

'21

前期日程

化 学

(理 工 学 部)

注 意 事 項

問題〔1〕～〔4〕は全て解答してください。問題〔5〕、〔6〕は、どちらか一題を選択して解答してください。問題〔5〕、〔6〕では、解答用紙の選択した問題の選択欄に、○を記入してください。ただし、問題〔5〕、〔6〕のどちらの選択欄にも○が記入されていない場合や、問題〔5〕、〔6〕の両方の選択欄に○が記入されている場合は、どちらの答案も0点となるので、十分注意してください。

1. 試験開始の合図があるまで、問題冊子を開いてはいけません。
2. 問題冊子は1冊(24頁)、解答用紙は5枚、下書用紙は1枚です。落丁、乱丁、印刷不鮮明の箇所等があった場合には申し出てください。
3. 氏名と受験番号は解答用紙の所定の欄に記入してください。
4. 解答は指定の解答用紙に記入してください。
5. 解答用紙は持ち帰ってはいけません。
6. 問題冊子と下書用紙は持ち帰ってください。

問題を解くにあたって，必要ならば次の値を用いよ。

原子量	Ag = 107.9	Al = 27.0	C = 12.0	Ca = 40.1
	Cl = 35.5	Cr = 52.0	Cu = 63.5	Fe = 55.8
	H = 1.0	I = 126.9	K = 39.1	Mn = 54.9
	N = 14.0	Na = 23.0	O = 16.0	Pb = 207.2
	S = 32.1	Si = 28.1		

理想気体のモル体積 22.4 L/mol (0 °C, 1.01×10^5 Pa)

気体定数 8.31×10^3 Pa·L/(K·mol)

アボガドロ定数 6.02×10^{23} /mol

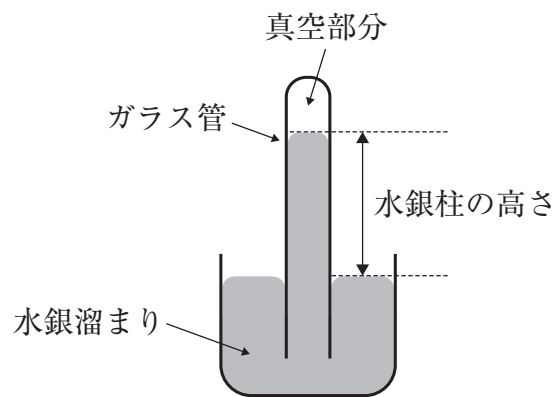
ファラデー定数 9.65×10^4 C/mol

1

(1) 次の文章を読んで、問1～問5の答を解答欄に記入せよ。

分子からなる液体に注目する。液体に含まれる分子の一部は、周囲の分子との間にはたらく引力に打ち勝って、液体の表面から外部に飛び出す。この現象が **ア** である。一方、気体の分子の一部は、液体に飛び込み、再び液体の状態に戻る。この現象が **イ** である。一定温度に保った密閉容器の内部を真空状態にした後に液体を入れると、最初は単位時間あたりに **ア** する分子数は **イ** する分子数よりも多いが、やがて、それらの分子数が等しくなる。この状態を気液平衡という。また、気液平衡の状態で気体が示す圧力をその液体の飽和蒸気圧という。

図のように、片側の末端を封じた断面積一定のガラス管に水銀を満たし、もう片側の封じていないガラス管の末端(開放端)を水銀溜まりに浸け、垂直に立てたところ、ガラス管内の水銀の液面の上部に真空部分ができる。この真空部分に様々な液体を少量注入して実験を行った。気液平衡に達した後の、水銀溜まりの水銀の液面からガラス管内の水銀の液面までの高さを水銀柱の高さとする。実験は常温で行った。実験中の温度と外圧(大気圧)は一定であった。なお、水銀柱の質量と比べた時の注入した液体の質量、真空部分の体積と比べた時の注入した液体の体積、および、水銀の蒸気圧は、いずれも無視できるくらいに小さいものとする。また、注入した液体と水銀は混ざらないものとする。



