

化 学

120 分

注 意 事 項

1. 試験開始の合図までこの問題冊子を開かないこと。
2. 本問題冊子は 30 ページ，答案用紙は 1 ページである。
3. 答案用紙の右上枠内には，**受験番号**を記入し，左上段の枠内には，受験番号の
下 2 桁の数字を忘れずに記入すること。
4. 解答はすべて答案用紙の所定欄に記入すること。
5. 問題冊子は切りはなさないこと。
6. 答案用紙に記入する受験番号および解答の数字の字体は，下記の例にならい，
明瞭に記入すること。

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

7. 解答上の注意は，裏表紙に記載してあるので，この問題冊子を裏返して必ず読むこと。ただし，問題冊子を開いてはいけない。

第 I 問 (50 点満点)

問題 1 と問題 2 については、1 つまたは 2 つの正解がある。答案用紙の所定の枠の中に、正解の番号を記入せよ。問題 3 と問題 5 については、所定の枠の中に、0 から 9 までの適当な数字を 1 枠に 1 つ記入せよ。問題 4 については、指示にしたがって所定の枠の中に適切な数値を記せ。

1 つぎの記述のうち、誤っているものはどれか。

1. 第 4 周期の 3 ~ 12 族に属する元素では、原子の最外殻電子の数は 1 つまたは 2 つである。
2. クロム酸カリウムの水溶液に希硫酸を加えて酸性にすると、水溶液の色は黄色から赤橙色に変化し、さらに過酸化水素水を加えると、水溶液の色は緑色に変化する。
3. ハロゲン化銀はハロゲンの種類によらず、水にほとんど溶けない。
4. アルミニウムは塩酸または水酸化ナトリウム水溶液のどちらとも反応して、水素が発生する。
5. Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} をそれぞれ別に含む 3 種類の水溶液に少量のアンモニア水を加えるといずれも沈殿が生じ、さらにアンモニア水を過剰に加えるとそれらの沈殿はいずれも溶解する。
6. Fe^{2+} と Fe^{3+} をそれぞれ別に含む塩基性の水溶液に硫化水素を十分に通じると、いずれも硫化鉄(II)の黒色沈殿が生じる。

(下書き用紙)

2 25℃, 1.0×10^5 Pa において気体である, 単体あるいは化合物 A ~ F に関するつぎの記述ア ~ カを読み, 下の問に答えよ。

- ア. A は硫化鉄(II)と塩酸との反応によって発生する。
- イ. B はホタル石と加熱した濃硫酸との反応によって発生する。
- ウ. C は銅と加熱した濃硫酸との反応によって発生する。
- エ. D は銅と濃硝酸との反応によって発生する。
- オ. E は銅と希硝酸との反応によって発生する。
- カ. F はさらし粉と希塩酸との反応によって発生する。

問 つぎの記述のうち, 正しいものはどれか。

1. A ~ F のうち, 無色のものは 3 つである。
2. A ~ F の分子は, すべて極性分子である。
3. 第 5 周期までの 12 族元素のイオンを含む塩基性水溶液に A を通じると, いずれも黒色の沈殿が生じる。
4. B と C は, ともに強酸である。
5. C はヨウ素ヨウ化カリウム水溶液を脱色する。
6. E は水上置換により捕集する。
7. F と水との反応では, F を構成している原子の酸化数がすべて減少する。

(下書き用紙)

3 金属A～Dは、Mg、Fe、Zn、Ag、Sn、Pt、Pbのいずれかである。つぎの実験1・2を室温で行った。下の問に答えよ。ただし、各元素の原子量は、Mg = 24、Fe = 56、Zn = 65、Ag = 108、Sn = 119、Pt = 195、Pb = 207、ファラデー定数は 9.65×10^4 C/mol とする。

実験1 濃度 1.00 mol/L の硫酸銅(II)水溶液に、A～Dの金属片をそれぞれ浸したところ、BとDでは何も起こらなかったが、AとCの表面には銅が析出した。また、4つの金属片をそれぞれ希塩酸に浸したところ、Cのみがよく溶け、一方、濃硝酸に浸したところ、AとBだけがよく溶けた。

実験2 電解槽に濃度 1.00 mol/L のBの硝酸塩水溶液を 1.00 L 入れ、両極に炭素電極を用いてこの水溶液の電気分解を 0.400 A の電流で 9650 秒間行ったところ、片側の電極にBが析出し、もう片側の電極から気体が発生した。

