

化 学

注 意 事 項

- I 試験開始の指示があるまで問題用紙を開いてはいけません。
- II 解答用紙はすべて黒鉛筆(HB)〈シャープペンシルは、HB 0.5 mm以上の芯であれば使用可〉で記入することになっています。
(万年筆・ボールペン・サインペンなどを使用してはいけません。)
- III 解答用紙右端の出席票に印刷されている受験番号を確認してください。間違いがなければ氏名欄に署名し、切取線より切り離してください。
- IV 試験時間は 75 分です。
- V 問題は 12 ページで 6 問です。

マークセンス法について

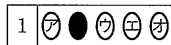
マークセンス法とは、鉛筆でマークした部分を機械が直接よみとって採点する方式です。
マークに際しては、下記の注意事項を熟読のうえ、間違いのないよう慎重に行ってください。

マーク記入上の注意

1. 解答欄にマークするときは、HBの黒鉛筆で次の正しい例のように、濃く正確にぬりつぶしてください。
2. マークのしかた

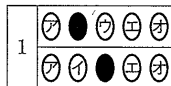
(ア) 正しい例

a 解答が1つの場合、例えばイと解答するときは



のように、マークしてください。

b 解答が2つの場合、例えばイとウと解答するときは

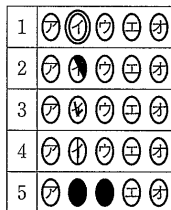


または

1	<input checked="" type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>

のように各1つずつマークしてください。

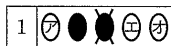
(イ) 悪い例



- 印でかこむ。
- 全部をぬりつぶしていない。
- レ印をつける。
- |印をつける。
- 1欄に2つ以上マークする。

このような記入をしてはいけません。

3. 一度記入したマークを訂正する場合は、消しゴムで完全に消してから記入しなおしてください。



のように×印をしても消したことはありません。

4. 解答用紙を折りまげたり、破ったり、また汚したりしないでください。

〔 I 〕 次の文の および () に入れるのに最も適当なものを、それぞれ a 群 および (b 群) から選び、その記号をマークしなさい。また、
{ } には漢字またはカタカナの化学用語を解答欄に記入しなさい。

周期表 1 族の水素は、同族のアルカリ金属とよばれる元素と類似する性質、および異なる性質を合わせもっている。水溶液中で陽イオンを形成するのが類似点である。一方、1 族元素の中で水素のみがイオン結晶中で陰イオンを形成すること、二原子分子として安定に存在することなどが異なる点である。この点について考えてみよう。

1 族元素のイオン化エネルギーは、水素が 1312 kJ/mol、ナトリウムが 496 kJ/mol、カリウムが 419 kJ/mol であり、ナトリウムとカリウムに比べて水素のイオン化エネルギーが非常に大きいことが特徴である。また、電気陰性度はナトリウム、カリウムではそれぞれ 0.9、0.8 であるのに対して、水素では 2.2 であり、炭素、硫黄、ヨウ素などの値 2.5 に近い。これらの数値をみると、水素の性質は (1) といえる。こう考えると、水溶液中の水素イオンの性質は、アルカリ金属の陽イオンと異なることが理解できる。水素イオンは、溶媒の水分子がもつ { (2) } と { (3) } 結合を形成して、3 つの同等な { (4) } 結合をもつオキソニウムイオンとなり、安定化される。

水素原子が外部から電子を取り込んでできるイオンは、ヘリウムと同じ電子配置をもつ。このイオンを水素化物イオンという。この点で、水素原子は ((5)) 族元素の原子と類似している。例えば、水素化ナトリウムは、ナトリウムと ((5)) 族元素が作るイオン結晶と同じ結晶構造をもつことが確かめられている。そのときの水素の酸化数は ((6)) である。

a 群

(ア) 陽 性 (イ) 陰 性 (ウ) 金属性 (エ) 両 性

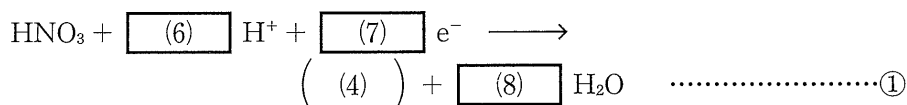
(b 群)

(ア) -2 (イ) -1 (ウ) 0 (エ) 1 (オ) 2
(カ) 6 (キ) 8 (ク) 16 (ケ) 17 (コ) 18

〔Ⅱ〕 次の文の に入れるのに最も適当なものを **解答群** から選び、その記号をマークしなさい。ただし、同じ記号を繰り返し用いてもよい。また、
 には化学式を、 $\{ (11) \}$ には数値を四捨五入して小数第1位まで求め、それぞれ解答欄に記入しなさい。なお、原子量は $H = 1$ 、 $N = 14$ 、 $O = 16$ とする。

