



2011年度

## 慶應義塾大学入学試験問題

理 工 学 部

理 科

- 注 意
1. 氏名と受験番号は、解答用紙（2枚）の所定の欄にそれぞれ記入しなさい。
  2. 解答は、理科（物理）解答用紙（白色）および理科（化学）解答用紙（アイボリー色）の所定の欄に記入しなさい。
  3. 解答用紙の余白および裏面には、何も書いてはいけません。
  4. 問題冊子は12ページからなります。  
物理の問題は2ページから5ページにあります。  
化学の問題は9ページから11ページにあります。  
6～8ページおよび12ページは余白です。
  5. 問題冊子の余白は、計算および下書きに使用してもかまいません。
  6. 問題冊子は必ず持ち帰ってください。

# 化学

(注意) 必要であれば次の原子量と数値を用いなさい。

H = 1.00, Li = 6.94, C = 12.0, O = 16.0, Na = 23.0, Cl = 35.5, K = 39.1, Ca = 40.1, Fe = 55.8,

Rb = 85.5, Sr = 87.6, Ta = 180.9

気体定数:  $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ , アボガドロ定数:  $N_A = 6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$

1. 次の文章を読み、には化学式、   には適切な語句、    には有効数字3桁の数値、には整数を入れなさい。

- (1) 一般に、カルボン酸を炭酸水素ナトリウム水溶液に加えると気体が発生することが知られている。これは、酸の強弱を考えると、カルボン酸の酸性はの水溶液よりもからである。

分子量122の1価カルボン酸Aと分子量116の2価カルボン酸Bが物質量[mol]の比A:B=3:2で混じり合った混合物Cがある。8.97gの混合物Cに含まれるAの質量はgである。また、8.97gの混合物Cを1.00 mol/Lの炭酸水素ナトリウム水溶液1.00 Lに加える場合、発生する気体の体積は27°C、 $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ において最大でLと予想される。ただし、発生する気体は理想気体と仮定し、水への溶解は無視できるものとする。

0.299gの混合物Cを100 mLの有機溶媒Dに加えた。Aは完全に溶解したが、Bは完全には溶解しなかった。溶けずに残ったBを取り除いた溶液に、50.0 mLの0.100 mol/L水酸化ナトリウム水溶液を加え、ふり混ぜて静置すると、水層と有機溶媒層とが二層に分離し、すべてのカルボン酸は水層に移動した。なお、水層から有機溶媒層への物質の移動は起こらなかった。分液漏斗で水層と有機溶媒層を分離し、水層にフェノールフタレインを加えると赤く着色した。この水層を0.100 mol/L塩酸で滴定すると、30.4 mLで中和した。以上のことから、100 mLの有機溶媒Dに溶解したBの質量はgであることがわかった。

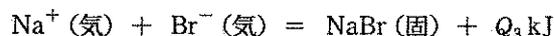
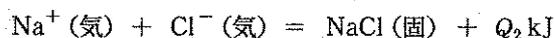
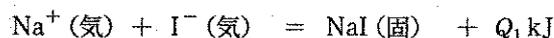
- (2) 塩化カルシウムを湿った空气中に放置すると、水分を吸収して表面がぬれた状態となった。このような現象をという。塩化カルシウムを加熱して得られた液体を電気分解すると、単体のカルシウムが得られた。このような金属の製造法を電解という。

30°Cのメタノール100 mLに0.957gの純粋な塩化カルシウムを完全に溶かして溶液Eを調製した。この溶液Eの沸点を測定したところ、純粋なメタノールの沸点よりも0.274 K高くなった。このように沸点が上昇するのは、溶液のが純粋な溶媒のよりも低くなるためである。メタノールのモル沸点上昇は $0.830 \text{ K}\cdot\text{kg}/\text{mol}$ であるから、溶液Eに溶解しているイオン全体の質量モル濃度はmol/kgと計算される。ここで、希薄なメタノール溶液中では塩化カルシウムが完全に電離して溶解すると考えると、mol/kgの計算値は溶液Eの塩化カルシウムの質量モル濃度の倍となる。したがって、30°Cのメタノールの密度はg/cm<sup>3</sup>と求められる。