図

問 1 空欄

ア

 ,

イ

 に当てはまる最も適切な語句を記せ。

問 2 ガラス管の真空部分に、同じ体積の水、エタノール、ジエチルエーテルをそれぞれ注入したところ、気液平衡に達したときの水銀柱の高さは

水 > エタノール > ジエチルエーテル

の順になった。このとき、水、エタノール、ジエチルエーテルの飽和蒸気圧の大小関係として正しいものを次の①～③から 1 つ選び、その番号を記せ。

- ① 水 < エタノール < ジエチルエーテル
- ② 水 = エタノール = ジエチルエーテル
- ③ 水 > エタノール > ジエチルエーテル

問 3 ガラス管の真空部分に、同じ体積の水、食塩水をそれぞれ注入した。気液平衡に達したときの水銀柱の高さの関係として正しいものを次の①～③から 1 つ選び、その番号を記せ。

- ① 水 < 食塩水
- ② 水 = 食塩水
- ③ 水 > 食塩水

問 4 ガラス管の真空部分に異なる体積の水を注入した。気液平衡に達したときの水銀柱の高さと注入した水の体積の関係として正しいものを次の①～③から 1 つ選び、その番号を記せ。

- ① 水銀柱の高さは、水の体積が増加すると大きくなる。
- ② 水銀柱の高さは、水の体積が増加しても変わらない。
- ③ 水銀柱の高さは、水の体積が増加すると小さくなる。

問 5 ガラス管の真空部分に水を注入し，気液平衡に達したときのガラス管内の水蒸気の圧力を p [Pa] とする。この状態から，ガラス管の開放端が水銀溜まりに浸かった状態で，ガラス管を上方へ h [cm] だけ移動させたところ，水蒸気中の水分子の個数が増加し，新たな気液平衡に達した。増加した水分子の個数を式で記せ。また，計算過程も示せ。ただし，水蒸気は理想気体として振る舞うものとし，温度は T [K]，ガラス管の断面積は s [cm²]，アボガドロ定数は N_A [/mol]，気体定数は R [Pa·L/(K·mol)] とせよ。

(2) 次の文章を読んで、問1～問5の答を解答欄に記入せよ。

希ガス原子を除く原子の最外殻電子は、原子がイオンになったり、原子同士が結合したりするときに重要なはたらきをする。このような電子を という。金属結晶の中で、金属原子の は特定の原子に固定されずに結晶内を動き回り、原子同士を結合させている。このような電子は とよばれ、この電子による原子間の結合を という。

金属結晶の代表的な構造には、体心立方格子、面心立方格子、六方最密構造の三つがある。これらの結晶構造の単位格子(結晶格子のくり返し単位)中に含まれる原子の数はそれぞれ、 個、 個、2個である。

金属結晶の充填率は、結晶中の各原子を同じ大きさの球とみなし、となりあう原子が互いに接しているものと仮定したとき、原子自身が結晶中に占める体積の割合と定義される。この充填率は、単位格子中に含まれる原子数に原子1個分の体積を掛け、それを単位格子の体積で割ることで求めることができる。原子の半径を r とすると、原子1個の体積は と表すことができる。また、体心立方格子の単位格子の1辺の長さは , 面心立方格子の単位格子の1辺の長さは と表すことができる。したがって、体心立方格子と面心立方格子の金属結晶の充填率は、それぞれ , となる。

問1 空欄 ～ に当てはまる最も適切な語句を記せ。

問2 が存在することにより、金属結晶は「展性・延性が高い」などの様々な特徴的な性質をもつ。金属結晶がもつこれ以外の特徴的な性質を2つ挙げ、それぞれ10字以内で記せ。