(i) 硝酸 HNO_3 は強い酸化剤であり、銅や銀などを酸化することができる。例えば、銅に濃硝酸を加えると気体 (1) が発生し、その生成量は銅 1 mol 当たり (2) mol である。この気体は (3) 色であり、水に溶けやすい。

希硝酸を用いた一般的な金属の酸化反応を考えよう。この場合、 HNO_3 が還元されることにより気体 (4) が発生する。この気体は (5) 色であり、水にほとんど溶けない。酸化剤としての働きに着目すると、 HNO_3 は①式のように反応する。



したがって、1 mol の HNO_3 は酸化される金属から (7) mol の電子を受け取ることがわかる。

(ii) HNO_3 は、工業的にはオストワルト法で製造されている。この方法では、出発原料であるアンモニアから3段階の反応②～④を経て HNO_3 が生成する。

反応②： 空气中で白金を触媒として、約 $800^\circ C$ でアンモニアが酸化される。

反応③： (4) が酸化される。

反応④： 反応③の生成物と水との反応により、 HNO_3 と (4) が生成する。

反応②における反応物と生成物の物質量を考えると、1 mol のアンモニアと (9) mol の酸素とが反応し、生成物の1つである (4) が (10) mol 生じる。また、オストワルト法では、理論的にアンモニア 1 kg 当たり $\{ (11) \}$ kg の HNO_3 が得られる。

解答群

(ア) 無

(イ) 紫

(ウ) 赤 褐

(エ) 黄 緑

(オ) 1

(カ) 2

(キ) 3

(ク) 4

(ケ) 5

(コ) 6

(サ) $\frac{3}{2}$

(シ) $\frac{4}{3}$

(ス) $\frac{5}{4}$

(セ) $\frac{6}{5}$

(ソ) $\frac{8}{3}$

〔Ⅲ〕 次の文の , () および { } に入れるのに最も適当なものを、それぞれ a 群 , (b 群) および { c 群 } から選び、その記号をマークしなさい。また、 [] には電子を含むイオン反応式を解答用紙の例にならって解答欄に記入しなさい。なお、原子量は $H = 1$, $O = 16$, $S = 32$, $Cu = 64$, ファラデー定数は $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ とする。

硫酸銅(Ⅱ)無水塩 CuSO_4 は (1) が 160 の化合物であり、水 H_2O に溶けやすい。硫酸銅水溶液を冷却するか、または濃縮すると、硫酸銅(Ⅱ)五水和物 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の結晶が析出する。この現象について考えてみよう。

図 1 には CuSO_4 の溶解度曲線を示す。この図より、 CuSO_4 は 60°C に保った 100 g の H_2O に ((2)) g まで溶解することがわかる。ここで、250 g の $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を、 60°C に保った 410 g の H_2O に溶解し、水溶液 A を作る。この水溶液には、 CuSO_4 が ((3)) g、 H_2O が ((4)) g 含まれる。したがって、この CuSO_4 水溶液の質量モル濃度は { (5) } mol/kg になる。この水溶液を冷やして 20°C にすると、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の結晶が ((6)) g 析出する。

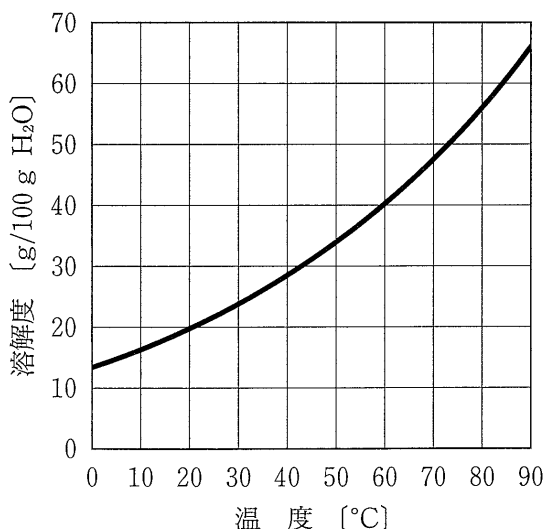


図 1 CuSO_4 の溶解度曲線

次に、 CuSO_4 水溶液を電気分解して、銅 Cu を析出させることを考えてみよう。水溶液 A を H_2O で 10 倍に薄め、常温に保った。この CuSO_4 水溶液に、2 枚の炭素板電極を入れ、この電極間に 0.90 A の電流を流した。このとき陽極では H_2O が (7) されて気体が発生する [(8)] の反応が、また同時に陰極では [(9)] で表される Cu の析出反応が起こる。この状態で電流を 1.93×10^4 秒流した場合、全表面積が 40 cm^2 の陰極炭素板に均一に Cu が析出したとすると、Cu の厚さは { (10) } mm になる。ただし、Cu の密度は 9.0 g/cm^3 とする。また、流れた電流はすべて [(8)]、[(9)] で示される反応のみに使われるものとする。

a 群

- | | | |
|---------|---------|--------|
| (ア) 原子量 | (イ) 分子量 | (ウ) 式量 |
| (エ) 酸化 | (オ) 還元 | (カ) 中和 |

