

(2015年度)

1 化 学 問 題 (90分)

(この問題冊子は20ページ、6問である。)

受験についての注意

1. 監督の指示があるまで、問題冊子を開いてはならない。
2. 試験開始前に、監督から指示があったら、解答用紙の右上の番号が自分の受験番号と一致することを確認し、所定の欄に氏名を記入すること。次に、解答用紙の右側のミシン目にそって、きれいに折り曲げてから、受験番号と氏名が書かれた切片を切り離し、机上に置くこと。
3. 監督から試験開始の指示があったら、この問題冊子が、上に記したページ数どおりそろっていることを確かめること。
4. 筆記具は、HかFかHBの黒鉛筆またはシャープペンシルに限る。万年筆・ボールペンなどを使用してはならない。時計に組み込まれたアラーム機能、計算機能、辞書機能などを使用してはならない。
5. 解答は、解答用紙の各問の選択肢の中から正解と思うものを選んで、そのマーク欄をぬりつぶすこと。その他の部分には何も書いてはならない。
6. マークをするとき、マーク欄からはみ出したり、白い部分を残したり、文字や番号、○や×をつけてはならない。
7. 訂正する場合は、消しゴムでていねいに消すこと。消しきずはきれいに取り除くこと。
8. 解答用紙を折り曲げたり、破ったりしてはならない。
9. 試験時間中に退場してはならない。
10. 解答用紙を持ち帰ってはならない。
11. 問題冊子、計算用紙は必ず持ち帰ること。

解 答 上 の 注 意

- (1) 数値による解答は、各間に指示されたように記述せよ。

答えが0(ゼロ)の場合、特に間に指示がないときはa欄をマークせよ。

有効数字2桁で解答する場合、位取りは、次のように小数点の位置を決め、記入例のようにマークせよ。

$$0.30 \rightarrow 3.0 \times 10^{-1}$$

$$1.24 \rightarrow 1.2 \times 10^0$$

$$17.5 \rightarrow 1.8 \times 10^{+1}$$

記入例: 3.0×10^{-1}

a	1 の 衡	0.1 の 衡	指 数
⊕ ⊖ ● ○ ① ② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦ ⑧ ⑨	● ○ ① ② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦ ⑧ ⑨	⊕ ○ ○ ① ② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦ ⑧ ⑨	

指数が0(ゼロ)の場合は正負の符号にはマークせず、0(ゼロ)のみマークせよ。

指 数
⊕ ○ ○ ① ② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦ ⑧ ⑨

- (2) 計算を行う場合、必要ならば次の値を用いよ。

原子量 H: 1.00 C: 12.0 O: 16.0 S: 32.0 Cl: 35.0

Cu: 64.0 Zn: 65.0 Ag: 108

気体定数: $8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$

アボガドロ定数: $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$

1 atm = $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$

0 K(絶対零度) = -273 °C

- (3) pH は水素イオン指数である。

- (4) 単位として使われている L はリットルを、mL はミリリットルを表す。

1

次の文章を読み、問1～問7に答えよ。

分子からなる物質は、固体、液体、気体の3つの状態をとる。いずれの状態をとるかは、その物質の構成分子の間に働く比較的弱い力である [A] と、構成分子の不規則な運動である熱運動の2つの作用に依存する。[A] には、極性の有無によらず、すべての分子どうしの間に働く弱い引力の [B] と、それとは別に [B] より強い [C] がある。[C] は、水や [ア] などといった特定の分子の間に働く力である。

分子の間の相互作用は、温度と圧力に強く依存し、結果として物質の状態にもそれらの影響が強く現れる。低温では、各分子は [A] によって束縛され、一定の位置に固定されている。この状態が固体である。固体状態から圧力一定で温度を上げていくと、分子の熱運動は激しくなり、[A] を上回り、物質の状態変化が起こる。すなわち、流動性の液体になる。さらに、液体状態の物質を加熱すると、[A] ⁽ⁱ⁾ に打ち勝って空間に飛び出す。この状態が気体である。
⁽ⁱⁱ⁾ また、圧力条件に応じて、温度上昇により固体が液体になることなく、直接気体へ変化する場合もある。