問3 空欄 , に当てはまる整数を記せ。

問 4 空欄 ~ に当てはまる最も適切な式を，例にならって r を含む式で記せ。ただし，円周率は π とし，根号($\sqrt{\quad}$)はそのまま用いること。

$$\text{(例)} \quad \sqrt{5} \pi r$$

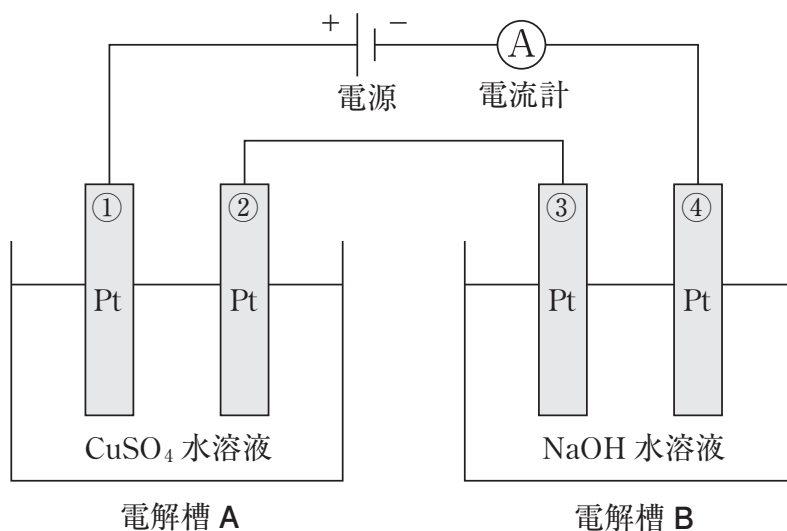
問 5 空欄 , に当てはまる最も適切な式を，例にならって円周率 π を含む式で記せ。ただし，根号($\sqrt{\quad}$)はそのまま用いること。

$$\text{(例)} \quad \sqrt{5} \pi$$

2

(1) 次の電気分解に関する問1～問4の答を解答欄に記入せよ。

下図のように、電解槽A、Bを直列に接続し、一定電流を6分26秒間流して電気分解を行ったところ、電極②において0.318 gの金属が析出した。ただし、電解槽Aには、0.50 mol/Lの硫酸銅(Ⅱ) CuSO_4 水溶液 100 mL を入れ、電解槽Bには、0.50 mol/Lの水酸化ナトリウム NaOH 水溶液 100 mL を入れて、電極①～④に白金板を用いた。



図

- 問1 電極①～④で起こった化学反応を電子 e^- を含むイオン反応式でそれぞれ記せ。
- 問2 電気分解で流れた電子の物質量[mol]と、電気分解時の電流値[A]をそれぞれ有効数字2桁で答えよ。
- 問3 電気分解後の、電解槽Aにおける水溶液中の Cu^{2+} のモル濃度[mol/L]を有効数字2桁で答えよ。また、計算過程も示せ。ただし、 CuSO_4 は水溶液中で完全に電離しているものとし、電気分解前後での水溶液の体積変化は無視してよい。

問 4 電解槽 B の電極④で起こった化学反応により発生した気体の体積は、
27℃、 1.01×10^5 Pa において何 L になるか。有効数字 2 桁で答えよ。また、
計算過程も示せ。ただし、発生した気体は水溶液に溶解せず、理想気体として振る舞うものとする。

(2) 次の文章を読んで、問1～問5の答を解答欄に記入せよ。

溶解度積は、難溶性の塩の溶解度の計算や、2種類の溶液を混合したときに難溶性の塩が沈殿するかどうかの判断に利用できる。

難溶性の塩である固体の塩化銀やクロム酸銀を水に過剰に加えると、溶け残った塩と飽和水溶液との間で ア 平衡が成り立つ。これらの塩は、飽和水溶液中で陽イオンと陰イオンに完全に電離している。飽和水溶液中の各イオンのモル濃度を用いて、塩化銀の溶解度積 K_{sp1} は、

