

令和 7 年 度

理 科

問 題 冊 子

化 学

[注意] 原子量は、水素 1.01, リチウム 6.90, 炭素 12.0, 酸素 16.0, ナトリウム 23.0, コバルト 58.9 として計算せよ。ファラデー定数は $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$, 円周率は 3.14, $\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$ を用いよ。また、純粋なベンゼンの凝固点は 5.53°C であり、モル凝固点降下は $5.12 \text{ K}\cdot\text{kg/mol}$ とする。

第 1 問 次の文章を読んで、問い(問 1 ~ 8)に答えよ。

スマートフォンやノート PC, 自動車だけでなく、補聴器やペースメーカーなどの医療機器まで、様々なところで電池は使用されている。電池には 2 種類の電極材料と電解質を溶かした電解液が必要である。図 1 で示したダニエル型電池では、2 種類の電解液が混ざり合わないよう素焼き板などの隔壁で仕切られている。イオン化傾向が異なる 2 種類の金属を導線でつなぎ、それぞれ 1 mol/L の金属イオンを含む電解液に浸すと、イオン化傾向が大きい金属 A は電子を失い陽イオンとなる。この(ア)反応で生じた電子は導線を伝わり、もう一方のイオン化傾向の小さい金属 B に移動する。この電子は、電解液中に溶けていた金属イオンに与えられ、(イ)反応を示す。電池から外部に電流を取り出すことを放電といい、(ウ)が正極であり、(エ)が負極である。また、正極と負極の間に生じる電位差を電池の起電力という。放電した電池に、外部から放電の時とは逆向きに電流を流すと、放電時とは逆向きの反応が起こり、電池の起電力が回復することがあり、この操作を充電という。

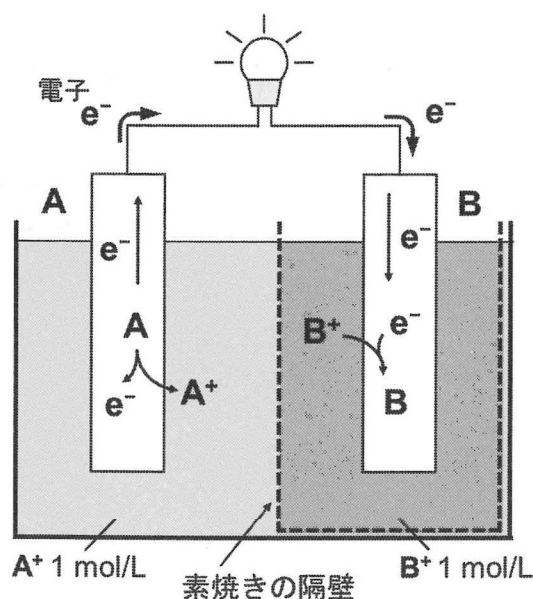


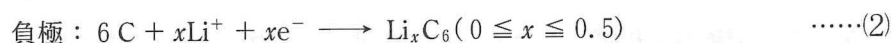
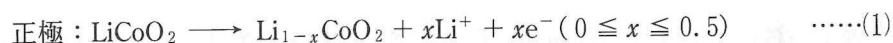
図 1 ダニエル型電池の概念図

リチウムイオン電池は、負極に黒鉛、正極にはコバルトなどの遷移金属を含む層状の遷移金属酸化物を、電解液にはエチレンカーボネートに六フッ化リン酸リチウムを溶解したものをを用いている。

黒鉛は、炭素原子が持っている価電子のうち(オ)個が共有結合に使われ正六角形の網目が広がった平面構造を作る。この平面構造どうしは、(カ)で結合し積み重なった層状構造を作る。層間に働く力が弱いので、層と層との間に、原子や分子が挿入したり、脱離したりすることができる。この特徴を利用して、リチウムイオン電池の負極として用いられている。一方、コバルト酸リチウム(LiCoO_2)は、Li, Co, O が層状に配列した結晶構造をとり、 CoO_2 層と CoO_2 層の間に Li はイオンとして存在している。この Li^+ イオンは、充電放電に伴って CoO_2 層と CoO_2 層の間から脱離したり、入ったりすることができ、この特徴を利用して、リチウムイオン電池の正極として用いられている。