それぞれの温度や圧力で、どの状態が最も安定であるかをまとめた図を「状態図」と呼ぶ。代表例として、水の状態図を図1に示す。図中の太線は状態間の平衡を示し、それらを隔てて [I]、[II]、[III] のそれぞれの状態が存在する。このような図を参照することで、ある温度や圧力で、どの状態が安定か、あるいは温度や圧力の増減に伴い、どのように状態が変化するかを知ることができる。

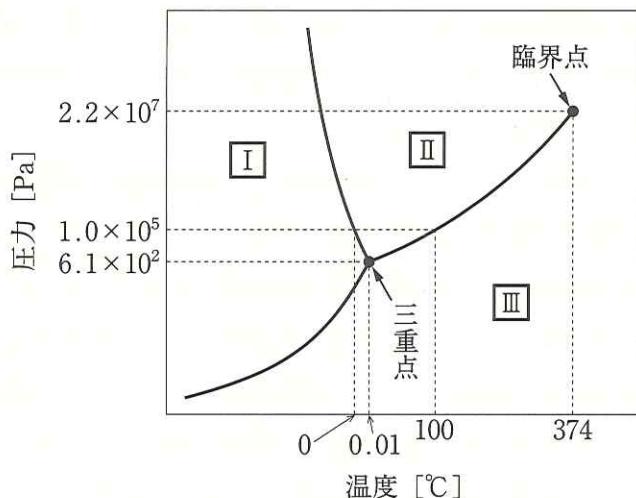


図1 水の状態図(模式図)

問1 A ~ C にあてはまる語句を a) ~ g) からそれぞれ1つ選べ。該当する選択肢がない場合は、z欄をマークせよ。

- a) 化学変化
- b) 起電力
- c) 共有結合
- d) 水素結合
- e) 電子親和力
- f) ファンデルワールス力
- g) 分子間力

問2 ア にあてはまる化合物を a) ~ g) からすべて選べ。該当する選択肢がない場合は、z欄をマークせよ。

- a) アンモニア
- b) エチレン
- c) 塩化水素
- d) 水素
- e) フッ化水素
- f) メタン
- g) 硫化水素

問3 分子の運動に関する正しい記述を a) ~ e) からすべて選べ。ただし、圧力を常圧(1.0×10^5 Pa), 分子の総数を一定とする。該当する選択肢がない場合は, z 欄をマークせよ。

- a) 一定温度において、一定体積を占める気体分子の運動エネルギーの総和は、粒子の種類によらず一定である。
- b) ある温度における気体1分子の運動エネルギーは、すべての分子で等しく、そのエネルギーは気体温度の高低によって変化する。
- c) 液体分子の運動エネルギーは温度とともに上昇し、沸点を越えた時点から、その液体分子が液体表面より外部へ飛び出し始める。
- d) 一定物質量の気体分子が運動エネルギーを得ると、その密度は減少する。
- e) 固体分子の運動エネルギーはゼロであるが、温度上昇により外部から融解熱に相当するエネルギーを得ることで固体分子が運動を開始し、液体状態へ変化する。

問4 下線部(i)および(ii)の物理変化をそれぞれ何というか。あてはまるものを

- a) ~ h) からそれぞれ1つ選べ。該当する選択肢がない場合は, z 欄をマークせよ。

- a) 吸着 b) 凝固 c) 凝縮 d) 昇華
- e) 蒸発 f) 燃焼 g) 融解 h) 溶解

問5 図1における **I**, **II**, **III** は、それぞれいずれの状態であるか。

あてはまるものを a) ~ c) からそれぞれ1つ選べ。

- a) 気体 b) 液体 c) 固体

問6 図1で示した水の状態図において、1)～5) のそれぞれの記述にあてはまる水の状態を次のa)～c) からすべて選べ。

a) 気体 b) 液体 c) 固体

- 1) 100°C , $1.0 \times 10^2 \text{ Pa}$ の条件下で、最も安定である。
- 2) 0°C , $1.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ の条件下で、最も安定である。
- 3) ある圧力で温度を下げると、別の状態へ変化する。
- 4) ある温度で圧力を上げると、別の状態へ変化する。
- 5) 三重点(0.01°C , $6.1 \times 10^2 \text{ Pa}$)からその圧力一定で、温度を下げた領域に存在する。

