

強者の戦略

2025 年度 京大化学 第 1 問〔問題編〕

今回は 2025 年度の京都大学の化学の第 1 問を扱います。全体としては標準的なレベルの問題なので、あまり失点は許されない問題です。

それでは、以下の問題を一度考えてみて、そのあとの〔解答解説編〕をご覧ください。

化学問題 I

次の文章を読み、問 1～問 7 に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。原子量は、 $H=1.0$, $C=12$, $O=16$, $Na=23$, $S=32$, $Cl=35.5$, $K=39$, $Cr=52$, $Mn=55$ とする。

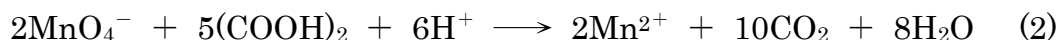
環境水や排水中には、汚濁物質としてさまざまな有機物や無機物が含まれており、それぞれの特性に応じた定量方法や除去技術がある。

実験 1：環境水の有機物汚濁の指標として、化学的酸素要求量がある。化学的酸素要求量は、試料水に酸化剤を加えて、一定条件下で有機物を酸化分解するとき、試料水 1L あたりに消費される酸化剤の量を、それに相当する酸素の質量〔mg〕に換算したもので、単位は mg/L である。例えばグルコースが酸素と反応して完全に酸化される場合の反応は、式(1)で表される。



したがって、 $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ のグルコース水溶液 1.00L に含まれるグルコースを完全に酸化するのに必要な酸化剤の量は、酸素 19.2mg に相当する。

酸化剤として過マンガン酸カリウムを用いる場合、硫酸で酸性にした条件下でのシュウ酸水溶液との反応は、式(2)で表される。



このときマンガンの酸化数は+7 から+2 へ変化し、水溶液の色は赤紫色から無色になる。環境水中の有機物などと反応した過マンガン酸カリウムの量から、化学的酸素要求量を算出できる。

環境水中に塩化物イオンが含まれている場合、還元剤として化学的酸素要求量の測定に影響を及ぼす。また、塩素は水中でオキソ酸としても存在し、オキソ酸の塩素原子の酸化数は、さまざまな値をとる。塩素を含むオキソ酸には、次亜塩素酸や塩素酸などがある。塩素原子の酸化数は、次亜塩素酸で **あ**、塩素酸で **い** であり、酸としては、**う** {次亜塩素酸・塩素酸} がより強い。

強者の戦略

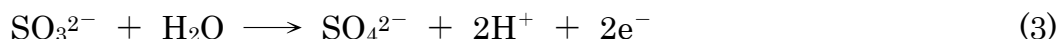
問1 式(2)について、以下の(i), (ii)に答えよ。

- (i) 濃度が不明のシュウ酸水溶液 10mL に含まれるシュウ酸を酸化するのに、 $5.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ の過マンガン酸カリウム水溶液が 4.0mL 必要であった。このシュウ酸水溶液の濃度は何 g/L か、有効数字 2 けたで答えよ。
- (ii) 環境水中の有機物が、過マンガン酸カリウム 1.0mol と反応する場合、これに相当する酸素の質量は何 g であるか、有効数字 2 けたで答えよ。

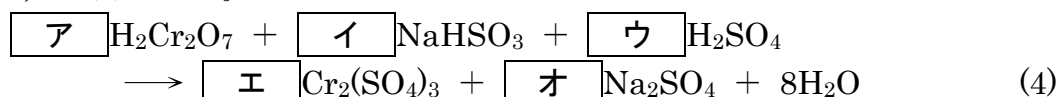
問2 以下の(i), (ii)に答えよ。

- (i) あ と い にあてはまる整数を、正負の符号を含めて答えよ。
- (ii) う にあてはまる適切な物質名を{ } から選択し、化学式で答えよ。

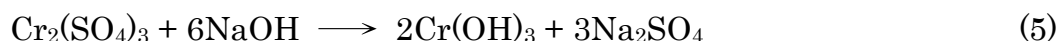
実験2: 排水中に含まれる六価クロムは毒性が強いため、除去する必要がある。濃度未知の二クロム酸を含む排水 90mL に亜硫酸水素ナトリウム水溶液を 10mL 添加し、希硫酸で pH2.00 に調整した。このとき、①クロムの酸化数は+6 から+3 に変化する。クロムの還元の対象となる反応として、亜硫酸水素ナトリウム由来の亜硫酸イオンが酸化される反応は、式(3)で与えられる。