問 i A～Dのイオン化傾向が正しく並べられているものはどれか。

- | | |
|--------------------|--------------------|
| 1. $A > B > C > D$ | 2. $A > B > D > C$ |
| 3. $A > C > B > D$ | 4. $A > D > C > B$ |
| 5. $C > A > B > D$ | 6. $C > A > D > B$ |
| 7. $C > B > A > D$ | 8. $C > D > B > A$ |

問 ii 実験2の電気分解によって析出したBの質量および発生した気体の標準状態における体積の組み合わせとして、最も適切なものはどれか。ただし、発生した気体は水溶液に溶解せず、理想気体としてふるまうものとする。

- | | | |
|------------------|------------------|------------------|
| 1. 2.2 g, 0.22 L | 2. 2.6 g, 0.22 L | 3. 4.3 g, 0.22 L |
| 4. 2.2 g, 0.45 L | 5. 2.6 g, 0.45 L | 6. 4.3 g, 0.45 L |

(下書き用紙)



4 5.0×10^{-4} mol/L の硫酸銅(Ⅱ)水溶液 100 mL に、25 °C において硫化水素を飽和になるまで吹き込んだ。このとき、水溶液の水素イオン濃度は 1.0×10^{-3} mol/L、硫化水素の濃度は 0.10 mol/L であった。沈殿せず溶液中に残っている銅(Ⅱ)イオンの濃度はいくらか。

ただし、25 °C における硫化銅(Ⅱ)の溶解度積 K_{sp} は 6.0×10^{-30} (mol/L)² とする。また、硫化水素は 2 段階に電離し、25 °C における第 1 段階の電離定数は 9.6×10^{-8} mol/L、第 2 段階の電離定数は 1.3×10^{-14} mol/L とする。

mol/L

(下書き用紙)

5 結晶構造に関するつぎの問に答えよ。ただし、結晶中の原子を球とみなし、最も近い原子は互いに接しているものとする。また、 $\pi = 3.14$, $\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$, $\sqrt[3]{2} = 1.26$, $\sqrt[3]{3} = 1.44$ とし、アボガドロ定数は $6.02 \times 10^{23}/\text{mol}$ とする。

問 i 元素Aの結晶は体心立方格子をもち、単位格子の一辺の長さは a_1 である。また、元素Bの結晶は面心立方格子をもち、単位格子の一辺の長さは a_2 である。AとBの原子半径が等しいとすると、 a_2/a_1 はいくらか。解答は小数点以下第2位を四捨五入して、下の形式により示せ。

 .

問 ii 元素Cの結晶は体心立方格子をもち、Cの原子半径は r_1 である。また、元素Dの結晶は面心立方格子をもち、Dの原子半径は r_2 である。元素Dの原子量を元素Cの原子量の4.00倍、元素Dの結晶の密度を元素Cの結晶の密度の2.00倍とすると、 r_2/r_1 はいくらか。解答は小数点以下第2位を四捨五入して、下の形式により示せ。

 .

(下書き用紙)

第Ⅱ問 (50点満点)

問題 6, 問題 7 と問題 8 については, 1つまたは2つの正解がある。答案用紙の所定の枠の中に, 正解の番号を記入せよ。問題 9 の問 i と問題 10 については, 指示にしたがって所定の枠の中に適切な数値または式を記せ。問題 9 の問 ii については, 所定の枠の中に, 0 から 9 までの適当な数字を 1 枠に 1 つ記入せよ。

6 つぎの記述のうち, 誤っているものはどれか。

1. すべての原子において, 電子の数は原子番号と等しい。
2. すべての貴ガス(希ガス)において, 原子の最外殻は収容できる最大の数の電子で満たされている。
3. ヘリウム原子はすべての原子の中で最大の第一イオン化エネルギーをもつ。
4. 元素の中には天然に同位体が存在しないものがある。
5. ファンデルワールス力はすべての分子間にはたらく。
6. 分子内の結合に極性があると, その分子は常に極性分子となる。

(下書き用紙)

7 つぎの記述のうち、正しいものはどれか。

1. アレニウスの酸・塩基の定義によれば、塩基は水素イオンを受け取る分子またはイオンである。
2. ブレンステッド・ローリーの酸・塩基の定義によれば、水は酸でもあり塩基でもある。
3. 水溶液中での弱塩基の電離度は、弱塩基の濃度の平方根に比例する。
4. 水酸化ナトリウム水溶液で酢酸水溶液を中和滴定する場合には、指示薬としてメチルオレンジを用いるのが適切である。
5. 炭酸水素ナトリウムは、水に溶かすと塩基性を示すので塩基性塩である。
6. 弱酸の塩に強塩基を加えると、弱酸が遊離する。