$$K_{sp1} = \boxed{\text{A}}$$

で与えられ、クロム酸銀の溶解度積 K_{sp2} は、

$$K_{sp2} = \boxed{\text{B}}$$

で与えられる。

問1 空欄 ア に当てはまる最も適切な語句を記せ。

問2 空欄 A , B に当てはまる最も適切な式を記せ。ただし、飽和水溶液中の各イオンのモル濃度は、下の例にならって記せ。

(例) $[\text{Cu}^{2+}]$

問3 $8.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ の塩化ナトリウム水溶液 1.0 mL に硝酸銀水溶液 1.0 mL を加えて全体を 2.0 mL にしたとき、塩化銀の沈殿が生成する最低の硝酸銀水溶液のモル濃度を計算し、有効数字2桁で答えよ。また、計算過程も示せ。ただし、塩化銀の溶解度積 K_{sp1} は $2.0 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$ とする。

問 4 クロム酸銀の飽和水溶液では、水溶液 1.0 L あたりに 1.0×10^{-4} mol のクロム酸銀が溶けている。この結果から、クロム酸銀の溶解度積 K_{sp2} を計算し、有効数字 2 桁で答えよ。また、単位も記せ。

問 5 下線部 a について、塩化銀の飽和水溶液に塩化ナトリウム水溶液を滴下すると、平衡が移動して沈殿が生じた。このとき生じた沈殿を化学式で記せ。また、このように、ある電解質の水溶液に、電解質の構成イオンと同じ種類のイオンを加えると、平衡が移動する現象を何というか、その名称を記せ。

3

(1) 次の文章を読んで、問1～問5の答を解答欄に記入せよ。

水素Hは水素化合物として地球上に多量に存在する。例えば、アの水素化合物である_a水は海水として豊富に存在し、イの水素化合物である_b硫化水素は火山ガスや温泉水に含まれる。また、ウの水素化合物である_cメタンは天然ガスの主成分として存在する。

多くの元素の水素化合物が工業的に製造されている。例えば、_dアンモニアは水素の単体とエの単体との反応で製造され、_e塩化水素は水素の単体とオの単体との反応で製造されている。

問1 空欄ア～オにあてはまる元素の元素名をそれぞれ記せ。

問2 下線部a～eの水素化合物のうち、分子が無極性であるものを1つ選び、その電子式を記せ。また、分子に非共有電子対が3組あるものを1つ選び、その電子式を記せ。

問3 下線部a～eの水素化合物のうち、次の①～④の説明文にあてはまる水素化合物を1つずつ選び、その記号(a～e)を記せ。なお、同じ記号を複数回選んでもよい。

- ① 水に溶けると2価の酸としてふるまう。
- ② 最も沸点が高い。
- ③ 水に溶けると強酸性を示す。
- ④ 強い還元剤としてはたらく。

問4 アンモニアは、塩化アンモニウムと水酸化カルシウムの混合物を加熱すると発生する。この反応の化学反応式を記せ。

問 5 次の①～④の金属イオンのうち，以下のA)～C)の文にあてはまる金属イオンをそれぞれ1つ選び，その番号を記せ。なお，同じ番号を複数回選んでもよい。

- ① Ca^{2+} ② Fe^{2+} ③ Zn^{2+} ④ Pb^{2+}

A) それぞれの金属イオンの酸性水溶液を，別々の試験管に，同じ温度，同じ体積，同じ pH，同じ金属イオンのモル濃度になるように調製した。これらの水溶液に**硫化水素**を溶かしたところ，この金属イオンの水溶液が最も少量の**硫化水素**で沈殿を生じた。

B) それぞれの金属イオンの酸性水溶液を，別々の試験管に，同じ温度，同じ体積，同じ pH，同じ金属イオンのモル濃度になるように調製した。これらの水溶液に**塩化水素**を溶かしたところ，この金属イオンの水溶液が最も少量の**塩化水素**で沈殿を生じた。