したがって、二クロム酸の六価クロムが亜硫酸水素ナトリウムで還元される全体の反応式は、式(4)となる。

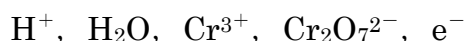


反応後の水溶液 5.0mL を取り分け、水酸化ナトリウムを加えて pH8.00 の弱塩基性に調整すると、式(5)の反応により②水酸化クロム(III)の沈殿が生じた。



生じた沈殿を分離することで、六価クロムを排水から除去できる。

問3 下線部①について、以下の化学式や電子 e^- を用いて二クロム酸イオンがクロム(III)イオンに還元される反応式を記せ。



問4 ア ～ オ にあてはまる整数を答えよ。

強者の戦略

問5 下線部②について、もとの排水 90mL に含まれる二クロム酸が何 g よりも多いとわかるか、有効数字 2 けたで答えよ。計算の過程も記せ。ただし、水酸化クロム(Ⅲ)の溶解度積を $K_{sp}=6.3 \times 10^{-31}(\text{mol/L})^4$ 、水のイオン積を $K_w=1.0 \times 10^{-14}(\text{mol/L})^2$ とする。また、希硫酸や水酸化ナトリウムの添加による体積の変化は無視できるものとし、もとの排水に含まれる六価クロムはすべて二クロム酸として存在するものとする。

実験 3 : マンガン(Ⅱ)イオンとクロム(Ⅲ)イオンを含む水溶液中の金属イオンを分離するため、次の一連の操作 1～操作 5 を行った。

操作 1 希塩酸を加え酸性にし、ろ過した。

操作 2 操作 1 のろ液に硫化水素を通じ、ろ過した。

操作 3 操作 2 のろ液を煮沸して硫化水素を除去し、少量の塩化アンモニウムとアンモニア水を加えて弱塩基性にし、ろ過した。

操作 4 操作 3 のろ液に硫化水素を通じ、ろ過した。

操作 5 操作 4 のろ液に炭酸アンモニウムを加え、ろ過した。

マンガン(Ⅱ)イオンは操作 により、 の沈殿として水溶液から分離された。
クロム(Ⅲ)イオンは操作 により、 の沈殿として水溶液から分離された。

問 6 と にあてはまる番号を記入せよ。

問 7 と に適切な沈殿の化学式を記入せよ。

問題編は以上です。

強者の戦略

2025 年度 京大化学 第 1 問〔解答解説編〕

〔解答〕

問 1 (i) $4.5 \times 10^{-1} \text{ g/L}$ (ii) $4.0 \times 10 \text{ g}$

問 2 (i) あ +1 い +5 (ii) HClO_3

問 3 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

問 4 ア 2 イ 6 ウ 3 エ 2 オ 3

問 5 $6.9 \times 10^{-12} \text{ g}$

(計算の過程)

$\text{pH} = 8.00$, すなわち $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-8.00} \text{ mol/L}$ より, $[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{W}}}{[\text{H}^+]} = 1.0 \times 10^{-6.00} \text{ mol/L}$

水酸化クロム(Ⅲ)の沈殿が生じているので, $[\text{Cr}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = K_{\text{sp}}$ が成り立つ。したがって, 水溶液中に存在するクロム(Ⅲ)イオンのモル濃度は $[\text{Cr}^{3+}] = 6.3 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$ であり, これより多いクロム(Ⅲ)イオンが二クロム酸から生じた。(4)と(5)より, 1 mol の二クロム酸(分子量 218)があれば 2 mol の水酸化クロム(Ⅲ)が生じるので, 求める質量[g]は

$$6.3 \times 10^{-13} \times \frac{5.0}{1000} \times \frac{100}{5.0} \times \frac{1}{2} \times 218 = 6.86 \times 10^{-12}$$

問 6 カ 4 キ 3

問 7 A MnS B $\text{Cr}(\text{OH})_3$

強者の戦略

〔解説〕

問 1

(i)