(下書き用紙)

8 つぎの記述のうち、誤っているものはどれか。

1. 25 °C, 1.0×10^5 Pa における, ある反応の反応熱は, その温度と圧力における反応物と生成物の両方の生成熱から求めることができる。
2. 25 °C, 1.0×10^5 Pa において, 水素が完全燃焼して液体の水を生成するときの燃焼熱は, その温度と圧力における液体の水の生成熱から求めることができる。
3. 二酸化炭素の生成熱と二酸化炭素の C = O 結合の結合エネルギーから, 酸素分子の O = O 結合の結合エネルギーを求めることができる。
4. 反応温度と圧力が一定であれば, 可逆反応における逆反応の活性化エネルギーと正反応の活性化エネルギーの差は, 触媒を加えても変化しない。
5. 水が電離する反応は吸熱反応である。
6. 水 1 mol を 0 °C の氷から 100 °C の水蒸気にするのに必要な熱量は, 氷の融解熱と水の蒸発熱の和に等しい。

(下書き用紙)

9 N_2O_3 の固体は 277 K 以上で NO と NO_2 に完全に分解し、逆反応は起こらない。また NO_2 はつぎの(1)式により速やかに N_2O_4 との平衡状態に達する。



(1)式において、 NO_2 の濃度を 2 倍にすると、正反応の速度が 4 倍になり、 N_2O_4 の濃度を 2 倍にすると、逆反応の速度が 2 倍になる。また、300 K における(1)式の正反応の速度定数は $4.95 \times 10^8 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ 、逆反応の速度定数は $4.50 \times 10^6/\text{s}$ である。下の問に答えよ。ただし、気体はすべて理想気体としてふるまうものとする。

問 i (1)式の 300 K における平衡定数はいくらか。解答は下の形式により示せ。

 L/mol

問 ii 容積 2.20 L の空の容器に N_2O_3 を入れ、容器内の温度を 277 K 以上に保ったところ、 NO 、 NO_2 および N_2O_4 からなる混合気体が生成した。この混合気体を含む容器に O_2 を加えたところ、 NO のみが O_2 と反応し、容器内は NO_2 、 N_2O_4 および O_2 のみとなった。ここで、容器内の温度を 300 K に保ったところ、 NO_2 の濃度が N_2O_4 の濃度の 2.50 倍となった。はじめに容器に入れた N_2O_3 の物質量はいくらか。解答は有効数字の 3 桁目を四捨五入して、下の形式により示せ。

. $\times 10^{-3} \text{ mol}$

(下書き用紙)



- 10 圧力 P_0 [Pa] における沸点が T_b [K] の溶媒がある。温度 T [K] におけるこの溶媒の蒸気圧は、 $AT + B$ [Pa] (A [Pa/K] と B [Pa] は正の定数) で表された。また、この溶媒に不揮発性の非電解質を溶かして作った、質量モル濃度が C [mol/kg] の希薄溶液の蒸気圧は、いずれの温度においても溶かす前と比べて kCP_0 [Pa] (k [kg/mol] は正の定数) だけ減少した。この溶媒のモル沸点上昇 K_b [K·kg/mol] を求めよ。解答は A , B , C , k , T_b のうち、必要な記号を用いて示せ。

$$K_b = \boxed{} \text{ [K·kg/mol]}$$

(下書き用紙)

第Ⅲ問 (50 点満点)

問題 11, 問題 12 と問題 13 については, 1 つまたは 2 つの正解がある。答案用紙の所定の枠の中に, 正解の番号を記入せよ。問題 14 については, 所定の枠の中に, 0 から 9 までの適当な数字を 1 枠に 1 つ記入せよ。問題 15 については, 指示にしたがって所定の枠の中に適切な構造を記せ。