問7 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ において、温度 0°C の氷 33.3 g に対して、 24.0 kJ のエネルギーを加えることでその状態を変化させた。状態変化後の温度は何 $^{\circ}\text{C}$ か。有効数字2桁で答えよ。なお、解答には、以下の数値を用いよ。 0°C での氷の融解熱: 6.00 kJ/mol , 100°C での蒸発熱: 40.7 kJ/mol , $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ での水の比熱(比熱容量): $4.20 \text{ J/(g} \cdot \text{K)}$, $100 \sim 120^{\circ}\text{C}$ での水蒸気の比熱: $2.07 \text{ J/(g} \cdot \text{K)}$

2

次の文章を読み、問8～問14に答えよ。なお、気体は、すべて理想気体とする。

古いコピー機を長時間使用したところ、不快な臭気を感じた。その原因是、コピー機から発生したオゾンであった。オゾンは酸素の A であり、酸素への B の照射や空気中での放電で生じる。また、大気上空で太陽からの B を酸素が吸収することでオゾンが生成し、オゾン層を形成する。オゾンは強い C 力を持つので、上下水道の浄化などに利用されている。

次に、オゾンに関する実験1および実験2を行った。

実験1：標準状態(0℃, 1.0×10^5 Pa)で1.00 Lの酸素に放電を行い、酸素とオゾンの混合気体を得た。この混合気体を、十分な量の硫酸で酸性にしたヨウ化カリウム水溶液に通したところ、褐色の溶液が生成した。なお、反応後の溶液中には固体物質は存在していなかった。また、水溶液に通した後の気体には、オゾンは含まれていなかった。さらに、デンプン溶液を指示薬として、この溶液を、ある濃度のチオ硫酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液で滴定したところ、25.0 mLを要した。ただし、 I_2 は水に難溶であるが、水溶性ヨウ化物の水溶液には溶けて褐色を呈する。また、チオ硫酸イオンのイオン式は、次のように表される。



実験2：実験1で用いたチオ硫酸ナトリウム水溶液の濃度を決定するために、 2.00×10^{-2} mol/Lの二クロム酸カリウム標準溶液25.0 mLに少量の硫酸と過剰のヨウ化カリウムを加えた溶液を調製し、デンプン溶液を指示薬として、そのチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定したところ、25.0 mLを要した。

問8 A ~ C にあてはまる語句を a) ~ g) からそれぞれ1つ

選べ。該当する選択肢がない場合は、z欄をマークせよ。

- a) 可視光 b) 還元 c) 酸化 d) 紫外線 e) 赤外線
f) 同位体 g) 同素体

問9 下線部(i)の反応について、酸化された元素 D , および還元された元素 E を a) ~ d) からそれぞれ1つ選べ。

- a) H b) O c) K d) I

問10 問9で答えた元素 D および元素 E の酸化数の変化を示すものを a) ~ p) からそれぞれ1つ選べ。

- a) $-2 \rightarrow -2$ b) $-2 \rightarrow -1$ c) $-2 \rightarrow 0$ d) $-2 \rightarrow +1$
e) $-1 \rightarrow -2$ f) $-1 \rightarrow -1$ g) $-1 \rightarrow 0$ h) $-1 \rightarrow +1$
i) $0 \rightarrow -2$ j) $0 \rightarrow -1$ k) $0 \rightarrow 0$ l) $0 \rightarrow +1$
m) $+1 \rightarrow -2$ n) $+1 \rightarrow -1$ o) $+1 \rightarrow 0$ p) $+1 \rightarrow +1$

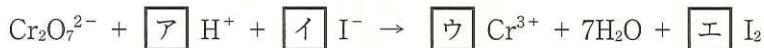
問11 下線部(ii)の反応について、酸化剤となるもの F , および還元剤となるもの G を a) ~ d) からそれぞれ1つ選べ。

- a) I_2 b) $Na_2S_2O_3$ c) $Na_2S_4O_6$ d) NaI

問12 実験2における二クロム酸カリウムとヨウ化カリウムのイオン反応は、次

の式で示される。係数 ア ~ エ を a) ~ t) からそれぞれ1つ選べ。

同じ選択肢を何度も用いてよい。



- a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 5 f) 6 g) 7
h) 8 i) 9 j) 10 k) 11 l) 12 m) 13 n) 14
o) 15 p) 16 q) 17 r) 18 s) 19 t) 20

