

(2019年度)

## 2 化学問題 (60分)

(この問題冊子は13ページ, 4問である。)

### 受験についての注意

1. 試験監督者の指示があるまで, 問題冊子を開いてはならない。
2. 試験開始前に, 試験監督者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. 試験監督者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, 辞書機能を使用してはならない。また, スマートウォッチなどのウェアラブル端末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。
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×をつけたりしてはならない。また, マーク箇所以外の部分には何も書いてはならない。
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. 試験監督者の許可なく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、各問に指示されたように記述せよ。  
 答えが0(ゼロ)の場合、特に問中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： $3.0 \times 10^{-1}$

1 の 桁										0.1 の 桁										指 数										
Ⓐ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Ⓐ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	+	0	-	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											
+	0	-	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    N : 14.0    O : 16.0    Na : 23.0  
           Al : 27.0    S : 32.0    Cl : 35.0    K : 39.0    Fe : 56.0  
           Br : 80.0    Sr : 88.0    Ag : 108    I : 127    Ba : 137  
           Pt : 195

アボガドロ定数： $6.02 \times 10^{23}/\text{mol}$

0 K(絶対零度) =  $-273 \text{ } ^\circ\text{C}$

気体定数： $8.31 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$

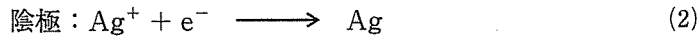
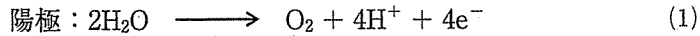
ファラデー定数： $9.65 \times 10^4 \text{ C}/\text{mol}$

- (3)  $0 \text{ } ^\circ\text{C}$ 、 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ における気体1 molの体積は、22.4 Lとする。  
 (4) 気体は、すべて理想気体とする。

1 次の文章を読み、問1～問5に答えよ。

電気分解および物質の状態変化に関する次の実験Ⅰ～Ⅲを行った。

実験Ⅰ 白金を電極とした電解槽に  $2.00 \times 10^{-1}$  mol/L 硝酸銀水溶液を 2.00 L 入れ、常に一定の電流 2.00 A を流して電気分解を行った。このとき、陽極では式(1)、陰極では式(2)の反応がそれぞれ起こる。



電気分解は、陽極から発生する酸素  $\text{O}_2$  が  $2.00 \times 10^{-2}$  mol 発生するまで続けた。

実験Ⅱ 排気して内部の空気を除去した容積 0.831 L の容器に、実験Ⅰで発生した酸素  $\text{O}_2$  をすべて入れ、さらに水素  $\text{H}_2$   $2.00 \times 10^{-2}$  mol を加えて密閉した。この混合気体に点火して水素  $\text{H}_2$  を完全燃焼させた後、 $97^\circ\text{C}$  に保った。

実験Ⅲ 実験Ⅱに続いて、ゆっくりと時間をかけて  $77^\circ\text{C}$  まで温度を下げた。

ただし、容器内の液体の体積は無視することができ、水素  $\text{H}_2$ 、酸素  $\text{O}_2$  は液体の水に溶けないものとする。水の蒸気圧曲線は図1のとおりとする。