11 芳香族化合物 A ~ G に関するつぎの記述ア ~ オを読み, 下の問に答えよ。

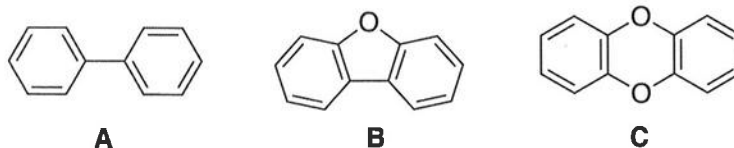
- ア. A (分子式 C_9H_{12}) を酸素により酸化した後, 硫酸を用いて分解すると, B とアセトンが得られる。
- イ. C は A の構造異性体であり, C を過マンガン酸カリウム水溶液を用いて酸化した後, 希硫酸を加えて酸性にすると D (分子式 $C_8H_6O_4$) が得られる。
- ウ. D とエチレングリコールとの縮合重合により鎖状の高分子化合物が得られ, 飲料容器などとして使われる。
- エ. E は D の構造異性体であり, E を加熱すると分子内で脱水反応がおり, 酸無水物 F が得られる。
- オ. B を水酸化ナトリウムと反応させた後, 高温・高圧のもとで二酸化炭素と反応させて得られる化合物に, 希硫酸を作用させると G が得られる。

問 つぎの記述のうち, 誤っているものはどれか。

1. B の水溶液に臭素水を加えると, ただちに白色沈殿が生じる。
2. B は, ベンゼンスルホン酸ナトリウムをアルカリ融解した後, 酸で処理することにより得ることができる。
3. F は触媒を用いてナフタレンを酸化することにより得ることができる。
4. G に無水酢酸と濃硫酸を作用させて生じる芳香族化合物は, 塩化鉄(Ⅲ)水溶液により呈色する。
5. A ~ G のうち, 水酸化ナトリウム水溶液を加えて反応させると, 塩を作るものは 5 つである。
6. A ~ G のうち, 熱硬化性樹脂の原料となるモノマーがある。

(下書き用紙)

12 つぎの構造をもつ化合物A～Cを比較した。下の記述1～7のうち、誤っているものはどれか。ただし、各元素の原子量は、 $H = 1$ 、 $C = 12$ 、 $O = 16$ 、 $Br = 80$ とする。



1. ベンゼン環に結合した水素原子1つを臭素原子に置換したとき、生じうる構造異性体の数が最も多いのはBである。
2. 一方のベンゼン環に結合した水素原子2つを臭素原子に置換したとき、生じうる構造異性体の数が最も少ないのはCである。
3. 一方のベンゼン環に結合した水素原子1つを臭素原子に置換し、さらに他方のベンゼン環に結合した水素原子1つを臭素原子に置換したとき、生じうる構造異性体の数が最も多いのはAである。
4. 化合物 100 g を完全燃焼させるとき、生成する二酸化炭素の物質量が最も多いのはAである。
5. 化合物 100 g を完全燃焼させるとき、必要な酸素の物質量が最も少ないのはCである。
6. 元素分析を行ったとき、炭素の質量百分率が最も小さいのはCである。
7. 分子中のすべての水素原子を臭素原子に置換し、元素分析を行ったとき、炭素の質量百分率が最も小さいのはCの場合である。

(下書き用紙)

13 高分子化合物A～Gに関するつぎの記述ア～オを読み、下の問に答えよ。

- ア. アセチレンを重合させるとAが得られる。
- イ. 酢酸ビニルを重合させるとBが得られる。
- ウ. CはBから得られ、Cを繊維化した後、ホルムアルデヒド水溶液を作用させることによってDが得られる。Dは日本で開発された合成繊維である。
- エ. スチレンと*p*-ジビニルベンゼンを共重合させるとEが得られる。Eに濃硫酸を反応させるとFが得られる。
- オ. アクリル酸ナトリウムを架橋構造を形成するように重合させるとGが得られる。

問 つぎの記述のうち、誤っているものはどれか。

1. Aとヨウ素から金属に近い電気伝導性を示す高分子化合物が得られる。
2. BからCを生成する反応を、けん化と呼ぶ。
3. Dは六員環構造を含む。
4. Fを塩化ナトリウム水溶液に加えると、水溶液が酸性になる。
5. Gは高分子内に存在するイオンの影響によって、多量の水を吸収することができる。
6. A～Fのうち、水に溶けるのは3つである。
7. A～Gのうち、縮合重合によっても得られる高分子化合物がある。

(下書き用紙)