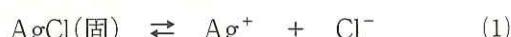
問13 チオ硫酸ナトリウム水溶液のモル濃度は何 mol/L か。有効数字 2 桁で答えよ。

問14 実験1において、放電により、最初の 1.00 L の酸素の何% (体積) がオゾンに変化したことになるか。有効数字 2 桁で答えよ。

3

次の文章を読み、問15～問18に答えよ。

塩化銀 AgCl は、わずかに水に溶解する難溶性の塩である。固体の AgCl を水に加えてよくかき混ぜると、ごく一部が溶解して飽和水溶液になる。この飽和水溶液中では、式(1)に示した溶解平衡が成り立っている。



このとき、水溶液中の銀イオンのモル濃度 $[\text{Ag}^+]$ と塩化物イオンのモル濃度 $[\text{Cl}^-]$ の積は、温度が変わらなければ、常に一定に保たれる。この値を塩化銀の溶解度積といい、式(2)のように K_{sp} で表される。

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad (2)$$

硫化銅(II) CuS や硫化亜鉛 ZnS も、表1に示すように難溶性の塩である。飽和水溶液中では、それぞれ式(3)と(4)に示した溶解平衡が成り立っている。

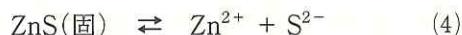
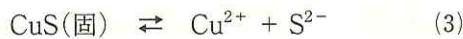


表1 難溶性塩の溶解度積(25 °C)

難溶性塩	溶解度積 [mol^2/L^2]
臭化銀 AgBr	5.2×10^{-13}
ヨウ化銀 AgI	2.1×10^{-14}
硫化銅(II) CuS	6.5×10^{-30}
硫化亜鉛 ZnS	2.2×10^{-18}

硫化水素 H_2S は水に溶けて式(5)のような電離平衡にあるので、その水溶液の pH を調整することにより、 S^{2-} の濃度を変えることができる。この S^{2-} の濃度変化を利用して、溶解度積の違いから金属イオンを硫化物の沈殿として分離することができる。



問 15 25 °C で塩化銀の水に対する溶解度を測定したところ、 $2.002 \times 10^{-3} \text{ g/L}$ という結果が得られた。塩化銀の溶解度積はいくらか。有効数字 2 桁で答えよ。

問 16 25 °C で濃度 $1.00 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ の希塩酸 1.00 L に対して、塩化銀は最大何 mol 溶けるか。有効数字 2 桁で答えよ。ただし、水溶液の体積の変化はないものとする。

問 17 表 1 の数値を参照して、25 °C での塩化銀に関する正しい記述を a) ~ e) からすべて選べ。該当する選択肢がない場合は、z 欄をマークせよ。

- a) 塩化銀は、水よりも塩化ナトリウム水溶液によく溶ける。
- b) 塩化銀は、水よりもアンモニア水によく溶ける。
- c) 塩化銀の飽和水溶液に塩化水素ガスを吹きこむと、沈殿が析出する。
- d) 塩化銀は、臭化銀よりアンモニア水への溶解度が小さい。
- e) 塩化銀は、ヨウ化銀より水への溶解度が小さい。

問18 銅(II)イオンと亜鉛(II)イオンの濃度がともに 1.00×10^{-1} mol/L である pH 1.00 の水溶液 1.00 L を調製した。25 ℃ で、この水溶液中に硫化水素を、その濃度が 1.00×10^{-1} mol/L になるまで通じた。このとき生じる沈殿物は何 g か。有効数字 2 桁で答えよ。なお、式(5)の電離定数 K_a を 1.00×10^{-19} mol²/L² とし、硫化水素を通じた前後で水溶液の体積および pH の変化はないものとする。

4 次の文章を読み、問19～問21について、それぞれ有効数字2桁で答えよ。なお、気体は、すべて理想気体とする。

27 °C, 1.0×10^5 Pa に保った条件下で、1.00 mol/L の過酸化水素水 10.0 mL へ少量の酸化マンガン(IV)の粉末を加え、過酸化水素の分解反応を開始した。その分解反応により発生した酸素を、水上置換でメスシリンダー内に捕集した。30秒後および60秒後にメスシリンダー内の気体の体積を測定すると、それぞれ 5.00 mL および 10.0 mL であった。ただし、発生した酸素は水に溶けないものとする。