C) この金属イオンの中性水溶液に少量のアンモニアを溶かすと沈殿が生じたが，さらにアンモニアを溶かすとその沈殿は溶解した。

(2) 硝酸に関する次の文章を読んで、問 1～問 5 の答を解答欄に記入せよ。

硝酸は、工業的には次の A～D の過程によって製造される。この製造法をオストワルト法という。

- A アンモニアを酸素と反応させて一酸化窒素と水にする。
- B A で生成した一酸化窒素を酸素と反応させて二酸化窒素にする。
- C B で生成した二酸化窒素を水と反応させて硝酸と一酸化窒素にする。
- D C で生成した一酸化窒素は B の原料として再利用し、A で用いたアンモニアをすべて硝酸にする。

問 1 A, B, C の反応を化学反応式でそれぞれ記せ。

問 2 オストワルト法でアンモニアがすべて硝酸になるまでの反応を、1 つの化学反応式で記せ。

問 3 アンモニア、一酸化窒素、二酸化窒素、硝酸における窒素原子の酸化数をそれぞれ記せ。

問 4 質量パーセント濃度が 60 %、密度が 1.38 g/cm^3 の濃硝酸のモル濃度を有効数字 2 桁で答えよ。また、計算過程も示せ。

問 5 次の①～⑤の金属のうち，以下の(あ)，(い)の文にあてはまる金属をそれぞれすべて選び，その番号を記せ。

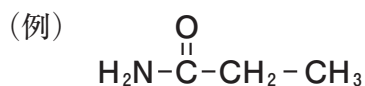
① Al ② Au ③ Ca ④ Cu ⑤ Fe

(あ) 濃塩酸には溶けないが濃硝酸には溶ける。

(い) 濃塩酸には溶けるが濃硝酸中では不動態となって溶けない。

4

(1) 次の文章を読んで、問 1～問 4 の答を解答欄に記入せよ。なお、構造式は次の例にならって記せ。



化合物 **A** は、分子式 $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ の有機化合物で、5 個の原子からなる環状構造(5 員環)を含んでいる。化合物 **A** に水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱することにより、けん化反応を行った。この反応液を冷却後に酸性にすると、鎖式構造を持つ化合物 **B** が得られた。化合物 **B** に水酸化ナトリウム水溶液とヨウ素を加えて反応させると、a黄色沈殿と化合物 **C** のナトリウム塩が生じた。

問 1 下線部 a の黄色沈殿の分子式を記せ。

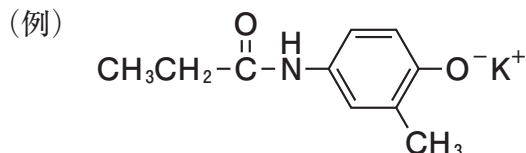
問 2 化合物 **A**, **B** の構造式をそれぞれ記せ。

問 3 化合物 **C** は分子式 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ の 2 価カルボン酸(ジカルボン酸)である。化合物 **C** を加熱すると分子内脱水縮合により水が 1 分子取れて、5 員環の酸無水物である化合物 **D** が得られた。化合物 **C**, **D** の構造式をそれぞれ記せ。

問 4 化合物 **C** と 1 価アルコールである化合物 **E** の間で分子間脱水縮合すると、水が 2 分子取れて化合物 **F** が生成した。次の問いに答えよ。

- 1) 化合物 **F** の分子量は 174 で、化合物 **F** に含まれる炭素、水素、酸素の質量百分率は、それぞれ、55.2%、8.0%、36.8%であった。化合物 **F** の分子式を記せ。答えに至る過程も示せ。
- 2) 化合物 **E** の分子式を記せ。

(2) 次の文章を読んで、問1～問5の答を解答欄に記入せよ。なお、構造式は次の例にならって記せ。



アンモニアの水素原子を芳香族炭化水素基で置き換えた化合物を芳香族アミンといい、芳香族アミンは を示す。芳香族炭化水素基がフェニル基 C_6H_5- である芳香族アミンはアニリンである。アニリンは、特有の臭気を持つ無色の油状物質であり、水に溶けにくいですが、酸の水溶液には塩をつくってよく溶ける。特に、塩酸との塩は とよばれている。アニリンは、工業的には、ニッケルを触媒として、 を水素により還元する事で行われている。実験室では、 をスズ(または鉄)と塩酸で還元する事により とした後に、水酸化ナトリウム水溶液を加えることでアニリンを遊離させている。

