$$

問3 温度が変化しないため、内部エネルギーは変化しない($\Delta U=0$)。また、体積が増加しているため、気体が外部に仕事をする($W < 0$)。よって、外部に仕事をした分の熱量を吸収する($Q > 0$)。

問4

(1) キシリトールを含む食品を口に含むと、冷涼感を感じることから、キシリトールの水への溶解は吸熱反応であることがわかる。したがって、エンタルピーの変化量 ΔH の符号は正である。

(2) エンタルピーの定義より,

$$\begin{aligned} H + \Delta H &= (U + \Delta U) + (P + \Delta P)(V + \Delta V) \\ &= U + \Delta U + PV + \Delta P \cdot V \\ &\quad + P\Delta V + \Delta P \cdot \Delta V \end{aligned}$$

ここで, $H = U + PV$ であるから

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta U + \Delta P \cdot V + P\Delta V \\ &\quad + \Delta P \cdot \Delta V \end{aligned}$$

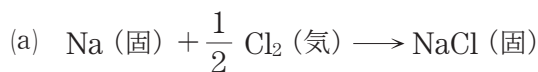
また, $\Delta U = Q - P\Delta V$ であり, 微小量ど
うしの積は無視できるため,

$$\Delta H = Q + \Delta P \cdot V$$

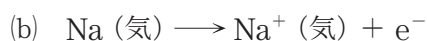
さらに, 定圧変化であることを考慮すると,
 $\Delta P = 0$ であるから, 次の式を得る。

$$\Delta H = Q$$

(3) 各反応を反応式で示すと次のようにな
る。



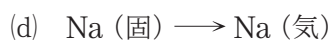
$$\Delta H = -410 \text{ (kJ/mol)}$$



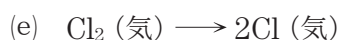
$$\Delta H = 498 \text{ (kJ/mol)}$$



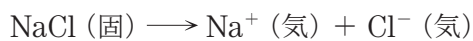
$$\Delta H = -356 \text{ (kJ/mol)}$$



$$\Delta H = 109 \text{ (kJ/mol)}$$

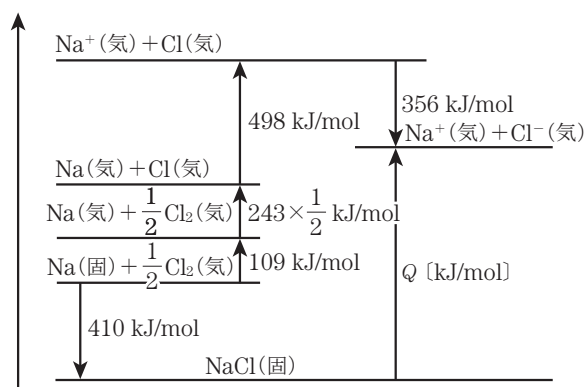


$$\Delta H = 243 \text{ (kJ/mol)}$$



$$\Delta H = Q \text{ [kJ/mol]}$$

エネルギー図を記すと,



となる。よって,

$$\begin{aligned} Q &= 498 + 121.5 + 109 + 410 - 356 \\ &= 782.5 \\ &= 783 \text{ (kJ/mol)} \end{aligned}$$

(4) $H = U + PV$ より,

$$\Delta H = \Delta U + \Delta PV$$

ここで, 状態方程式 $PV = nRT$ より, 上
式を整理すると次のようになる。

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT$$

与えられた条件より, $\Delta H = -46.1 \text{ kJ}$ であ
り, 一定温度のもとでの反応なので, 反
応前後の物質量が,

$$1 \text{ mol} - \left(\frac{1}{2} + \frac{3}{2} \right) \text{ mol} = -1 \text{ (mol)}$$

と変化するから,

$$\begin{aligned} \Delta nRT &= -1 \times 8.31 \times T \\ &= -8.31 T \text{ (J)} \end{aligned}$$

である。よって, 内部エネルギーの変化量
 ΔU は,

$$\begin{aligned} \Delta U &= -46.1 - (-8.31) \times 298 \times 10^{-3} \\ &= -43.6 \text{ (kJ)} \end{aligned}$$

問5

- (1) 与えられた表のデータより、標準反応エンタルピー ΔH_r 、標準反応エントロピー ΔS_r はそれぞれ、

$$\Delta H_r = \Delta H_f(\text{HI}) - \frac{1}{2} \Delta H_f(\text{H}_2) - \frac{1}{2} \Delta H_f(\text{I}_2)$$

$$\Delta S_r = S_m(\text{HI}) - \frac{1}{2} S_m(\text{H}_2) - \frac{1}{2} S_m(\text{I}_2)$$

であるから、

$$\begin{aligned} \Delta H_r &= 26.5 - \frac{1}{2} \times 0 - \frac{1}{2} \times 62.4 \\ &= -4.70 \text{ (kJ/mol)} \end{aligned}$$

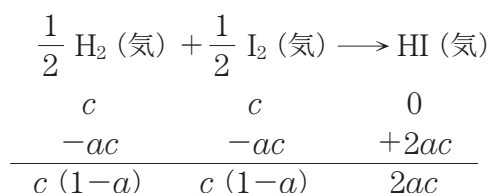
$$\begin{aligned} \Delta S_r &= 0.206 - \frac{1}{2} \times 0.131 - \frac{1}{2} \times 0.261 \\ &= 0.010 \text{ (kJ/(K} \cdot \text{mol))} \end{aligned}$$

また、標準反応ギブスエネルギーは、

$$\begin{aligned} \Delta G_r &= \Delta H_r - T \times \Delta S_r \\ &= -4.70 - 298 \times 0.010 \\ &= -7.68 \text{ (kJ)} \end{aligned}$$

ギブスエネルギーの変化量の値が負であるから、この反応は自発的に進行する。

- (2) 反応前の水素とヨウ素の物質量をともに c [mol/L] とすると、反応率が a のとき、反応前後の濃度は次のように表すことができる。なお、単位は省略している。



よって、この反応の平衡定数 K は次のように表される。

$$\begin{aligned} K &= \frac{2ac}{\{c(1-a)\}^{\frac{1}{2}} \times \{c(1-a)\}^{\frac{1}{2}}} \\ &= \frac{2ac}{\sqrt{c(1-a)} \times \sqrt{c(1-a)}} \\ &= \frac{2a}{1-a} \end{aligned}$$

ここで、 $a=0.8$ を代入すると $K=8$ であるから、 $\log_{10}K=3\log_{10}2=0.90$ を得る。

また、 $-\Delta G_r = -\Delta H_r + T \cdot \Delta S_r$ であるから、 $-\Delta G_r = 2.303RT \log_{10}K$ は

$$-\Delta H_r + T \cdot \Delta S_r = 2.303RT \log_{10}K$$

となる。この式に、各値を代入すると、

$$\begin{aligned} 4.7 + T \times 0.010 \\ = 2.303 \times 8.31 \times 10^{-3} \times T \times 0.90 \end{aligned}$$

以上より、 $T=6.5 \times 10^2$ (K) を得る。

なお、 ΔG_r は温度に依存するため、(1) で求めた 298 K における ΔG_r の値を、

$$-\Delta G_r = 2.303RT \log_{10}K$$

に直接代入してはいけない。

