

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. 各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明瞭に記入すること。
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。

試験問題は、つぎのページより始まります。

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 つの正答がある。答案用紙の所定の枠の中に、正答の番号を記入せよ。問題 3 と問題 4 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。

1 つぎの記述のうち、正しいものはどれか。

1. 第 4 周期に属するハロゲンの単体は、常温、常圧で固体である。
2. Ca^{2+} の最外電子殻には、収容できる最大数の電子が配置されている。
3. Li, Na, K の単体の中で、Li は密度が最も小さくて融点が最も低い。
4. K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , S^{2-} のうち、イオン半径が最も大きいのは S^{2-} である。
5. 赤リンは空気中で自然発火する。
6. 黒鉛では、各炭素原子が別の炭素原子 4 個と共有結合を形成している。
7. 鉄と銅はいずれも、塩酸と反応して水素を発生する。

(下書き用紙)

2 つぎの記述のうち、誤っているものはどれか。

1. 塩化鉄(Ⅲ)水溶液にチオシアン酸カリウム水溶液を加えると、溶液は血赤色となる。
2. 酸化マンガン(Ⅳ)は、塩素酸カリウムから酸素を発生させる触媒として使用される。
3. Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ をそれぞれ別に含む3種類の水溶液に、少量の水酸化ナトリウム水溶液を加えると、いずれも水酸化物の沈殿が得られる。
4. 銅, チタン, ニッケル, パラジウム, および銀は、すべて遷移元素である。
5. 過マンガン酸イオンは、硫酸酸性水溶液中で酸化剤としてはたらく。
6. 1 mol の酸化鉄(Ⅲ)を2 mol の一酸化炭素で還元すると、単体の鉄が2 mol 生成する。
7. 亜鉛, スズ, アルミニウム, および鉛は、すべて両性金属(両性元素)である。

(下書き用紙)

3 下の問に答えよ。ただし、ナトリウムの原子量は 23.0, ファラデー定数は $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ とする。

問 i 電解槽に 0.100 mol/L の塩化ナトリウム水溶液を 500 mL 入れ、炭素電極を用いて電気分解を行った。一定電流を 5.00×10^3 秒間流すと、標準状態で 0.224 L の気体が発生した。電気分解を行ったときの電流はいくらか。解答は小数点以下第 3 位を四捨五入して、下の形式により示せ。ただし、発生した気体は理想気体としてふるまい、水に溶解せず、互いに反応しないものとする。

0.

--	--

 A

問 ii 電気分解を終えた問 i の水溶液に単体のナトリウムを加えると、気体が発生した。ナトリウムが完全に反応したのち、1.00 mol/L の塩酸を 16 mL 加えたところ、中和点に達した。加えたナトリウムの質量はいくらか。解答は小数点以下第 3 位を四捨五入して、下の形式により示せ。

0.

--	--

 g

(下書き用紙)

- 4 25℃で、0.320 mol/Lの塩化鉄(Ⅲ)水溶液のpHを変化させたところ、pHがある値を超えると水酸化鉄(Ⅲ)が沈殿しはじめた。このpHの値を下の形式により示せ。ただし、25℃での水酸化鉄(Ⅲ)の溶解度積は $4.00 \times 10^{-38}(\text{mol/L})^4$ 、水のイオン積は $1.00 \times 10^{-14}(\text{mol/L})^2$ とする。また、 $10^{0.3} = 2.00$ 、 $10^{0.5} = 3.16$ とする。

$$\text{pH} = \boxed{}.\boxed{}$$

(下書き用紙)

5 イオン結晶 A と B はいずれも陽イオン M^+ と陰イオン X^- からなる。結晶 A, B に関するつぎの問に答えよ。ただし、結晶中のイオンはすべて球とみなす。また、 $\pi = 3.14$, $\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$ とする。

問 i 結晶 A は塩化セシウム型の構造をもつ。単位格子は立方体で各頂点に X^- が位置し、単位格子の中心に M^+ が位置する。また、最も近い M^+ と X^- 、および最も近い X^- と X^- は互いに接しているものとする。 M^+ のイオン半径を r^+ 、 X^- のイオン半径を r^- とすると、 $\frac{r^-}{r^+}$ 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 結晶 B は塩化ナトリウム型の構造をもつ。また、 M^+ と X^- のイオン半径は結晶 A と同じで、最も近い M^+ と X^- は互いに接しているものとする。原子やイオンが結晶内で占める体積の割合を充填率という。結晶 A の充填率を f_A 、結晶 B の充填率を f_B とすると、 $\frac{f_B}{f_A}$ はいくらか。解答は小数点以下第 3 位を四捨五入して、下の形式により示せ。