酸化還元反応の平易な計算問題です。酸化数変化から、過マンガン酸カリウムは 5 価の酸化剤、シュウ酸は 2 価の還元剤であることから考えても良いです。しかし、今回は式(2)が与えられており、ここから物質質量比で過マンガン酸イオン：シュウ酸＝2：5 で反応することが分かるので、今回はこれを用いましょう。求めるシュウ酸水溶液の濃度を $x[\text{g/L}]$ とすると、

$$\frac{x}{90} \times \frac{10}{1000} \times \frac{2}{5} = 5.0 \times 10^{-3} \times \frac{4.0}{1000}$$

これより、 $x = 0.45$ となります。

今回はどちらの方法で解いても構いません。しかし、京大は誘導形式の問題がしばしば出題され、それにより自分の知っている解き方が適用できない場合もあります。ですので、問題文の記述に即して考える練習も大切です。

(ii)

これも平易な問題です。酸素は 4 価の酸化剤、過マンガン酸イオンは 5 価の酸化剤なので、必要な酸素の質量[g]は以下の通り求められます。

$$1.0 \times \frac{5}{4} \times 32 = 40$$

問 2

(i)

次亜塩素酸は HClO 、塩素酸は HClO_3 です。「次亜」塩素酸という名称より、塩素酸より酸素原子が 2 つ少ないと分かるので、そこから塩素酸の化学式を決めることができます。また、酸素の製法で用いられる塩素酸カリウム KClO_3 が思い出せれば、塩素酸の化学式は判断できるでしょう。

(ii)

オキソ酸では中心原子の電気陰性度が大きいほど、また、中心原子に結合している酸素原子の数が多いほど強い酸です。なお、酸化力は塩素酸より次亜塩素酸の方が大きいことに注意しておきましょう。

問 3

両辺で原子数と電荷が釣り合っていればよいです。覚えている人も多かったかもしれません。

強者の戦略

問 4

地道に両辺の各原子の数が等しいことを考えれば係数は決まりますが、この反応は酸化還元反応で、クロムの酸化数が+6 から+3 に、硫黄の酸化数が+4 から+6 に変化していることを考えると、アとイの比は 1 : 3 と分かります (1 分子のニクロム酸にクロム原子が 2 つあることに注意しましょう)。このことに気付けば速く係数を決めることができます。

問 5

今回の大問では最も差がつく問題だと思われます。状況がやや複雑です。水溶液の体積が変化したり、水溶液を一部はかりとったりしているので、それらを見失わないようにすることが大切です。なんとなく与えられた式に代入しても解答の数値がたまたま導けるかもしれませんが、しかし、出題意図を正確に汲むようにしましょう。飽和水溶液で $[\text{Cr}^{3+}][\text{OH}^-] = K_{\text{sp}}$ が成り立っていること、元の排水に含まれるクロム原子は水溶液中もしくは沈殿に含まれること、そのため問題文の通り「何 g より多い」という問われ方になっていることを理解しておきましょう。

問 6, 問 7

やや細かい知識が要求されます。ここは本番でできなかった方も少なくなかったのではないのでしょうか。ただ、近年の共通テストでも細かい知識が問われる傾向にあるので、注意しておきましょう。

いかがでしょうか。京大の化学にしては易しい、と思った方もいらっしゃると思います。しかし、京大とはいえども、すべてが難問ではなく、標準的な問題をそこその割合で出題しています。したがって、これらの問題を確実に解き切ることが合格点に達するために大切であることが分かるかと思います。

そして何より、これを「易しい」と思ったということはそれだけ読者の皆様の学力がついてきたことを示すのではないのでしょうか。共通テストも終わり、いよいよ二次試験です。まだまだここから大きく学力を伸ばすことができますので、過去問演習を通して力をつけていていただきたいと思います。

さらに難問に取り組んで力を引き上げたい方は「京大スパルタン」でそのような問題を多数扱っています。本番の問題を、余裕をもって解答できるようになると思いますので、最後の追い上げに、是非受講を検討してみてください。詳しくは研伸館の HP をご覧いただければと思います。

それでは、皆様の健闘をお祈りしております。