充電時において、図 2-1 で示すように、リチウムイオン電池の正極では、 LiCoO_2 から一部の Li^+ イオンが脱離し、 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ($0 < x \leq 1$)* を形成する。それに伴い放出された電子は導線中を、脱離した Li^+ イオンは電解液中をそれぞれ負極に向かって移動する。負極では、電解液中を移動してきた Li^+ イオンが黒鉛の層間に入り、電子を受け取り層間化合物が形成される。なお、形成される層間化合物において、Li 濃度が最大の化合物は炭素原子 6 個あたり 1 個まで Li が挿入されており LiC_6 と表記できる。

充電時における、リチウムイオン電池の正極及び負極でおきる反応は下記の反応式で表記することができる。



なお、充電時に過剰の Li^+ イオンが LiCoO_2 から抜けると CoO_2 層の層構造が壊れてしまうため、通常 $x = 0.5$ で充電が止まるように安全対策がとられている。

図 2-2 で示した放電時には、正極、負極ではそれぞれ(1), (2)の反応の逆反応が起きている。負極では、炭素と Li からなる層間化合物から Li^+ イオンが脱離する反応がおき、それに伴い放出された電子は導線中を正極に移動する。正極では、 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ($0 < x \leq 1$) が電解液から Li^+ イオンを受けとり LiCoO_2 に戻る反応が起き、外部に電流が発生する。

(補足*)化合物中の含まれる各元素の組成比は整数で表記されることが一般的であるが、整数で表記することが難しい場合は、小数を用いて表記することがある。

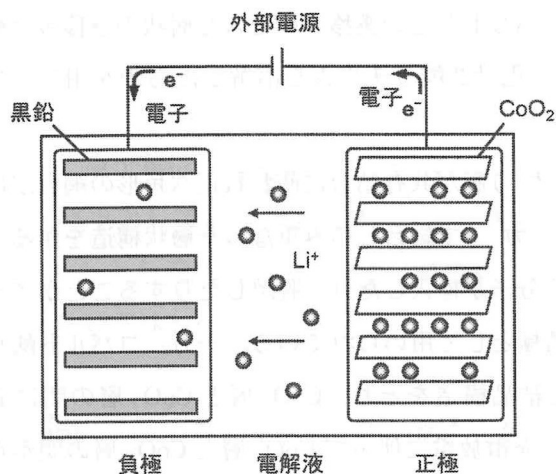


図 2-1 リチウムイオン電池の充電時の概念図

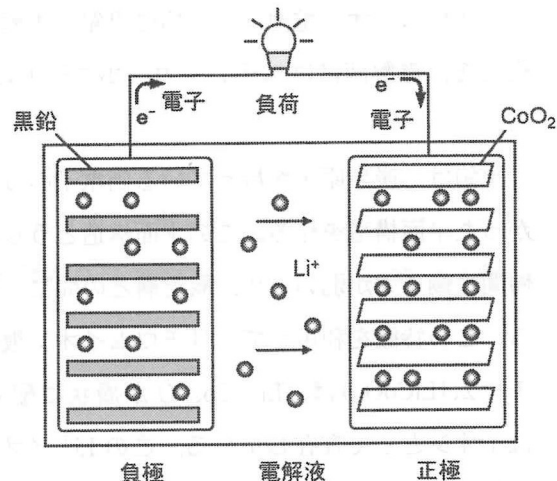


図 2-2 リチウムイオン電池の放電時の概念図

問 1 文中の空欄（ア）～（カ）にあてはまる適切な語句や数値を書け。ただし、（ウ），（エ）については、下記①，②のいずれかを選べ。

- ① 電池外部から電子が流れ込む電極
- ② 電池外部へ電子が流れ出る電極

問 2 異なる 4 種類の金属 D～G を電極材料として用意し、その中から 2 種類を選び、それぞれ 1 mol/L の金属イオンを含む電解液に浸してダニエル型電池を作ったのち、その電池の起電力を測定し、その結果を表 1 にまとめた。この結果をもとにして、以下の(i)と(ii)に答えよ。