(b 群)

- | | | | | |
|---------|---------|---------|---------|---------|
| (ア) 34 | (イ) 40 | (ウ) 48 | (エ) 60 | (オ) 90 |
| (カ) 94 | (キ) 100 | (ク) 106 | (ケ) 110 | (コ) 160 |
| (サ) 200 | (シ) 250 | (ス) 410 | (セ) 500 | (ソ) 570 |

{ c 群 }

- | | | | | |
|-----------|-----------|----------|----------|---------|
| (ア) 0.016 | (イ) 0.032 | (ウ) 0.16 | (エ) 0.32 | (オ) 1.0 |
| (カ) 1.6 | (キ) 2.0 | (ク) 2.4 | (ケ) 3.2 | |

〔IV〕 次の文の に入れるのに最も適当なものを **解答群** から選び、その記号をマークしなさい。また、(2) には化学用語を漢字で、 には反応物と生成物のモル濃度を用いた式を、 に入れる数値は小数第1位まで求め、解答欄に記入しなさい。

一般に反応は分子どうしの衝突によって引き起こされ、 (1) 活性化状態を経て進行する。いま、温度を高くすると分子の熱運動が激しくなり、反応速度は大きくなる。反応速度を大きくさせるもう一つの手段として触媒が用いられる。

ここで、少量の硫酸を触媒とする酢酸とエタノールのエステル化反応について考えてみよう。この反応は酢酸やエタノールが全て消費されるまで進行することはない。すなわち、正反応であるエステル化反応がある程度進むと、逆反応である(2) 反応の速度が次第に大きくなり、平衡状態に達することが知られている。このような平衡状態では、化学式 A の物質のモル濃度を [A] で表すと、平衡定数 K は①式で示される。

$$\frac{\left\{ \begin{array}{c} (3) \\ \end{array} \right\}}{\left\{ \begin{array}{c} (4) \\ \end{array} \right\}} = K \quad \dots\dots\dots \text{①}$$

まず、この①式の K を実験によって求めたところ、300 K での K は 4.0 であった。いま、この平衡定数を一定とみなして、次の(i)~(iii)について考えてみよう。なお、反応前後での体積変化は無視できるものとする。

- (i) 酢酸とエタノールの反応前の濃度を 6.6 mol/l と同じにして反応させると、平衡時の酢酸とエタノールの濃度はいずれも (5) mol/l となった。
- (ii) 酢酸とエタノールの反応前の濃度を適度に違えて反応させると、平衡時の酢酸と酢酸エチルの濃度はそれぞれ 1.1 mol/l および 4.4 mol/l となった。したがって、平衡時の混合液中の水の濃度は (6) mol/l であり、またエタノールの反応前の濃度は (7) mol/l であった。
- (iii) 酢酸エチルの生成量に及ぼす触媒の影響を調べるため、触媒の濃度を 2 倍にして反応させたところ、平衡時の酢酸エチルの濃度は (8) 。

解答群

- | | | |
|-------------|------------|--------------|
| (ア) 安定な | (イ) 不安定な | (ウ) 大きな |
| (エ) 小さな | (オ) 2倍になった | (カ) 0.5倍になった |
| (キ) 変化しなかった | | |

〔V〕 次の文の に入れるのに最も適当なものを **解答群** から選び、その記号をマークしなさい。また、 には構造式を解答用紙の例にならって解答欄に記入しなさい。なお、原子量は $H = 1$ 、 $C = 12$ とする。

化合物 **A**、**B** および **C** は、ベンゼン環にアルキル基が結合した炭化水素である。それらの分子量はいずれも 106 であり、また分子式は C (1) H (2) である。

これらの化合物の水素原子 1 個を塩素原子 1 個で置換した場合を考えてみよう。

(i) アルキル基の水素原子を置換した場合、**A** および **C** からはそれぞれ 1 種類の化合物が、**B** からは 2 種類の構造異性体が生成する。

(ii) ベンゼン環の水素原子を置換した場合、**A** からは 1 種類の化合物が、**B** からは (3) 種類の異性体が生成する。また、以下に述べることを合わせて考えると、**C** から生成する異性体の数は (4) 種類である。

A、**B** および **C** にそれぞれ過マンガン酸カリウムを作用させたのち、反応溶液に希硫酸を加えて酸性にした。このとき、**A**、**B** および **C** のすべてのアルキル基が同じ酸性の官能基に変化し、**A** からは化合物 **D** が、**B** からは化合物 **E** が、**C** からは化合物 **F** が得られた。**D** および **F** の分子式は同じであったが、**E** の分子式はそれとは異なっていた。**F** を加熱すると分子内で脱水反応が起こり、 (5) の構造をもつ化合物 **G** が生成した。

