

理科問題紙

令和5年2月25日

自 14:20

至 16:20

答案作成上の注意

1. 理科の問題紙は1から28までの28ページである。
2. 解答用紙は、生物⑦、⑧、⑨、化学⑩、⑪、⑫、⑬、物理⑭、⑮、⑯の10枚である。
3. 生物、化学、物理のうち2科目を選択すること。
4. 解答はすべて解答用紙の指定された箇所に書くこと。
5. 試験開始後30分以内に選択する科目を決定すること。
6. 折りこまれている白紙(2枚)は草案紙として使用すること。
7. 問題紙と草案紙は持ち帰ること。

化 学

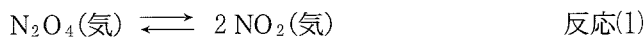
1 ~ 3 の各問に答えよ。

原子量は H : 1.0, C : 12.0, N : 14.0, O : 16.0, Ag : 108.0 とする。

1 以下の文章を読んで、問 1 ~ 問 9 に答えよ。ただし、(気)は気体状態を表し、気体はすべて理想気体として扱えるものとする。

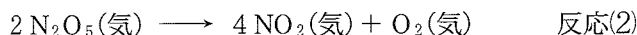
窒素は様々な酸化数をとることができ、それに対応して異なる組成の酸化物をつくる。一酸化窒素(NO)と二酸化窒素(NO₂)は、室温でどちらも気体状態として存在する。NO(気)が銅と (ア) 硝酸との反応で発生するのに対して、NO₂(気)は銅と (イ) 硝酸の反応で発生する。発生したNO₂(気)は① (ウ) 置換によって捕集することができる。

四酸化二窒素(N₂O₄)も室温では気体状態として存在し、次のような可逆反応により、一部がNO₂(気)へ解離する。



この可逆反応の速度は非常に速く、N₂O₄(気)とNO₂(気)は常に化学平衡の状態にあると考えることができる。

一方、五酸化二窒素(N₂O₅)は25℃では、分圧が 5.5×10^4 Paを超えると、固体状態と気体状態が共存する。N₂O₅(気)は、次のような一方向にしか進まない不可逆反応によってNO₂(気)と酸素分子に分解する。



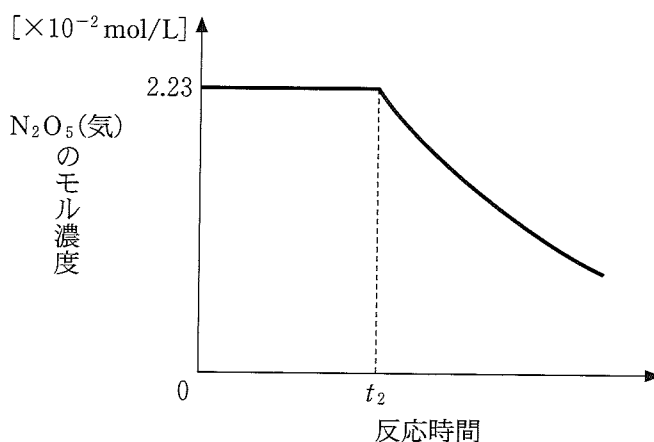
反応(2)によるN₂O₅(気)の減少速度(瞬間の反応速度) v [mol/(L·s)]は、N₂O₅(気)のモル濃度[N₂O₅]に比例して、次の式で表される。

$$v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

ただし k [1/s]は反応速度定数である。異なる温度で k の値を求めるために、次の【実験1】および【実験2】を行った。

【実験1】 温度 55℃ で、体積一定の容器に N_2O_5 を入れた。 N_2O_5 はすべて気体状態であり、反応開始時のモル濃度は $[\text{N}_2\text{O}_5] = 2.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ であった。反応時間 t_1 経過後に N_2O_5 (気) の分解により生じた O_2 (気) のモル濃度 $[\text{O}_2]$ を測定したところ、 $6.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ であった。また、このときの O_2 (気) の増加速度(瞬間の反応速度) v' は $6.0 \times 10^{-6} \text{ mol/(L}\cdot\text{s)}$ と求められた。

【実験2】 温度 25℃ で、体積一定の容器に固体状態の N_2O_5 を入れた。この温度で N_2O_5 は固体状態であったが、その一部は液体を経ずに気体状態に直接変化して、固体と気体が速やかに平衡状態に達したのち、反応(2)の分解反応が始まった。この分解反応が開始したときを反応時間 $t = 0$ とし、 N_2O_5 (気) のモル濃度 $[\text{N}_2\text{O}_5]$ を反応時間とともに測定したところ、次の図のように $t = 0$ から $t = t_2$ まで $[\text{N}_2\text{O}_5] = 2.23 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ の一定の値を示し、その後減少した。 t_2 より短い反応時間 $t = 56.0$ 分で O_2 (気) のモル濃度 $[\text{O}_2]$ を測定したところ、 $1.20 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ であった。