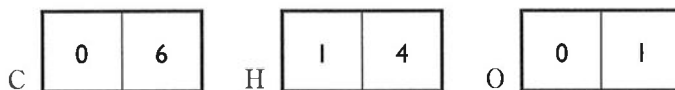
14 化合物Aは炭素、水素、酸素からなる分子量746のエステル結合をもつ中性化合物である。化合物Aは環状構造も炭素原子間の不飽和結合も含まない。また、化合物Aの構造中には、エステル結合を除いて2つ以上の酸素原子と結合した炭素原子はない。化合物Aに関する実験1・2の記述を読み、下の問に答えよ。ただし、各元素の原子量は、H = 1, C = 12, O = 16とする。

実験1 化合物A 1 mol を完全に加水分解したところ、化合物B 7 mol とメタノール 1 mol のみを得られた。化合物Bは不斉炭素原子をもたないヒドロキシ酸であった。

実験2 化合物A 14.92 g を過剰の無水酢酸と反応させると、化合物Aのすべてのヒドロキシ基がアセチル化された化合物Cが21.64 g 得られた。

問 化合物Aの分子式を例にならって示せ。

(例) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OH}$ の分子式：



(下書き用紙)

15 有機化合物Aに関するつぎの記述ア～オを読み、下の問に答えよ。ただし、Aは炭素、水素、酸素、窒素からなる分子量250以下の化合物であり、アミド結合とエステル結合をもつ。各元素の原子量は、 $H = 1$ 、 $C = 12$ 、 $N = 14$ 、 $O = 16$ とする。

ア. 4.70 gのAを完全燃焼させたところ、二酸化炭素11.44 gと水3.06 gおよび窒素酸化物のみが生成した。このうち窒素酸化物をすべて単体の窒素まで還元したところ、0.28 gの窒素が生成した。

イ. Aを完全に加水分解すると、有機化合物B、C、Dのみが生成した。

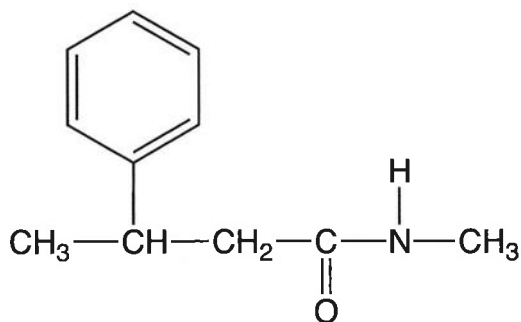
ウ. B、C、Dの混合物にジエチルエーテルを加えて炭酸水素ナトリウム水溶液で抽出した後、その水層を強酸性にすると2価カルボン酸Bが得られた。

エ. ウの操作で得られたエーテル層を塩酸で抽出した後、その水層を強アルカリ性にするると芳香族化合物Cが得られた。Cにさらし粉水溶液を加えると、赤紫色に呈色した。

オ. エの操作で得られたエーテル層を濃縮すると、Dが得られた。Dは不斉炭素原子を1つだけもち、ヨードホルム反応を示さなかった。

問 化合物Aの構造式を例にならって示せ。ただし、光学異性体は考慮しなくてよい。

(例)



(下書き用紙)

化学の問題は大きな3つのグループ、**第I問**(問題1～5)、**第II問**(問題6～10)、**第III問**(問題11～15)から構成されている。

注意 I 問題1, 問題2, 問題6, 問題7, 問題8, 問題11, 問題12, 問題13については、1つまたは2つの正解がある。答案用紙の所定の枠の中に、正解の番号を記入せよ。

解答例: **1** 水はどんな元素からできているか。

1. 水素と窒素
2. 炭素と酸素
3. 水素と酸素
4. 窒素と酸素

1

	3
--	---

または

3	
---	--

解答例: **2** 水を構成している元素は、つぎのうちどれか。

1. 水素
2. 炭素
3. 窒素
4. 酸素

2

1	4
---	---

または

4	1
---	---

注意 II 問題4, 問題9の問i, 問題10, 問題15については、指示にしたがって答案用紙の所定の枠の中に適切な数値や式あるいは構造を記せ。

注意 III その他の問については、答案用紙の所定の枠の中に、0から9までの適当な数字を1枠に1つ記入せよ。

解答例: **5** ベンゼン分子は何個の炭素原子で構成されているか。

5

0	6
---	---

解答例: **6** つぎの問に答えよ。

問 i 水分子には何個の水素原子が含まれているか。

問 ii 水分子には何個の酸素原子が含まれているか。

6

i		ii
□		□
2	個	1
		個