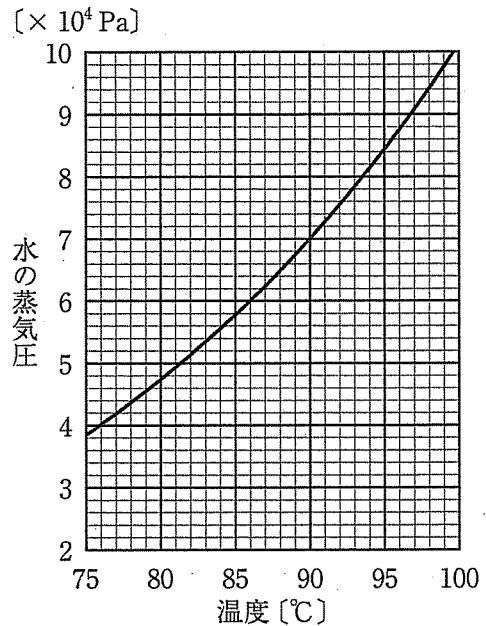


図1 水の蒸気圧曲線

- 問 1 実験Ⅰの電気分解を行った時間は何秒か。有効数字 2 桁で答えよ。
- 問 2 実験Ⅰの電気分解で陰極に析出した固体の質量は何 g か。有効数字 2 桁で答えよ。
- 問 3 実験Ⅱの後の密閉容器内の気体の全圧は何 Pa か。有効数字 2 桁で答えよ。
- 問 4 実験Ⅲの後の密閉容器内の気体の全圧は何 Pa か。有効数字 2 桁で答えよ。
- 問 5 実験Ⅲにおいて、水の液滴が生じ始める温度は何℃か。もっとも近い値を次の a) ~ j) から 1 つ選べ。
- a) 77℃    b) 79℃    c) 81℃    d) 83℃    e) 85℃  
f) 87℃    g) 89℃    h) 91℃    i) 93℃    j) 95℃

2 次の文章を読み、問6～問10に答えよ。

「結晶」は、原子やイオンなどの粒子が規則正しく配列して形成された固体であり、それらを構成する粒子間の化学結合に基づいて「金属結晶」、「イオン結晶」などに分類される。

金属結晶について

金属結晶の一例として、「面心立方格子」の模式図を図1に示す。この単位格子では、立方体の各頂点と各面の中心に原子が位置している。

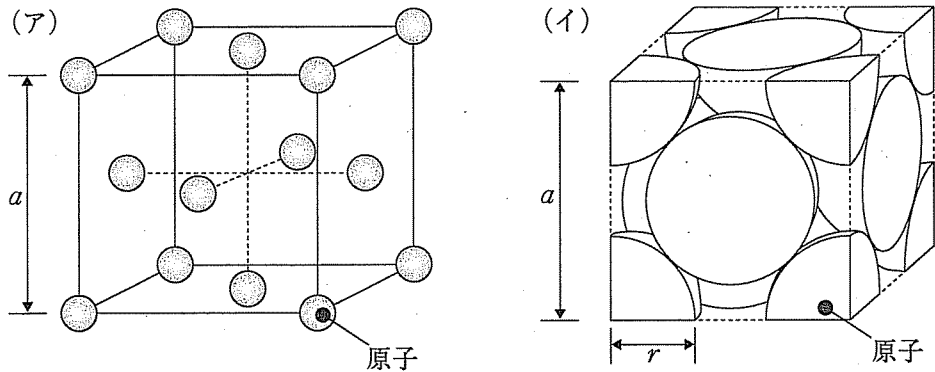


図1 面心立方格子

図1(イ)からわかるように、結晶をつくる原子の半径  $r$  は、単位格子の一辺の長さ  $a$  を用いて式(1)のように表される。

$$r = \frac{\sqrt{\boxed{A}}}{4} a \tag{1}$$

また、単位格子の体積に対する含有原子の体積の割合を充填率  $F$  といい、式(2)のように表される。

$$F = \frac{\text{単位格子に含まれる原子の体積}}{\text{単位格子の体積}} = \frac{\boxed{B} \pi r^3}{3a^3} \tag{2}$$

式(2)に式(1)を代入して、 $r$ を消去すると式(3)が得られる。

$$F = \frac{\sqrt{\frac{A}{D}}}{\pi} \quad (3)$$

### イオン結晶について

イオン結晶の一例として、「塩化ナトリウム NaCl 型」の単位格子の模式図を図 2 に示す。この単位格子では  $M^{m+}$  と  $X^{n-}$  とが隣接している。