問 1 ~ に当てはまる語句をかけ。また、下線部①の反応式をかけ。

問 2 体積一定の容器内に n_0 mol の N_2O_4 (気)を入れたところ、反応(1)により N_2O_4 (気)の一部が解離して平衡状態になった。平衡状態での N_2O_4 (気)の物質量を n_1 mol とすると、 N_2O_4 (気)の解離度 α は次の式で表される。

$$\alpha = \frac{n_0 - n_1}{n_0}$$

平衡状態での NO_2 (気)のモル分率 x_{NO_2} を α で表せ。また、圧平衡定数 K_p を、平衡状態での全圧 P_E と解離度 α で表せ。ただし、 K_p は平衡状態での N_2O_4 (気)の分圧 $p_{N_2O_4}$ および NO_2 (気)の分圧 p_{NO_2} を用いて

$$K_p = \frac{(p_{NO_2})^2}{p_{N_2O_4}}$$

で表される。

問 3 【実験 1】で、反応時間 $t = t_1$ での N_2O_5 (気)のモル濃度および減少速度(瞬間の反応速度) v をそれぞれ有効数字 2 桁で求めよ。

問 4 55 °C での反応速度定数 k_{55} を有効数字 2 桁で求めよ。

問 5 反応(2)で生成した NO_2 (気)の一部は、反応(1)の逆向きの反応を通して N_2O_4 (気)を生成する。【実験 1】において、 N_2O_5 (気)がすべて分解して反応が終了したときの全圧 P_F を、反応開始時の全圧 P_0 (すなわち N_2O_5 (気)の圧力)と反応終了時の N_2O_4 (気)の解離度 α_F を用いて表せ。ただし、 NO_2 (気)と N_2O_4 (気)の間には化学平衡の状態が保たれているとする。

問 6 下線部②の状態変化を何というか、漢字 2 文字でかけ。

問 7 【実験 2】における $t = 0$ から $t = 56.0$ 分までの $[O_2]$ の時間変化を解答用紙のグラフにかけ。ただし、下線部②の状態変化は反応(2)に比べて非常に速く、反応進行中 N_2O_5 の固体状態と気体状態の間には常に平衡が成り立っているとする。また、固体の N_2O_5 の体積は無視できるものとする。

問 8 25 °C での反応速度定数 k_{25} を有効数字 3 桁で求めよ。

問 9 【実験 2】の $t = t_2$ では何が起きたと考えられるか、25 文字程度でかけ。

2 以下の文章を読んで、問1～問6に答えよ。

分子は常に熱運動をしており、その平均の速さは周囲の温度に影響される。体積 V [L] の容器内で熱運動をしている理想気体分子が壁に衝突すると、壁を外向きに押す力(圧力 P [Pa])が生じる。気体定数を R 、温度を T [K]、気体の物質量を n [mol] とすると、理想気体のふるまいは次のような状態方程式で表せる。

$$PV = nRT$$

しかし、実際に存在する気体(実在気体)のふるまいは、分子間力や分子自身の体積の影響をうけて状態方程式からずれてしまう。

分子間力としてよく知られているものに (ア) と水素結合がある。極性分子の電荷の偏りにより生じる分子間の静電的引力は、双極子相互作用ともよばれ (ア) に分類される。一方、無極性分子間にはこのような分子間力は生じないように思えるが、液化メタンガスや液体窒素のような商品があることから、無極性分子間にも相互作用があると考えられる。分子内では瞬間ごとに電子の存在位置が変化して、わずかな電荷の偏りと、それに起因する引力が生じる。無数の瞬間の状態を重ねて分子の平均的な状態を考えると、電荷の偏りはなくなるが引力が残る。このような引力を分散力とよび (ア) に分類される。これらの引力のため、分子自身の体積を無視すると、一定圧力下で実在気体が占める体積は、同じ物質量の理想気体と比べて (イ) くなる。

分子自身の体積は、気体分子が熱運動できる空間を減らす効果がある。したがって、分子間力の影響を無視すると、一定圧力下で実在気体が占める体積は、同じ物質量の理想気体と比べて (ウ) くなる。