0. □□□

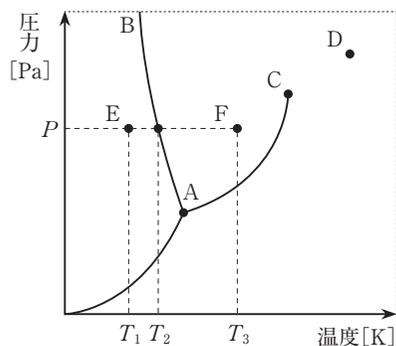
(下書き用紙)

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つの正答がある。答案用紙の所定の枠の中に, 正答の番号を記入せよ。問題9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10については, 指示にしたがって所定の枠の中に適切な式を記せ。

6 下図はある純物質の状態図である。この物質に関するつぎの記述のうち, 誤っているものはどれか。

1. 点Aにおける温度よりも低い温度でこの物質を昇華させることができる。
2. 点Aを除く曲線AB上のある点における温度を, その点の圧力におけるこの物質の融点あるいは凝固点という。
3. 曲線ACをこの物質の蒸気圧曲線という。
4. 点Dの温度と圧力のとき, この物質の状態は気体である。
5. 温度一定の条件下で圧力を上げることにより, この物質を固体から液体に変化させることができる。
6. 各状態におけるこの物質の比熱は温度によらず一定とし, 点Eにおける比熱を $H_1[\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})]$, 点Fにおける比熱を $H_2[\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})]$ とする。この物質を一定の圧力 P で点Eから点Fに変化させたとき, この物質 1g が吸収する熱量は $H_1(T_2 - T_1) + H_2(T_3 - T_2)[\text{J}]$ である。



(下書き用紙)

7 つぎの化学反応(1), (2)に関する記述のうち, 正しいものはどれか。



1. 反応(1)における H_2O_2 の分解速度に対する O_2 の生成速度の比の値は, 反応の進行とともに減少する。
2. 反応(1)の反応速度は, H_2O_2 の濃度の2乗に比例する。
3. 反応(1)の反応速度定数は, H_2O_2 の濃度や温度に依存せず常に一定である。
4. 反応(1)では, 温度一定で活性化エネルギーの値が $\frac{1}{2}$ になると, O_2 の生成速度は2倍となる。
5. 反応(2)にしたがって N_2 と H_2 から NH_3 を合成するとき, 反応開始から平衡状態に達するまでの時間は, その反応気体の分圧が高くなると短くなる。
6. 反応(2)では全圧一定で温度が高くなると, 平衡状態での NH_3 のモル分率が增大する。

※本設問は, 本文中の記述のうち正しいものを1つ若しくは2つ選択するものでしたが, 正解が存在せず, 問題として成立しないことが判明しました。

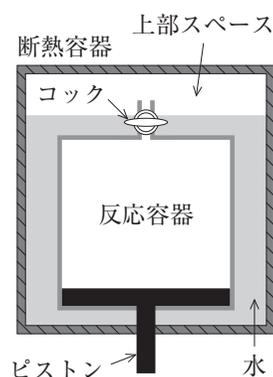
(下書き用紙)

8 気体に関するつぎの記述のうち、誤っているものはどれか。ただし、圧力を p 、体積を V 、物質量を n 、気体定数を R 、絶対温度を T としたときに、 $Z = \frac{pV}{nRT}$ とする。

1. 実在気体において、分子間力を無視し、分子自身の体積の影響のみを考慮すると、 Z は 1 より小さくなる。
2. 300 K、 1×10^7 Pa の状態より、400 K、 1×10^5 Pa の状態の方が、水素分子の Z は 1 に近い。
3. 標準状態では、メタンの Z よりアンモニアの Z の方が小さい。
4. 気体を水上置換で捕集するとき、水温が高いほど捕集される気体の純度は低下する。
5. 温度 T 、圧力 p 、体積 V の理想気体 A と、温度 T 、圧力 $2p$ 、体積 $\frac{V}{2}$ の理想気体 B がある。A と B を体積 $2V$ の 1 つの容器に入れて温度 $2T$ にすると、全圧は $2p$ になる。ただし、A と B は化学反応しないものとする。
6. 室温での水の飽和蒸気圧を p とする。室温でアルゴンと水蒸気を 1 つの容器に入れ、全圧を $4p$ としたとき、水蒸気圧は $\frac{p}{2}$ であった。これを温度一定のまま圧縮し、全圧を $6p$ にした。すべての気体は理想気体としてふるまうものとする。アルゴンの分圧は $5p$ である。

(下書き用紙)