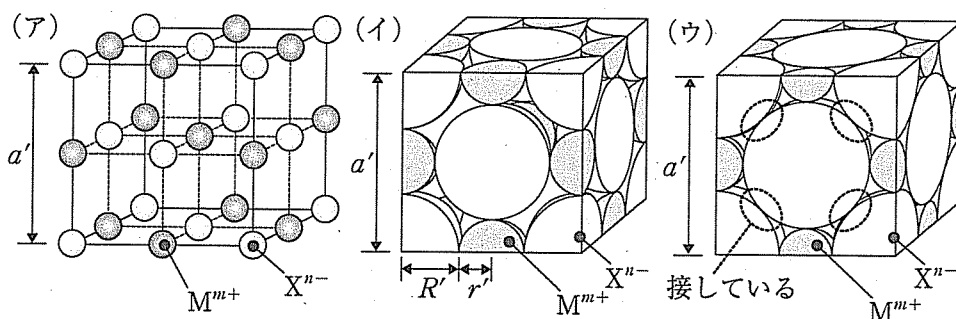


図 2 塩化ナトリウム NaCl 型の単位格子

図 2(イ), (ウ)からわかるように、単位格子の一辺の長さ  $a'$  は、結晶をつくる  $M^{m+}$  と  $X^{n-}$  のそれぞれの半径  $r'$ ,  $R'$  を用いて式(4)のように表される。

$$a' = 2r' + 2R' \quad (4)$$

いま、図 2(ウ)のように、 $M^{m+}$  と  $X^{n-}$  とが隣接しているだけでなく、 $X^{n-}$  同士も隣接している単位格子を考える。 $X^{n-}$  同士が隣接していることから、 $a'$  は  $R'$  だけを用いて式(5)のように表される。

$$a' = \frac{E}{\sqrt{2}} R' \quad (5)$$

式(4)と(5)から、 $M^{m+}$  と  $X^{n-}$  の半径比  $r'/R'$  は式(6)のように求められる。

$$\frac{r'}{R'} = \frac{F}{\sqrt{G}} - H \quad (6)$$

$r'/R'$  が式(6)から求まる値よりも小さい場合は、 $M^{m+}$  と  $X^{n-}$  とが隣接しないため、塩化ナトリウム NaCl 型の単位格子をつくることができない。

問6  ~  にあてはまる数値を2桁の正の整数で答えよ。ただし、答えが1桁の場合、10の桁は0(ゼロ)の欄をマークせよ。100以上の場合は、z欄をマークせよ。

問7 ある面心立方格子の金属結晶の密度が $d$ であった。この金属の原子量は、単位格子の一辺の長さ $a$ 、アボガドロ定数 $N_A$ および $d$ を用いて、どのように表すことができるか。次のa)~p)から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)  $\frac{a^3 d}{2N_A}$     b)  $\frac{a^3 d}{4N_A}$     c)  $\frac{a^3 d}{6N_A}$     d)  $\frac{a^3 d}{12N_A}$   
 e)  $\frac{a^3 d N_A}{2}$     f)  $\frac{a^3 d N_A}{4}$     g)  $\frac{a^3 d N_A}{6}$     h)  $\frac{a^3 d N_A}{12}$   
 i)  $\frac{2d}{a^3 N_A}$     j)  $\frac{4d}{a^3 N_A}$     k)  $\frac{6d}{a^3 N_A}$     l)  $\frac{12d}{a^3 N_A}$   
 m)  $\frac{2N_A}{a^3 d}$     n)  $\frac{4N_A}{a^3 d}$     o)  $\frac{6N_A}{a^3 d}$     p)  $\frac{12N_A}{a^3 d}$

問8 アルミニウムとストロンチウムは面心立方格子の結晶であり、これらを構成する原子の半径はそれぞれ $1.44 \times 10^{-8}$  cmと $2.16 \times 10^{-8}$  cmである。アルミニウムの密度 $d_{Al}$ とストロンチウムの密度 $d_{Sr}$ の比 $d_{Al}/d_{Sr}$ はいくつか。有効数字2桁で答えよ。