問19 反応開始から30秒後までに発生した酸素の物質量は何 mol か。ただし、メスシリンダー内には水蒸気も含まれており、27 °C, 1.0×10^5 Pa における水蒸気圧は、 3.70×10^3 Pa とする。

問20 反応開始から30秒後における過酸化水素の濃度は何 mol/L か。

問21 反応開始30秒後から60秒までの間における過酸化水素の平均分解速度は何 mol/(L・s) か。

5 次の文章を読み、問22～問26に答えよ。

炭素、水素、酸素の3つの元素からなる芳香族化合物 A がある。この A は、分子量が150以下であり、ベンゼンの2つの水素原子を別の基で置換した化合物である。また、その置換基のうちの1つは、炭素-酸素二重結合(C=O)を含んでいる。 A の構造を決めるために、実験1から実験4を順次行った。

実験1：27.2 mgの化合物 A を完全に燃焼させたところ、二酸化炭素 70.4 mgと水 14.4 mgが生成した。

実験2：ナトリウムと反応しない有機溶媒に化合物 A を溶かし、そこへナトリウムを加えたところ、速やかな水素の発生は見られなかった。

実験3：化合物 A に希塩酸を加えて加熱したところ、弱酸性の化合物 B が生成した。

実験4：化合物 B に塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えたところ、青色に呈色した。

実験1から実験4では、化合物 A の構造を決めるることはできなかつた。そこで、 B をある1つの化合物 B1 であると推定し、その推定化合物 B1 を合成して、融点などの性質を B と比較することにより、 A の構造を確定することを考えた。そこで、炭素と水素の2つの元素からなる、ベンゼンの一置換体である化合物 C を原料として実験5を行った。

実験5： C を濃硫酸と反応させ、ベンゼン環の炭素-水素単結合(C-H)の1つを ア 化した。続いて、水酸化ナトリウムと融解した後、酸で処理したところ化合物 B1 を得た。このとき同時に、 B1 の構造異性体である B2 も生成した。 B1 、 B2 ともに塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えたところ、青色に呈色した。

他の分析から、B1 と B2 はどちらも B の構造異性体であることがわかった。また、C のベンゼン環の ア 化反応における置換されやすい位置は、C と混酸(濃硫酸と濃硝酸の混合物)との反応における置換位置と同じであることが知られている。

以上のことから、A の構造を決めることができた。

問 22 実験 1 の結果から、化合物 A の分子式 $C_xH_yO_z$ の x , y , z をそれぞれ 2 衡までの整数で答えよ。ただし、答えが 1 衡の整数の場合、10 の桁は 0 (ゼロ) の欄をマークせよ。また、答えが 0 (ゼロ) の場合には、10 の桁、1 の桁とも 0 (ゼロ) の欄をマークせよ。

問 23 化合物 A の 2 つの置換基と同じ位置に、水素原子以外の 2 つの置換基を持つ A の構造異性体のうち、その置換基の 1 つが炭素-酸素二重結合($C=O$)を含む構造異性体は、A を含めて何種類あるか。

- a) ~ j) から 1 つ選べ。
a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 5 f) 6 g) 7
h) 8 i) 9 j) 10 以上

問 24 ア にあてはまる語句を次の a) ~ e) から 1 つ選べ。

- a) アセチル b) アルキル c) スルホン d) ニトロ
e) ハロゲン

問 25 化合物 B の分子式 $C_xH_yO_z$ の x , y , z をそれぞれ 2 衡までの整数で答えよ。ただし、答えが 1 衡の整数の場合、10 の桁は 0 (ゼロ) の欄をマークせよ。また、答えが 0 (ゼロ) の場合には、10 の桁、1 の桁とも 0 (ゼロ) の欄をマークせよ。

問 26 次の a) ~ e) の文章のうち、内容の正しいものをすべて選べ。該当する選択肢がない場合は、*z* 欄をマークせよ。

- a) 化合物 A は *p*-二置換体である。
- b) 触媒を用いて化合物 B を空気酸化すると、サリチル酸が生成する。
- c) 化合物 B に少量の濃硫酸を加え、メタノール中で熱すると、メチルエステルが生成する。
- d) 化合物 B に無水酢酸を加え加熱すると、酢酸エsterが生成する。
- e) 過マンガン酸カリウム水溶液を用いて化合物 C を酸化すると、安息香酸カリウムが生成する。