以上のことから、**A** の構造は (6) であり、**B** の構造は (7) であることがわかる。

解答群

- | | | | | |
|-------|-------|-------|--------|--------|
| (ア) 2 | (イ) 3 | (ウ) 4 | (エ) 5 | (オ) 6 |
| (カ) 7 | (キ) 8 | (ク) 9 | (ケ) 10 | (コ) 11 |

(問題は次ページに続きます)

〔VI〕 次の文の および () に入れるのに最も適当なものを、それぞれ a 群 および (b 群) から選び、その記号をマークしなさい。ただし、 には同じ記号を繰り返し用いてもよい。また、{ (3) } には構造式を解答用紙の例にならって解答欄に記入しなさい。

化合物 A はグリセリンエステル の 1 種である。A は分子式が $C_{19}H_{20}O_7$ であって、1 個の不斉炭素原子をもっている。この A の構造を決定するため、以下の実験を行った。

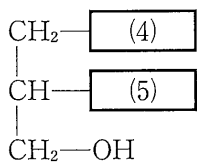
(i) A は冷水酸化ナトリウム水溶液には溶けにくい、水酸化ナトリウム水溶液中で加熱処理すると、反応して溶解した。この溶液を塩酸で酸性にすると、A 1 mol からグリセリン 1 mol と芳香族カルボン酸 B 2 mol が生成した。得られた B の分子式は $C_8H_8O_3$ であった。

B を無水酢酸と反応させると化合物 C が得られた。B を過マンガン酸カリウムで酸化すると化合物 D が得られた。D はポリエチレンテレフタレート (ポリエチレンテレフタレート) の原料に用いられる。

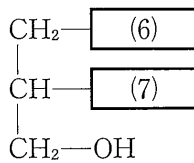
A が冷水酸化ナトリウム水溶液に溶けにくかったことから、B は ((1)) 基をもたないことがわかる。なお、分子式が $C_8H_8O_3$ の芳香族カルボン酸のうち、((1)) 基をもたない構造異性体の数は ((2)) 個である。また、C の構造は { (3) } であることがわかる。

(ii) 水酸化ナトリウム水溶液中での A の加熱処理を途中で止め、溶液を酸性にすると、未反応の A、グリセリン、B、化合物 E および化合物 F の混合物が得られた。E と F はともに同じ分子式 $C_{11}H_{14}O_5$ であって、E は不斉炭素原子をもち、F には不斉炭素原子が含まれていなかった。

不斉炭素原子をもつ A の構造としては、次の構造 1 と構造 2 が考えられる。しかし、上で示したように、加熱処理途中の生成物中に不斉炭素原子をもたない F が生じたことから、A の構造は構造 1 であると決めることができる。



構造 1

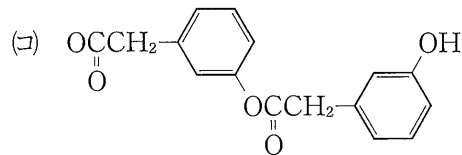
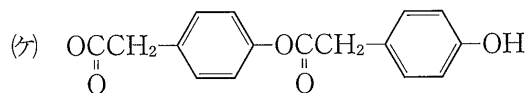
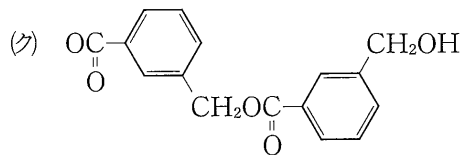
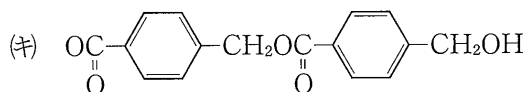
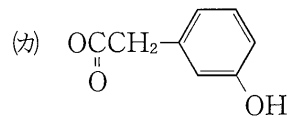
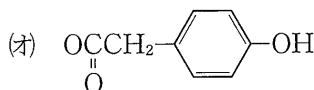
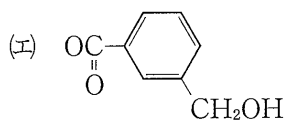
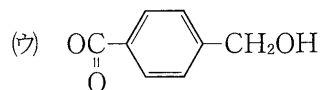


構造 2

a 群

(ア) H

(イ) OH



(b 群)

(ア) アルコールのヒドロキシ

(イ) フェノールのヒドロキシ

(ウ) 2

(エ) 3

(オ) 4

(カ) 5

(キ) 6

(ク) 7

(ケ) 8

(コ) 9

(サ) 10

(シ) 11

(以 上)