問9 イオン結晶について、 ~  にあてはまる数値を1桁の正の整数で答えよ。10以上の場合は、z欄をマークせよ。



問10 塩化ナトリウム NaCl 型の単位格子をもつ結晶の単位格子の一辺の長さを表1に示す。式(4)と表1の数値より、予測されるヨウ化ナトリウム NaI の単位格子の一辺の長さは何 cm か。有効数字3桁で答えよ。

表1 塩化ナトリウム NaCl 型の単位格子の一辺の長さ

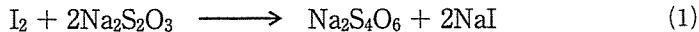
化合物	一辺の長さ [cm]
臭化カリウム KBr	$6.68 \times 10^{-8}$
臭化ナトリウム NaBr	$5.96 \times 10^{-8}$
ヨウ化カリウム KI	$7.16 \times 10^{-8}$

3 次の文章を読み、問 11～問 15 に答えよ。

火山ガスには硫黄化合物の気体成分として二酸化硫黄，硫化水素が含まれる。ある火山において、噴気孔から放出される火山ガスに含まれる硫黄化合物の相対割合を求めるため、次の実験 I～III を行った。

実験 I 塩酸で酸性にした、 $2.50 \times 10^{-2}$  mol/L ヨウ素  $I_2$  水溶液(ヨウ化カリウムを含む) 60.0 mL に火山ガスを通じると、褐色であった溶液の色は薄くなり、淡黄色の濁りが生じた。このとき火山ガスの二酸化硫黄と硫化水素は、それぞれが溶液中のヨウ素  $I_2$  と完全に反応し、二酸化硫黄と硫化水素は互いに反応することはなかった。また、生じた濁りの成分はヨウ素  $I_2$  とは反応しなかった。溶液をろ過して濁りをとり除き、ろ液に純水を加えて全量を正確に 200 mL とした。これを溶液 A とする。

実験 II 溶液 A を 50.0 mL とり、デンプン溶液を指示薬として、 $1.00 \times 10^{-1}$  mol/L チオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定すると、1.50 mL で終点に達した。この滴定での反応は式(1)で示される。



実験 III 溶液 A を 100 mL とり、純水で希釈してから煮沸してヨウ素  $I_2$  を追い出した。次に塩化バリウム水溶液を十分加えて白色沈殿を生成させ、この沈殿をすべて回収したところ、沈殿物の質量は  $4.66 \times 10^{-2}$  g であった。

問 11 二酸化硫黄における硫黄の酸化数  $x$  および硫化水素における硫黄の酸化数  $y$  を、次の a)～o) からそれぞれ 1 つ選べ。

- |       |       |       |       |       |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| a) -7 | b) -6 | c) -5 | d) -4 | e) -3 |
| f) -2 | g) -1 | h) 0  | i) +1 | j) +2 |
| k) +3 | l) +4 | m) +5 | n) +6 | o) +7 |

問12 硫化水素の性質として正しいものを、次の a)～f) 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) 空気より軽い気体である。
- b) 褐色、腐卵臭の有毒な気体である。
- c) 水に溶けると、その水溶液は弱い酸性を示す。
- d) 黄鉄鉱(主成分  $\text{FeS}_2$ )を燃焼させると得られる。
- e) 水溶液中の銅イオンと反応して、水に溶けにくい硫化物を生じる。
- f) おもに還元剤として働くが、強い還元剤に対しては酸化剤として働く。

問13 下線部(i)において、濁りは酸化還元反応により沈殿物が生成したためである。このときの反応に関与する酸化剤、還元剤および生成物(沈殿物)として正しい組み合わせを、次の a)～h) から1つ選べ。