6 次の文章を読み、問27～問32に答えよ。

アミノ酸は、分子内にアミノ基とカルボキシ基をもつ化合物の総称である。これら2つの官能基が同一の炭素に結合しているアミノ酸を、 α -アミノ酸という。ア以外の生体内の主要な α -アミノ酸は不斉炭素原子をもつため、イが存在する。また、アミノ酸は両性電解質であり、アミノ酸の水溶液を電気泳動させると、pHが小さい水溶液中ではウ極側へ、pHが大きい水溶液中ではエ極側へ移動する。それぞれのアミノ酸でどちらの極にも移動しないpHの状態があり、そのpHを等電点という。

アミノ基とカルボキシ基との間でオ反応が起きて生成する結合を一般にカ結合といい、特にアミノ酸どうしの結合をペプチド結合という。多数のアミノ酸がオ反応により結合した分子をキという。このキは、タンパク質の基本構造である。

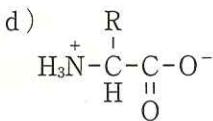
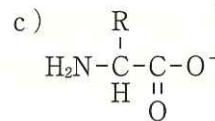
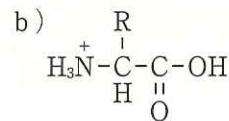
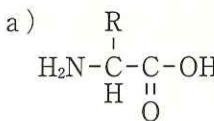
問27 ア～キにあてはまる語句をa)～q)からそれぞれ1つ選べ。該当する選択肢がない場合は、z欄をマークせよ。

- | | | |
|-----------|----------|----------|
| a) アミド | b) アラニン | c) 隅 |
| d) エステル | e) 可逆 | f) 幾何異性体 |
| g) グリコシド | h) グリシン | i) 光学異性体 |
| j) 構造異性体 | k) 酸化還元 | l) 縮合 |
| m) 水素 | n) セルロース | o) セリン |
| p) ポリペプチド | q) 陽 | |

問28 カ結合をもつ化合物をa)～e)からすべて選べ。該当する選択肢がない場合は、z欄をマークせよ。

- | | |
|------------------|-------------|
| a) ポリエチレンテレフタラート | b) アセトアルデヒド |
| c) ナイロン66 | d) アセトアニリド |
| e) アセチルサリチル酸 | |

問 29 α -アミノ酸を水に溶かし、その溶液の pH を 12 に調整したとき、主に存在する化学種を a) ~ d) から 1 つ選べ。



問 30 グルタミン酸とセリンの混合物から生成するジペプチドは全部で何種類あるか。a) ~ j) から 1 つ選べ。ただし、光学異性体を考える必要はない。なお、グルタミン酸の側鎖にカルボキシ基があることに注意せよ。

- a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 5 f) 6 g) 7
 h) 8 i) 9 j) 10 以上

問 31 あるトリペプチドを加水分解して分離したところ、3 種類のアミノ酸

A, B, C を得た。A, B, C を特定するために、次の実験 1 と実験 2 を行った。

実験 1：それぞれの水溶液に濃硝酸を加えて加熱し、冷却後、アンモニアを加えて塩基性にしたところ、A の水溶液のみ橙黄色になった。

実験 2：それぞれの水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱した後、酢酸鉛(II)水溶液を加えたところ、B の水溶液のみ黒色沈殿を生じた。

A, B, C は何か。a) ~ c) からそれぞれ 1 つ選べ。

- a) アラニン b) システイン c) フェニルアラニン

問 32 タンパク質 40 g を水に溶かして 1.00 L の水溶液をつくった。この水溶液の浸透圧を 37 °C で測定したところ、 1.66×10^3 Pa であった。このタンパク質の分子量はいくらか。有効数字 2 桁で答えよ。この際、ファンントホップの式 $\Pi V = nRT$ を用いよ。(浸透圧 Π [Pa], 体積 V [L], 物質量 n [mol], 気体定数 R [Pa·L/(K·mol)], 絶対温度 T [K])