- (i) 金属 D～G のうちイオン化傾向の最も大きい金属と最も小さい金属をそれぞれ選べ。
- (ii) 正極に金属 F，負極に金属 E を選び、それぞれ 1 mol/L の金属イオンを含む電解液に浸してダニエル型電池を構築したとき、その電池の起電力は何 V になると考えられるか求めよ。

表 1 金属 D～G の中から 2 種類を選び構築した電池の起電力

正 極	負 極	起電力
D	E	1.10 V
D	G	0.78 V
F	G	0.20 V

問 3 Li は、周期律表で 1 族のアルカリ金属に属する。^{*}アルカリ金属及びその化合物に関する下記文章 a ~ e のうち間違っているものをすべて選び、a ~ e の記号で示せ。ただし、すべて正しい場合は、「なし」と記載せよ。

- a アルカリ金属の単体は、石油(灯油)中などに保管する。
- b アルカリ金属である Li, Na, K の融点は、 $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$ の順で高くなる。
- c アルカリ金属である Li, Na, K は、エタノールと反応し水素を発生する。
- d アルカリ金属の酸化物は、塩基性酸化物である。
- e 塩化リチウム LiCl, 臭化リチウム LiBr, ヨウ化リチウム LiI は、いずれも塩化ナトリウム型結晶構造をとる。これらの化合物の融点は、 $\text{LiCl} < \text{LiBr} < \text{LiI}$ の順で高くなる。

問 4 Li と炭素からなる LiC_6 は、図 3 に示すような炭素の層と Li の層が交互に重なる層構造を形成している。図 4 は、 LiC_6 層間化合物を炭素の層に対して垂直方向から見た様子であり、炭素原子は黒丸で示している。LiC₆ の特徴をもとに、Li から真下の炭素の層に対して垂線を引いた時、その垂線と真下の炭素の層との交点を◎で解答欄の図中に示せ。

【条件】

- ・ Li と炭素との組成比は、1 : 6 である。
- ・ Li から隣接する炭素原子までの距離は等距離である。

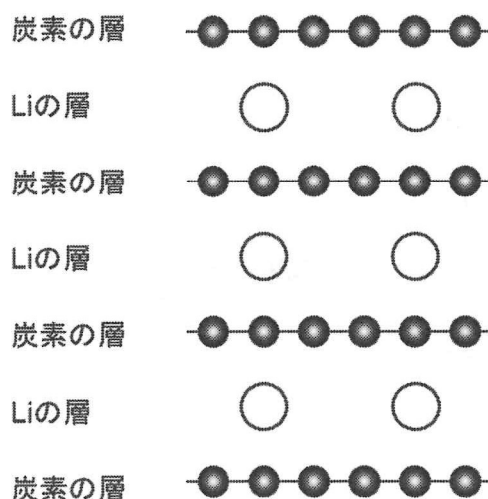


図 3 層間化合物 LiC_6 において、黒鉛の層に対して水平方向からみた図：黒丸は炭素、白丸はリチウムを表している。

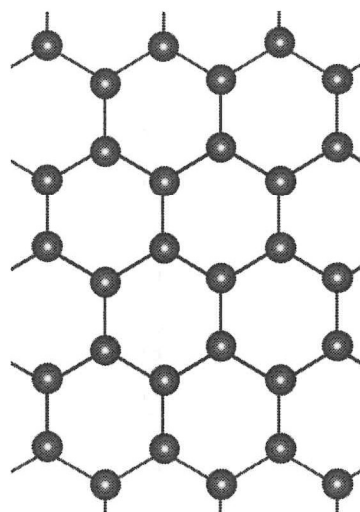


図 4 層間化合物 LiC_6 において、黒鉛の層に対して垂直方向からみた図：黒丸は炭素原子を表している。

問 5 $x = 0.5$ まで充電したリチウムイオン電池を放電させた。この放電時における電池全体の反応式を示せ。

問 6 2.2 A の電流を 10 時間流してリチウムイオン電池を充電した。この充電の前後で、正極の質量を測定すると充電前より減少していた。何 g 減少していたか有効数字 3 桁まで求めよ。