2. 次の文章を読み、(ア)には質量数と原子番号を含めた元素記号、(イ)(エ)には適切な語句、(ウ)(キ)(ク)には有効数字3桁の数値、(オ)には記号( $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $Q_3$ のいずれか1つ)、(カ)には元素記号、(ケ)には整数、(コ)には化学式、(サ)には小数第2位までの数値を入れなさい。

(1) 宇宙からの放射線によって生じる中性子が地球の大気上層部で $^{14}_7\text{N}$ と反応して、(ア)が絶えず生じている。大気中では(ア)が生じる量と壊変する量がつり合っている。植物は外界から(ア)を取り込んで生育しているが、枯れると取り込みが途絶え、植物中の(ア)は壊変して減り続ける。(ア)のように原子番号は同じでも、質量数が異なり、かつ、放射線を放って他の原子に変化する原子を(イ)という。(ア)が壊変してその濃度が半分になる時間は $5.73 \times 10^3$ 年であるので、(ア)の濃度が生存時の12.5%になった植物は(ウ)年前に枯れたと推定できる。

(2) NaI, NaCl および NaBr はいずれも塩化ナトリウム型の結晶構造をもつイオン結晶である。これらのイオン結晶では、陽イオンと陰イオンはそれぞれ(エ)格子を形成するように配列し、両イオンは静電的引力により互いに引き合って結びついている。したがって、以下の反応熱 $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $Q_3$ を比較すると、最も小さいものは(オ)である。

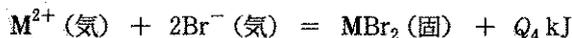


(3) 元素Mの固体は室温で六方最密構造をとり、延性を示し、アルミニウムと合金を形成する。元素Mの固体は室温の水とはほとんど反応しないが、熱水(沸騰水)とは徐々に反応して水素を発生する。以上のことから、元素Mは周期表の2族に属する(カ)である。

H-H および H-Br の結合エネルギーはそれぞれ 436 kJ/mol および 366 kJ/mol である。気体の $\text{H}_2$ と気体の $\text{Br}_2$ から1 molの気体のHBrが生成するときの熱量(生成熱)は52.0 kJ/molである。これらのデータより、Br-Brの結合エネルギーは(キ) kJ/molと計算される。

固体のMと液体の $\text{Br}_2$ から1 molの固体の $\text{MBr}_2$ が生成するときの熱量(生成熱)は524 kJ/molである。固体のMの昇華熱は148 kJ/mol、気体のMから気体の $\text{M}^{2+}$ へのイオン化エネルギーは $2.19 \times 10^3$  kJ/mol、液体の $\text{Br}_2$ の蒸発熱は31.0 kJ/mol、気体のBrの電子親和力は331 kJ/molである。

以上のデータを用いると、下記の反応熱 $Q_4$ は(ク) kJと求められる。



(4) 金属イオン $\text{A}^+$ と $\text{Ta}^{5+}$ からなる酸化物Xはイオン結晶である。この単位格子では、立方体の各頂点に $\text{A}^+$ 、立方体の中心に $\text{Ta}^{5+}$ 、各面の中心に $\text{O}^{2-}$ が位置する。 $\text{Ta}^{5+}$ に最も近接している $\text{O}^{2-}$ の個数は6であるのに対し、 $\text{A}^+$ に最も近接している $\text{O}^{2-}$ の個数は(ケ)である。この酸化物Xの密度は $7.01 \text{ g/cm}^3$ であり、単位格子の体積は $6.35 \times 10^{-2} \text{ nm}^3$ であることから、元素Aの原子量が決定できる。したがって、酸化物Xの化学式は(コ)である。