- |    | 酸化剤              | — | 還元剤              | — | 生成物(沈殿物)         |
|----|------------------|---|------------------|---|------------------|
| a) | 硫化水素             | — | ヨウ素 $\text{I}_2$ | — | 硫黄               |
| b) | ヨウ素 $\text{I}_2$ | — | 硫化水素             | — | 硫黄               |
| c) | 硫化水素             | — | ヨウ化物イオン          | — | ヨウ素 $\text{I}_2$ |
| d) | ヨウ化物イオン          | — | 硫化水素             | — | ヨウ素 $\text{I}_2$ |
| e) | 二酸化硫黄            | — | ヨウ素 $\text{I}_2$ | — | 硫黄               |
| f) | ヨウ素 $\text{I}_2$ | — | 二酸化硫黄            | — | 硫黄               |
| g) | 二酸化硫黄            | — | ヨウ化物イオン          | — | ヨウ素 $\text{I}_2$ |
| h) | ヨウ化物イオン          | — | 二酸化硫黄            | — | ヨウ素 $\text{I}_2$ |

問14 下線部(ii)において、この実験操作で火山ガスとの反応で消費されたヨウ素  $\text{I}_2$  の物質量は何 mol か。有効数字 2 桁で答えよ。

問15 この火山ガスに含まれる二酸化硫黄の物質量は硫化水素の物質量の何倍か。有効数字 2 桁で答えよ。

4 次の文章を読み、問 16～問 20 に答えよ。

高分子化合物の合成に関する次の実験 I～IV を行った。

実験 I 酢酸ビニル  $C_4H_6O_2$  を重合させたところ、ポリ酢酸ビニル A が 4.60 g 得られた。<sup>(i)</sup> このポリ酢酸ビニル 1.72 g をとり、メタノールに溶かして 900 mL とした溶液の浸透圧は、 $27.0^\circ\text{C}$  で  $2.77 \times 10^2 \text{ Pa}$  であった。

実験 II 実験 I で得られたポリ酢酸ビニル A を水酸化ナトリウム水溶液で部分的に加水分解(けん化)したところ、図 1 のような(ア)と(イ)のくり返し単位を含む高分子 X が得られた。高分子 X を構成する炭素原子、水素原子、酸素原子の数の比は 10 : 16 : 5 であった。



図 1 高分子 X のくり返し単位

実験 III ポリ酢酸ビニル B を水酸化ナトリウム水溶液で完全に加水分解したところ、ポリビニルアルコール 4.40 g が得られた。

実験 IV 実験 III で得られたすべてのポリビニルアルコールをホルムアルデヒドと反応させたところ、ヒドロキシ基の 60.0 % が反応し、図 2 のような(ウ)と(エ)のくり返し単位のみを含む高分子 Y が得られた。



図 2 高分子 Y のくり返し単位

- 問16 下線部(i)において、ポリ酢酸ビニル A 4.60 g を得るために、酢酸ビニルは少なくとも何 mL 必要か。有効数字 2 桁で答えよ。ただし、酢酸ビニルの密度は  $0.920 \text{ g/cm}^3$  とする。
- 問17 実験 I において、ポリ酢酸ビニル A の平均の重合度はいくらか。有効数字 2 桁で答えよ。ただし、希薄溶液の浸透圧  $\Pi$  は、溶液のモル濃度  $c$ 、絶対温度  $T$ 、気体定数  $R$  を用いて、 $\Pi = cRT$  で与えられる。
- 問18 実験 II において、けん化後のアセチル基  $\text{CH}_3\text{CO}-$  の数  $x$  に対するヒドロキシ基  $-\text{OH}$  の数  $y$  の割合  $y/x$  はいくらか。有効数字 2 桁で答えよ。
- 問19 実験 III において、ポリ酢酸ビニル B を完全に加水分解するのに、 $5.00 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$  水酸化ナトリウム水溶液は少なくとも何 mL 必要か。有効数字 2 桁で答えよ。
- 問20 実験 IV において、得られた高分子 Y の平均分子量はいくらか。有効数字 2 桁で答えよ。ただし、高分子 Y の平均の重合度は 500 とする。また、実験 IV の反応は分子内でのみ起こり、分子間では起こらないものとする。