問 7 充電したリチウムイオン電池を外部回路につないで使用した。使用後の電池の正極の質量を測定すると、使用前より 1.40 g 増加していた。このとき、移動した電子の物質量を有効数字 2 桁まで求めよ。

問 8 一般的にリチウムイオン電池では、正極から脱離した Li^+ イオンを全て収容するために負極の容量(蓄えることができる電気量)を少しだけ大きくするように設計されている。 3.34 g の LiCoO_2 を用いて正極が作られている時、負極に黒鉛を最低何 g 用いれば、正極から脱離した Li^+ イオンを全て収容することができるか有効数字 3 桁まで求めよ。ただし、充電の範囲は、 $0 \leq x \leq 0.5$ とし、負極の黒鉛は LiC_6 まで Li^+ イオンを収容することができるとする。



第2問 次の文章を読んで、問い(問1～5)に答えよ。

中和滴定は、濃度が正確にわかっている酸または塩基の(ア)溶液を用いて、濃度がわからない塩基または酸の濃度を定める操作である。

塩基の代表的な物質である水酸化ナトリウムの固体は、空気中の(イ)を吸収して溶けやすい。この現象を(ウ)という。またその表面は、空気中の(エ)を吸収して反応した物質でおわれている。そのため、水酸化ナトリウムを正確に量り取って一定量の蒸留水に溶かしても、その濃度は計算値よりも低い不確かなものとなる。そこで、濃度がわからない酸の水溶液の濃度を水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定して決定するためには、まず、用いる水酸化ナトリウム水溶液の正確な濃度を決定する必要がある。

$\text{HOOC}-\text{COOH}$ の化学式をもつ(オ)酸は、二水和物の結晶が安定で(ウ)しないことから、(オ)酸水溶液は(ア)溶液としてよく用いられる。

(オ)酸水溶液を用いた水酸化ナトリウム水溶液の濃度決定は次のような手順で行う。

- ① 一定量の(オ)酸水溶液を図1のAを用いてビーカーに正確に量り取る。その際、絶対に口で吸ってはならず、図1のBを取り付けて使用する。
- ② ①の水溶液に(カ)溶液を1～2滴加える。
- ③ 図1のCに水酸化ナトリウム水溶液を入れ溶液の色が変わるまで滴下する。滴下前と滴下後の液面の目盛の差から溶液の滴下量を算出する。
- ④ 滴下量から水酸化ナトリウム水溶液の正確な濃度を計算する。