9 右図の容積一定の断熱容器内に水 1.0 L と CO_2 $5.9 \times 10^{-2} \text{ mol}$ を入れ、 CH_4 と O_2 を密封した体積一定の反応容器を水中に沈めて、293 K で平衡状態にした。このとき、図の矢印で示す空間(上部スペース)の CO_2 の圧力は $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ であった。



その後、 CH_4 を完全燃焼させたところ、反応容器の外側の水温が 313 K に上昇した。続いて反応容器のコックを開けて、ピストンを動かして反応容器内の気体をすべて上部スペースに移動させ、313 K で平衡状態にした(状態 A)。

つぎに示す値を用いて、下の問に答えよ。なお、 CO_2 は理想気体としてふるまい、水の体積は温度や圧力および気体の溶解によらず一定とし、 CH_4 の燃焼で発生した熱量は反応容器外の水を 293 K から 313 K まで変化させるのに必要な熱量に等しいとする。

水の比熱 $4.2 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K})$ ，水の密度 $1.0 \text{ g}/\text{cm}^3$

圧力 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ のときの水 1.0 L に対する CO_2 の溶解度

$3.9 \times 10^{-2} \text{ mol}$ (293 K)， $2.4 \times 10^{-2} \text{ mol}$ (313 K)

反応容器内で CH_4 1 mol が燃焼するとき発生する熱量 $8.4 \times 10^2 \text{ kJ}$

問 i 状態 A において上部スペースにある CO_2 の物質量はいくらか。状態 A における CO_2 の分圧を p [Pa] として下の形式により示せ。

$$\boxed{\quad}.\boxed{\quad} \times 10^{-7} \times p \text{ [mol]}$$

問 ii p [Pa] はいくらか。解答は下の形式により示せ。

$$\boxed{\quad}.\boxed{\quad} \times 10^5 \text{ Pa}$$

(下書き用紙)

10 C_2H_6 の燃焼反応の反応熱 Q は、つぎの熱化学方程式により表される。



また、つぎの表はそれぞれの分子中の結合をすべて切断し、気体状態の個々の原子に分解するために必要なエネルギー(解離熱)を示す。

分子	解離熱[kJ/mol]
$\text{O}_2(\text{気})$	E_1
$\text{CO}_2(\text{気})$	E_2
$\text{H}_2\text{O}(\text{気})$	E_3
$\text{CH}_4(\text{気})$	E_4

C_2H_6 中の C-C の結合エネルギーを、 Q および $E_1 \sim E_4$ を用いて表せ。ただし、すべての反応熱と解離熱は 25°C 、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ における値とし、C-H の結合エネルギーは、分子の種類によらず同一であるものとする。

[kJ/mol]

(下書き用紙)

第Ⅲ問 (50点満点)

問題 11, 問題 12 と問題 14 については, 1つまたは2つの正答がある。答案用紙の所定の枠の中に, 正答の番号を記入せよ。問題 13 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 分子式 $C_{10}H_{14}$ で表される芳香族化合物に関するつぎの記述のうち, 誤っているものはどれか。ただし, 鏡像異性体は考慮しないものとする。

1. 不斉炭素原子をもつものの数は, 1 である。
2. 他の炭素原子 4 つと結合した炭素原子をもつものの数は, 1 である。
3. $CH_3CH_2CH_2-$ の構造をもつものの数は, 4 である。
4. ベンゼン環に直接結合した水素原子が 3 つであるものの数は, 6 である。
5. 過マンガン酸カリウム水溶液を用いてベンゼン環に結合した炭化水素基を十分に酸化したのち, 酸性にするとテレフタル酸を生じるものの数は, 2 である。
6. すべての炭素原子が常に同一平面上に位置するものの数は, 3 である。

(下書き用紙)

12 カルボン酸A～Hに関するつぎの記述ア～カを読み、下の問に答えよ。

- ア. Aは、エチレンを塩化パラジウム(Ⅱ)と塩化銅(Ⅱ)を触媒として酸化したのち、硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液と反応させることで得られる。
- イ. Bは飽和脂肪酸であり、銀鏡反応を示す。
- ウ. Cは分子式 $C_2H_2O_4$ で表される二価カルボン酸である。
- エ. Dは分子式 $C_3H_6O_3$ で表され、不斉炭素原子を1つもつ。
- オ. EとFは分子式 $C_4H_4O_4$ で表される二価カルボン酸であり、互いに立体異性体の関係にある。Eを 160°C で加熱すると、分子内で脱水反応が進行して酸無水物となる。
- カ. GとHは天然の油脂を加水分解すると得られる高級脂肪酸であり、炭素数は等しい。同じ物質のGとHをそれぞれヨウ素と完全に反応させると、Hの方がより多くのヨウ素と反応する。