アニリンを硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液と反応させると、 とよばれる物質が生成し、この物質は染料に用いられている。また、アニリンを無水酢酸と反応させるとアミド結合を持つ が生成する。

アニリンの希塩酸溶液を冷やしながら と反応させると、塩化ベンゼンジアゾニウムが生成する。塩化ベンゼンジアゾニウムは低温の水溶液中では安定に存在するが、温度が上がると、塩化ベンゼンジアゾニウムは水溶液中で分解してフェノールを生じる。 また、塩化ベンゼンジアゾニウムの水溶液にナトリウムフェノキシドの水溶液を加えると、赤橙色の p-ヒドロキシアゾベンゼン(p-フェニルアゾフェノール) が生成する。この反応を という。分子中にアゾ基 $-\text{N}=\text{N}-$ をもつ化合物はアゾ化合物といい、黄～赤色を示すものが多く、アゾ染料やアゾ色素として広く用いられる。メチルオレンジもアゾ化合物であり、 側では水素イオンと結びついて色が変わるので、pH 指示薬として用いられる。

問 1 空欄 ~ に当てはまる最も適切な語句を記せ。

問 2 空欄 , に当てはまる最も適切な用語を次の①~③からそれぞれ1つ選び, その番号を記せ。なお, 同じ番号をくり返し選んでもよい。

① 酸性

② 中性

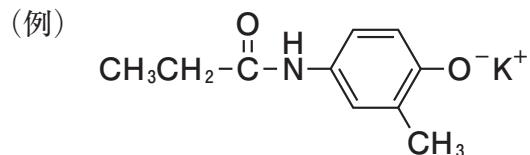
③ 塩基性

問 3 下線部 a でアニリンを遊離させるために水酸化ナトリウムが用いられる理由を 30 字以内で記せ。

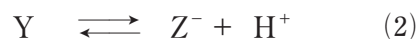
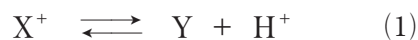
問 4 下線部 b の塩化ベンゼンジアゾニウムからフェノールが生成する反応を化学反応式で記せ。なお, 塩化ベンゼンジアゾニウムとフェノールは構造式で記せ。

問 5 下線部 c の *p*-ヒドロキシアゾベンゼン (*p*-フェニルアゾフェノール) の構造式を記せ。

- 5 次の文章を読んで、問1、問2の答を解答欄に記入せよ。なお、構造式は次の例にならって記せ。



アミノ酸は分子中にカルボキシ基とアミノ基をもつ。アミノ酸は水溶液中で、陽イオン X^+ 、双性イオン Y 、陰イオン Z^- の形で存在し、これらの間には、(1)、(2)式に示すような電離平衡が成り立っている。



それぞれのイオンの存在比は、pH に応じて変化する。(1)式の電離定数 K_1 と(2)式の電離定数 K_2 は、陽イオンのモル濃度 $[X^+]$ 、双性イオンのモル濃度 $[Y]$ 、陰イオンのモル濃度 $[Z^-]$ 、水素イオンのモル濃度 $[H^+]$ を用いて次のように表すことができる。

$$K_1 = \boxed{A}$$

$$K_2 = \boxed{B}$$

上式より、 $[Y]$ と $[Z^-]$ は、 K_1 、 K_2 、 $[X^+]$ 、 $[H^+]$ を用いると、それぞれ次のように表すことができる。

$$[Y] = \boxed{C} [X^+]$$

$$[Z^-] = \boxed{D} [X^+]$$

したがって、イオンの存在比は、

$$[X^+] : [Y] : [Z^-] = 1 : \boxed{C} : \boxed{D}$$

となる。

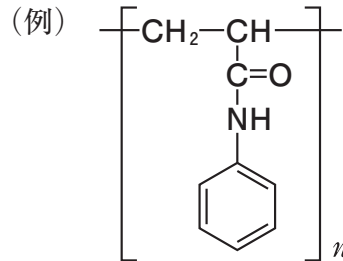
問 1 空欄 \boxed{A} ~ \boxed{D} に入る適切な数式を記せ。