このような分子間力や分子自身の体積の影響を補正すると、気体の状態方程式は次式のようになる。

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right) (V - nb) = nRT$$

式中の a と b は分子により値が異なる定数である。

問 1 下線部①に関連する以下の文章の中から、誤っているものを3つ選び記号で答えよ。

- (a) 分子の熱運動の平均の速さは、温度が高くなるほど大きくなる。
- (b) 絶対零度ではすべての分子が熱運動をしなくなると予想される。
- (c) 物質が固体になるのは、凝固点以下の温度で分子の熱運動がとまるからである。
- (d) 密室に置いた芳香剤の香りが部屋中にひろがるのは、分子が熱運動をしているからである。
- (e) 非電解質のうち、熱運動の平均の速さが十分に大きく水分子のすき間に入り込めるものが水に溶ける。
- (f) ある温度を超えると化学反応の速度が顕著に増加するのは、分子の熱運動が速くなり、分子同士の衝突頻度が増すからである。
- (g) タンパク質が水溶液中でランダムな運動をするのは、水分子の熱運動に起因する現象である。

問 2 (ア) ~ (ウ) に当てはまる語句の組合せとして最も適当なものを1つ選び記号で答えよ。

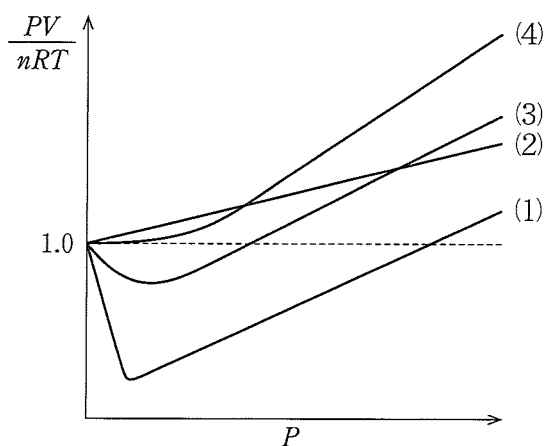
- (a) クーロン力, 大き, 大き (b) ファンデルワールス力, 大き, 大き
- (c) クーロン力, 大き, 小さ (d) ファンデルワールス力, 大き, 小さ
- (e) クーロン力, 小さ, 大き (f) ファンデルワールス力, 小さ, 大き
- (g) クーロン力, 小さ, 小さ (h) ファンデルワールス力, 小さ, 小さ

問 3 下線部②のように考えられる理由を40文字程度でかけ。

問 4 実在気体が理想気体の状態方程式に近いふるまいをするには、温度、圧力の条件をどのようにすればよいか次の中から1つ選び記号で答えよ。また、そのように考えられる理由を60文字程度でかけ。

- (a) 低温・低圧 (b) 低温・高圧 (c) 高温・低圧 (d) 高温・高圧

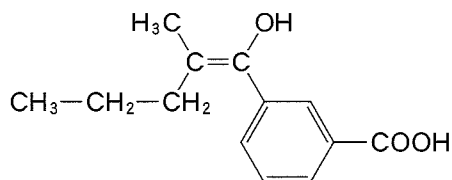
問 5 気体 A(分子量 5, 沸点 $-260\text{ }^{\circ}\text{C}$), 気体 B(分子量 15, 沸点 $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$), 気体 C(分子量 30, 沸点 $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$), 気体 D(分子量 15, 沸点 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) の実在気体があると仮定する。これらの気体 $n[\text{mol}]$ を密閉容器に別々に入れて温度を $T[\text{K}]$ に保ち, 圧力 P を変化させたときの体積 V を測定した。このときの圧力と $\frac{PV}{nRT}$ の関係は下のグラフのようになった。(1)~(4) のグラフは, それぞれどの気体のものと考えられるか A~D の記号で答えよ。ただし, 気体分子を構成する原子の数や, 分子のかたちは同じであると仮定する。



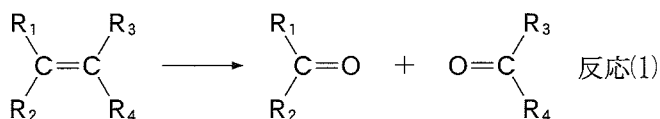
問 6 実在気体のふるまいに関する以下の文章の中から正しいものをすべて選び記号で答えよ。

- (a) 体積を小さくすると, 分子間力や分子自身の体積の影響が小さくなる。
- (b) 物質量を増やすと, 分子自身の体積の影響は大きくなるが, 分子間力の影響は小さくなる。
- (c) 圧力を下げていくと, 分子自身の体積よりも, 分子間力の影響が大きく現れるようになる。
- (d) 水素と窒素を比較すると, a と b の値はいずれも水素の方が大きい。
- (e) 同じ分子量の極性分子と無極性分子を比較すると, a の値は極性分子の方が大きい。
- (f) a の値が大きい分子は, b の値が小さい。