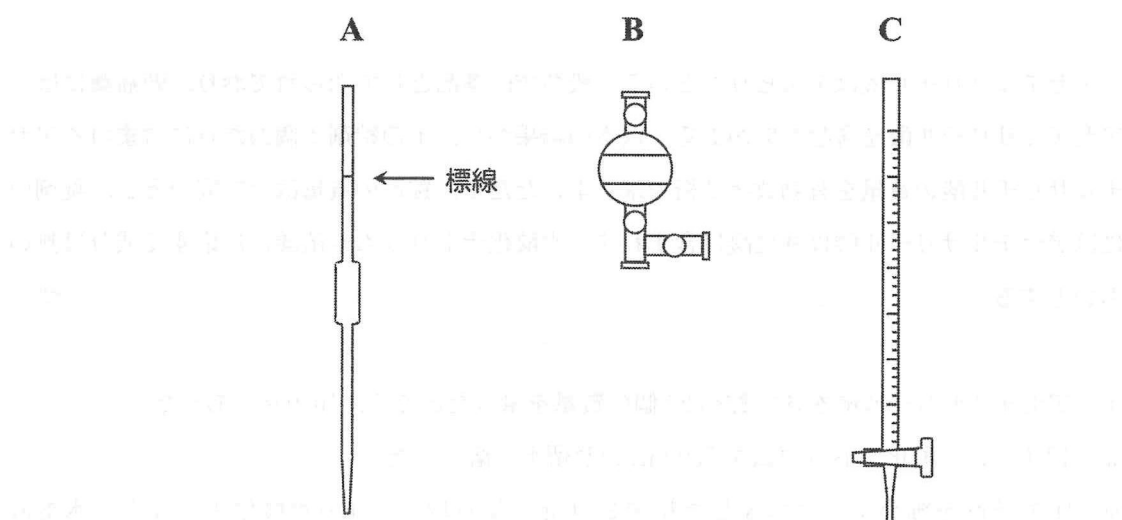


図1 実験器具

問 1 文中の空欄（ア）～（オ）にあてはまる適切な語句を書け。

問 2 文中の空欄（カ）には中和点付近に変色域をもつ指示薬が入るが、以下の a と b のどちらの変色域の指示薬が適切か選べ。

a pH 3.1～pH 4.4 の変色域をもつ指示薬

b pH 8.0～pH 9.8 の変色域をもつ指示薬

問 3 図 1 の A～C の名称を書け。

問 4 図 1 の C の液面の目盛を読む場合、図 2 の①～③のいずれが適切か選べ。

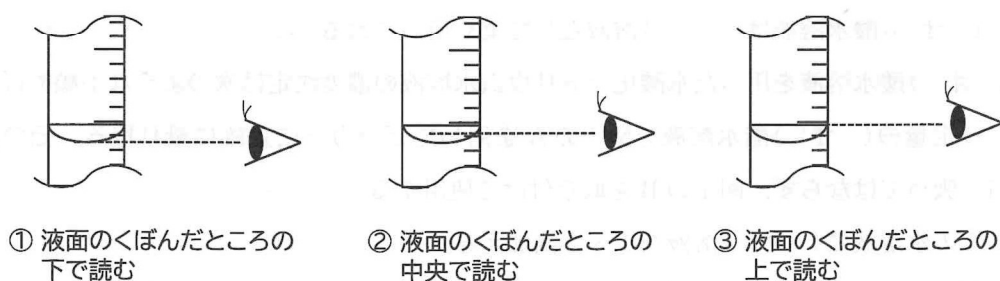


図 2 目盛の読み方

問 5 次の文章を読んで、問いに答えよ。

アセチルサリチル酸はアスピリンという一般名で医薬品として知られており、頭痛薬には、アセチルサリチル酸を含むものがある。以下の結果から、(i)の錠剤 1 個あたりに含まれるアセチルサリチル酸の質量を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、錠剤の質量は全て同一とし、錠剤中にはアセチルサリチル酸以外に酸は含まれず、水酸化ナトリウムや硫酸と反応する成分は無いものとする。

(i) アセチルサリチル酸を含む錠剤 20 個の質量を量ったところ、10.0 g であった。

(ii) 10.0 g の水酸化ナトリウムを 500 mL の蒸留水に溶かした。

(iii) (i)の錠剤を細かくすりつぶした粉末 2.50 g を量り取り、(ii)の水酸化ナトリウム水溶液 50.0 mL を加えた溶液 X を 10 分間穏やかに煮沸し、完全に加水分解させた。また、水酸化ナトリウム水溶液 50.0 mL のみを加えた溶液 Y についても同様に 10 分間穏やかに煮沸した。

(iv) (iii)の溶液を冷却後すぐに適当な指示薬を加え、0.250 mol/L の硫酸で滴定したところ、溶液 X の場合には 62.8 mL の滴下で、溶液 Y の場合には 99.5 mL の滴下で中和した。

第3問 次の文章を読んで、問い(問1～3)に答えよ。

化学物質 A は炭素と水素のみから構成され、ケクレが 1865 年に提唱した環状構造を分子内に含んでいることがわかっている。この化学物質 A に対して以下の実験操作を行った。

実験① 化学物質 A の 0.15 g をベンゼン 10.0 g に溶かした溶液の凝固点を測定すると、 4.9°C であった。

実験② 化学物質 A の 10.1 mg を正確に量り取って元素分析を行ったところ、発生した二酸化炭素の量は 33.4 mg であり、水の量は 9.10 mg であった。

実験③ 化学物質 A を過マンガン酸カリウムで酸化すると、化学物質 B が得られた。

実験④ 実験③で得られたものを十分に精製したあと、その 10.2 mg を正確に量り取って元素分析を行ったところ、発生した二酸化炭素の量は 21.5 mg であり、水の量は 3.31 mg であった。