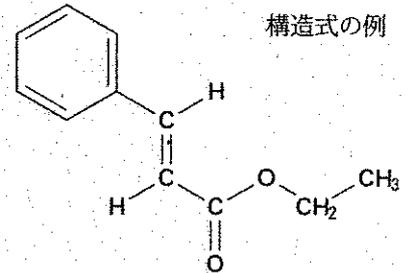
(5)  $\text{SrFeO}_3$ <sup>[注1]</sup>を作製しようとしたところ、酸化が不十分で $\text{Sr} : \text{Fe} : \text{O} = 1 : 1 : (3-x)$ という物質[mol]の比をもつ酸化物が得られた<sup>[注2]</sup>。この酸化物94.5 mgを $\text{H}_2$ とArの混合気体中で加熱して分解したところ、SrOとFeOの混合物が87.7 mg得られた。以上のことから $x =$ (サ)と求められる。

[注1] 鉄は $\text{SrFeO}_3$ のように+4の酸化数を示すことがある。

[注2] 化合物の中には、構成する元素の物質量の比が整数の比にならないものがある。 $\text{SrFeO}_3$ 結晶中の酸素がところどころ存在しないと、物質量[mol]の比は $\text{Sr} : \text{Fe} : \text{O} = 1 : 1 : (3-x)$ となる。

3. 次の文章を読み、(ア)には分子式、(イ)(キ)(ケ)には有効数字3桁の数値、(ウ)～(カ)  
(ク)(コ)には構造式、(サ)には化学式を入れなさい。なお、構造式は例にならって書きなさい。

(1) 1個の不斉炭素原子をもつ化合物Aは炭素、水素、酸素だけからなる分子量252のエステルである。1molの化合物Aを触媒の存在下、 $H_2$ と反応させたところ、2molの $H_2$ が消費され、1個の不斉炭素原子をもつ化合物Bが1mol得られた。また、1molの化合物Aを完全に加水分解したところ、アルコールC、アルコールD、およびカルボン酸Eが1molずつ得られた。アルコールCは1個の不斉炭素原子をもっていた。



- (i) アルコールCとアルコールDは同一の分子式をもつ。アルコールC 12.9 mgを完全燃焼させたところ、二酸化炭素 33.0 mgと水 13.5 mgを生じた。この結果より、アルコールCの分子式は(ア)であるとわかった。したがって、カルボン酸Eの分子量は(イ)である。
- (ii) アルコールCを硫酸酸性の二クロム酸カリウム溶液で酸化したところ、化合物Fが得られた。アルコールDを同様に酸化したところ、化合物Gが得られた。化合物FおよびGにそれぞれ炭酸水素ナトリウム水溶液を加えたところ、化合物Fは気体を発生しながら溶けたが、化合物Gはほとんど溶けなかった。これらの結果から、アルコールCの構造は(ウ)、アルコールDの構造は(エ)である。
- (iii) カルボン酸Eを加熱したところ、分子内で脱水が起こった。したがって、カルボン酸Eの構造は(オ)である。
- (iv) 以上の結果から、化合物Aの構造は(カ)である。

~~~~~

(2) ビニロンは日本で開発された合成繊維であり、ポリビニルアルコールをホルムアルデヒドで処理することによって得られる。ポリビニルアルコール中の40.0%のヒドロキシ基がホルムアルデヒドと反応した場合、ポリビニルアルコール 3.52 kgから(キ) kgのビニロンが得られる。ポリビニルアルコールは、構造上はビニルアルコールの付加重合体である。しかし、ビニルアルコールは不安定であり容易に(ク)に変わるために、ビニルアルコールをモノマーとして使うことはできない。そのため、酢酸ビニルを付加重合してポリ酢酸ビニルとした後、塩基を用いた加水分解によってポリビニルアルコールを合成する。ここで、6.02 kgのポリ酢酸ビニルを完全に加水分解するためには、(ケ) kgの水酸化ナトリウムが必要である。酢酸ビニルは、触媒の存在下(コ)と酢酸から合成される。(コ)はメタンやナフサの熱分解によって得られるが、実験室では(サ)に水を加えることで合成できる。

このページは余白です。計算および下書きに使用してもかまいません。