問 2 アラニンに関する以下の問に答えよ。ただし、アラニンの電離定数は、

$$K_1 = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}, K_2 = 2.0 \times 10^{-10} \text{ mol/L} \text{ とする。}$$

- 1) アラニンの陽イオン X^+ 、双性イオン Y 、陰イオン Z^- の構造式をそれぞれ記せ。
- 2) pH 11.00 のアラニン水溶液において、空欄 \boxed{C} 、 \boxed{D} の値を計算し、有効数字 2 桁で答えよ。
- 3) pH 11.00 のアラニン水溶液で湿らせたろ紙に 2 つの電極を取り付けて直流電圧をかけた後、ろ紙にニンヒドリン溶液を吹き付け、加熱した。ニンヒドリン反応により紫色に呈色するのは陰極側、陽極側のどちらか、答えよ。

6 次の文章を読んで、問1～問5の答を解答欄に記入せよ。なお、構造式は次の例にならって記せ。



合成高分子化合物は単量体同士の結合様式によって、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリビニル系などに分類される。例えば、ポリエステル系として、エチレングリコールとテレフタル酸の縮合重合によってつくられるポリエチレンテレフタレートがある。ポリアミド系として、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の縮合重合によってつくられるナイロン66や、ヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸の縮合重合によってつくられる_a ナイロン6Tがある。ポリビニル系として、塩化ビニルの付加重合によってつくられる_b ポリ塩化ビニルがある。

_c 合成高分子化合物は合成繊維や合成樹脂(プラスチック)として利用されている。プラスチックには軽い・強い・腐らないという特徴があるが、腐らないということは、廃棄する場合には欠点になる。回収が難しく自然界に流出するおそれがあるプラスチック製品には、土壌や水中の微生物によって分解される_d 生分解性高分子が使われ始めている。また、限りある石油資源の有効利用やゴミ問題の観点からは、_e プラスチックのリサイクルが進められている。

問1 下線部 a のナイロン6Tの構造式を記せ。

問2 下線部 b のポリ塩化ビニルの構造式を記せ。

問 3 下線部 c の合成高分子化合物の利用に関する記述①～④のうち、誤りを含
むものを1つ選び、その番号を記せ。

- ① ポリブタジエンは天然ゴムに似た弾性を持つ合成ゴムとして利用されている。
- ② ポリアクリル酸ナトリウムはアクリル繊維として利用されている。
- ③ フェノール樹脂は熱硬化性樹脂として利用されている。
- ④ ポリ酢酸ビニルは接着剤として利用されている。

問 4 下線部 d の生分解性高分子として、ポリヒドロキシブチラートがある。次の問いに答えよ。ただし、ポリヒドロキシブチラートは、図に示す繰り返し単位のみからなるものとする。

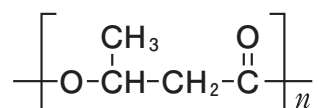


図 ポリヒドロキシブチラートの構造式

- 1) 平均分子量 8.6×10^5 のポリヒドロキシブチラートの平均重合度 n を有効数字 2 桁で答えよ。
- 2) ポリヒドロキシブチラート 8.6 g が、微生物によって水と二酸化炭素に完全に分解される時、発生する水の質量は何 g か。有効数字 2 桁で答えよ。

問 5 下線部 e に関して，次の記述①～④のうち，マテリアルリサイクルに当てはまるものを1つ選び，その番号を記せ。

- ① 洗って，そのまま再利用する。
- ② 熱を加えて融かして，もう一度成形して用いる。
- ③ 化学反応で分解して，モノマーを回収して用いる。
- ④ 燃やして発生する熱からエネルギーを取り出して利用する。