問 つぎの記述のうち、誤っているものはどれか。

1. Aは、微生物による発酵を利用して、エタノールからつくることができる。
2. BはAよりも強い酸性を示す。
3. 1 mol のCに、十分な量の硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液を反応させると、2 mol の二酸化炭素が発生する。
4. FはEよりも水に対する溶解度が大きい。
5. Hのみを構成脂肪酸とする油脂の融点は、Gのみを構成脂肪酸とする油脂の融点より低い。
6. A～Fのうち、ヨードホルム反応を示すものは、1つである。
7. A～Fのうち、縮合重合の単量体になりうるものは、3つである。

(下書き用紙)

13 トリペプチド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、各元素の原子量は、H = 1, C = 12, N = 14, O = 16 とする。

ア. Aは、分子量が250より大きく、環構造をもたない。

イ. Aは、下の1～5に示す α -アミノ酸のうち、2種類以上の α -アミノ酸の脱水縮合により得られる。

1. グリシン(分子式 $C_2H_5NO_2$, 分子量 75)
2. セリン(分子式 $C_3H_7NO_3$, 分子量 105)
3. リシン(分子式 $C_6H_{14}N_2O_2$, 分子量 146)
4. アスパラギン酸(分子式 $C_4H_7NO_4$, 分子量 133)
5. グルタミン酸(分子式 $C_5H_9NO_4$, 分子量 147)

ウ. Aを構成する α -アミノ酸の混合物を、pHが6.0の緩衝溶液中で電気泳動すると、陽極側に移動する α -アミノ酸と、ほとんど移動しない α -アミノ酸があった。陰極側に移動する α -アミノ酸はなかった。

エ. ウの電気泳動でほとんど移動しなかった α -アミノ酸は1種類であり、また不斉炭素原子をもたない。

オ. Aを完全燃焼させると、得られた二酸化炭素と水の質量比は44 : 15であった。

問 Aを1-プロパノール(分子式 C_3H_8O)と反応させてAのカルボキシ基をすべてエステル化すると、化合物Bが得られた。Bの分子式を例にならって示せ。

(例) $C_5H_{11}NO_2$ の分子式 :



(下書き用紙)

14 高分子化合物 A ~ C に関するつぎの記述ア ~ ウを読み、下の間に答えよ。ただし、各元素の原子量は、 $H = 1$, $C = 12$, $O = 16$ とする。

- ア. 酢酸ビニルを付加重合させると A が得られる。
- イ. A を水酸化ナトリウム水溶液で加水分解すると B が得られる。
- ウ. 繊維状の B をホルムアルデヒド水溶液で処理すると C 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 は熱可塑性樹脂として用いられる。
2. A と同様に付加重合で得られる高分子化合物には、ポリアクリロニトリルがある。
3. イの加水分解反応は、可逆的に進行する。
4. B のコロイド溶液を細孔から飽和硫酸ナトリウム水溶液中に押し出すと、繊維化する。
5. C は分子内に残存するヒドロキシ基によって適度な吸湿性を示す。
6. 88 g の B とホルムアルデヒドを反応させると 92 g の C が得られた。このとき、B のすべてのヒドロキシ基に対して、C に残存するヒドロキシ基の割合は 67 % である。
7. C は漁網やロープに用いられる。

(下書き用紙)

15 炭素，水素，酸素からなる化合物 **A** に関するつぎの記述ア～カを読み，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。

ア. **A** は 3 つのフェニル基 (C_6H_5-) をもち，フェニル基のベンゼン環以外に不飽和結合や環状構造を含まない。

イ. **A** は 1 価アルコールであり，不斉炭素原子をもつ。

ウ. **A** と酢酸を脱水縮合させると，分子量 330 の化合物が得られた。

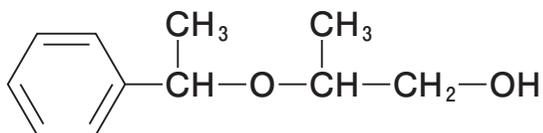
エ. **A** に硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液を加えて加熱すると，カルボニル化合物が得られた。

オ. **A** の脱水反応により生じうるアルケンには，シス-トランス異性体が存在するものがある。

カ. **A** の 3 つのフェニル基のいずれか 1 つを水素原子に置き換えて生じる化合物は，すべて不斉炭素原子をもつ。

問 **A** の構造式を例にならって示せ。

(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14については、1つまたは2つの正答がある。答案用紙の所定の枠の中に、正答の番号を記入せよ。

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：**3** ベンゼン分子は何個の炭素原子で構成されているか。

3

0	6
---	---

解答例：**4** 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。

4

i	ii
└───┘	└───┘
└───┘	└───┘
2	1
個	個