実験⑤ 化学物質 B をエチレングリコールと反応させると、樹脂状の高分子である化学物質 C に変化した。

実験①の凝固点降下の測定値および実験②の元素分析値に基づくと、推測される化学物質 A の分子量は(ア)で分子式は(イ)であり、可能性のある構造式は(ウ)個あると推定される。

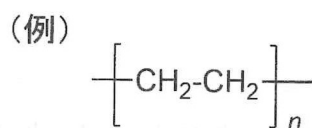
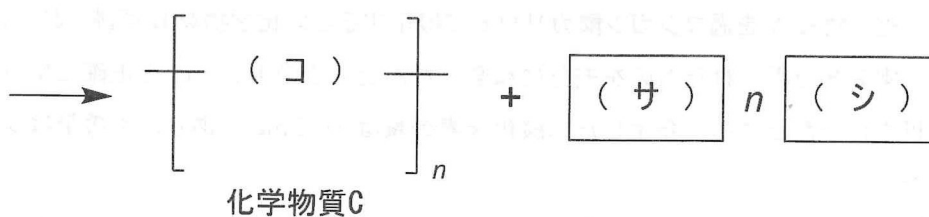
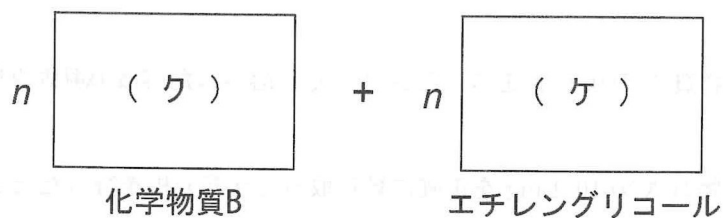
また、実験④の元素分析により、化学物質 B の分子式が(エ)であることが推測され、その構造式は(オ)と推定される。

実験⑤の化学物質 C は(カ)と呼ばれる。

これまでの実験結果すべてをふまえると化学物質 A の構造式で最も可能性の高いものは(キ)と決定される。

問1 空欄(ア)～(キ)にあてはまる適切な数値、語句または構造式を書け。ただし、(ア)においては整数で答え、(オ)においては複数の可能性がある場合はすべて書け。

問 2 実験⑤に関して、次の空欄(ク)～(コ)にあてはまる構造式、(サ)にあてはまる数値、(シ)にあてはまる分子式をそれぞれ書け。(コ)の構造式については例にならって書け。 n は自然数を意味する。



問 3 微量のフェノールが不純物として含まれる化学物質 B から、B を以下に示す手順で精製した。空欄の(ス)～(ツ)にあてはまる最も適切な語句を a～y の選択肢から選べ。

手順① 混合物を大きめのビーカーに入れてジエチルエーテルと蒸留水を加えて溶かし、十分に攪拌しながら(ス)をスポイドで(セ)が(ソ)するまで加えた。

手順② 混合物を分液ロートに移し、十分に振とうしたあと静置して 2 層に分離させたのち、上層と下層に分けた。

手順③ (タ)層を大きめのビーカーに移し、十分に攪拌しながら(チ)をスポイドで少量ずつ加えると結晶が析出した。

手順④ (チ)を加えてもあらたな結晶が析出しなくなったら、結晶をろ過して(ツ)で洗淨した後、蒸発皿に移して結晶を乾燥させた。

選択肢

- a 上
- b 下
- c 水道水
- d 蒸留水
- e 飽和食塩水
- f 飽和炭酸水素ナトリウム水溶液
- g ジエチルエーテル
- h エタノール
- i クロロホルム
- j 2 % 過酸化水素水
- k 1 % 塩化鉄(Ⅲ)水溶液
- l 0.1 mol/L 塩酸
- m 1 % 酢酸水溶液
- n 1 % アンモニア水
- o 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液
- p 無色不溶物質
- q 着色不溶物質
- r 着色可溶物質
- s 気 泡
- t 刺激臭
- u 水層に移動
- v ジエチルエーテル層に移動
- w 発生を開始
- x 発生を停止
- y 塩 析