3 (I), (II)の各問に答えよ。構造式は以下の例にならってかけ。



(I) 以下の文章を読んで、問1～問5に答えよ。



アルケンを、酸性条件下に過マンガン酸カリウムにより酸化すると、反応(1)のように二重結合が開裂する。この式では $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は任意の炭化水素基を示す。反応産物であるカルボニル化合物中、2つのRのうちの1つが水素原子Hの場合には生じたアルデヒドはさらにカルボン酸にまで酸化され、またRが2つともHの場合には H_2O と CO_2 にまで酸化される。この反応は構造解析などに利用できる。

分子式 C_5H_{10} で表される4種類の炭化水素A, B, C, Dに対して以下の実験を行った。

【実験1】 それぞれ1 molを取り白金触媒存在下に水素分子と反応させたところ、A, B, Cは水素分子1 molを消費した。このときAとCの生成物は同一であった。その一方Bの生成物はこれらとは異なっていた。Dは水素と反応しなかった。

【実験2】 A, B, Cは希硫酸存在下の反応によりアルコールをそれぞれ2種類ずつ生成した。このうちBから生じたアルコールはどちらもヨードホルム反応に陰性であった。Dはアルコールを生成しなかった。

【実験 3】 酸性条件下に過マンガン酸カリウムを用いて酸化したところ、A、Bからは1種類の有機化合物が、Cからは2種類の有機化合物が生成した。Dは酸化されなかった。^③

【実験 4】 化合物 D は化学的に極めて安定であり通常の条件では化学反応は観察されなかった。^④そこで特殊な装置を用いて白金触媒存在下、高温高压条件下で水素分子と反応させたところ、ある単一の化合物が生成した。これは【実験 1】においてA、Cから生成した化合物と同一であった。

問 1 下線部①について、この同一の化合物は何か、構造式でかけ。

問 2 下線部②について、過マンガン酸カリウムによる酸化を受けないアルコールを生成するような化合物はA~Dのうちのどれか、記号で答えよ。また、その酸化を受けないアルコールを構造式でかけ。

問 3 下線部③について、2種類の化合物を構造式でかけ。

問 4 【実験 3】により酸化されない炭化水素 C_5H_{10} は化合物 D 以外にも何種類か存在する。これらの化合物は【実験 4】では化合物 D の反応に用いた条件よりもずっと低温低圧で水素と反応し、一方、化合物 D は下線部④に示すように、より困難な操作を経なければ水素と反応しない。これらの化合物が化合物 D よりも容易に水素と反応する理由をかけ。

問 5 A~D の化合物は何か、構造式でかけ。シス・トランス異性体が存在する場合には両方をかけ。

(II) 以下の文章を読んで、問1～問4に答えよ。

ホルムアルデヒドを酸化するとギ酸が得られ、これをさらに酸化すると二酸化炭素が発生する。また、ホルムアルデヒド水溶液をアンモニア性硝酸銀水溶液に加えて穏やかに加熱すると、単体の銀が析出する。

質量パーセント濃度で37%のホルムアルデヒド水溶液は と呼ばれ、希釈して生物標本作製のための防腐、固定処理に用いられる。このとき、生体組織内のタンパク質はホルムアルデヒドによりメチレン(-CH₂-)架橋され、生物活性が失われる。ホルムアルデヒドによるこのような架橋反応はプラスチックの合成にも利用されており、尿素と重合した尿素樹脂、フェノールと重合したフェノール樹脂などが知られている。これらの重合は、2種類の反応が繰り返されることによって進行しており、 と呼ばれている。また、これらの樹脂は、熱 樹脂と呼ばれている。

問1 ~ に当てはまる語句をかけ。

問2 下線部①の反応を何というかかけ。また、30.0gのホルムアルデヒドを用いたとき、計算上最大何gの銀を析出させることができるかを有効数字3桁で求めよ。なお、ホルミル基をもつ化合物が還元剤としてはたらくとき、ホルミル基1個につき2電子が放出される。

問3 下線部②に関連して、尿素120.0gとホルムアルデヒド45.0gから合成される尿素樹脂の乾燥質量は何gかを整数値で求めよ。ただし、ホルムアルデヒドはすべて反応してメチレン架橋するものとする。

問4 下線部③のフェノール樹脂では、フェノールのどの部位でメチレン架橋されているか、右図の(a)~(f)からすべて選び記号で答えよ。

