

(2019年度)

1 化学問題 (90分)

(この問題冊子は15ページ, 6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。消しく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： 3.0×10^{-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	Ⓐ 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	Ⓑ 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
	P : 31.0	S : 32.0	Cl : 35.0	K : 39.0	Ar : 40.0
	Cr : 52.0	Mn : 55.0	Fe : 56.0	Cu : 64.0	Zn : 65.0
	Ag : 108	I : 127	Pt : 195	Hg : 200	

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

0 K(絶対零度) = -273°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°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。

体積を自由に変えることができる1つの容器内に、水、ヘキサン、アルゴンがそれぞれ0.100 molずつ入っている。次の実験I～IVを行った。

実験I 温度を87℃にして、容器内の圧力が 1.20×10^5 Paになるように容器の体積を変化させた。

実験II 実験Iに続いて、容器内の圧力を 1.20×10^5 Paに保ちながら、温度をゆっくりと下げて57℃にしたところ、容器内には物質の一部が凝縮していた。

実験III 実験IIに続いて、温度を57℃に保ちながら、容器内の物質がすべて気体になるまで容器の体積をゆっくりと増加させた。

実験IV 実験IIに続いて、容器内の圧力を 1.20×10^5 Paに保ちながら、温度をゆっくりと下げていくと、ヘキサンが凝縮し始めた。

ただし、容器内の液体の体積は無視でき、ヘキサンおよびアルゴンは水に溶けず、またいずれの物質も反応しないものとする。すべての実験において、気液平衡を常に保ちながら変化させるものとする。水およびヘキサンの蒸気圧曲線は図1のとおりである。

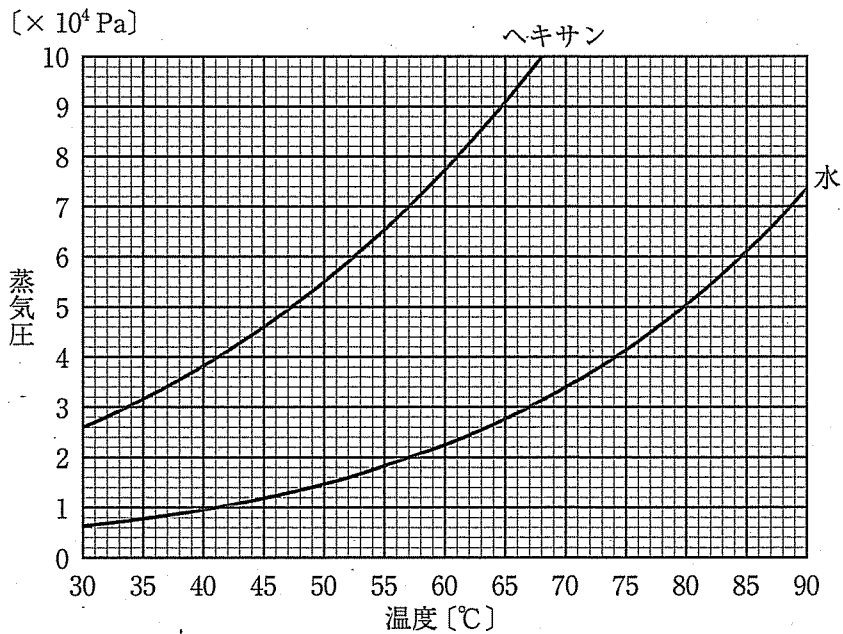


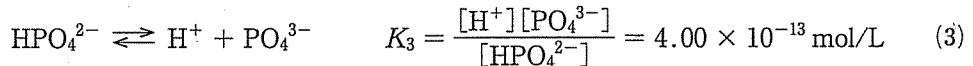
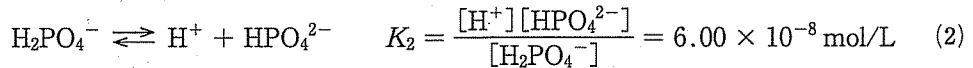
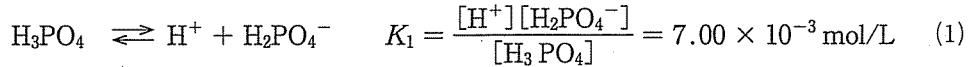
図1 水およびヘキサンの蒸気圧曲線

- 問1 実験Ⅰを行った後の容器の体積は何Lか。有効数字2桁で答えよ。
- 問2 実験Ⅱを行った後のヘキサンの分圧は何Paか。有効数字2桁で答えよ。
- 問3 実験Ⅱを行った後の液体の物質量は何molか。有効数字2桁で答えよ。
- 問4 実験Ⅲにおいて、容器の体積を少なくとも何Lにする必要があるか。有効数字2桁で答えよ。
- 問5 実験Ⅳにおいて、ヘキサンが凝縮し始める温度は何°Cか。もっとも近い値を次のa)～j)から1つ選べ。
- a) 35°C b) 37°C c) 39°C d) 41°C e) 43°C
 f) 45°C g) 47°C h) 49°C i) 51°C j) 53°C

2

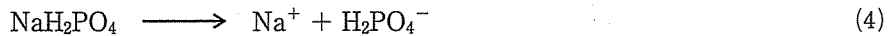
次の文章を読み、問6～問10に答えよ。

リン酸は、水溶液中で式(1)～(3)のように3段階で電離している。 K_1 ～ K_3 はそれぞれ式(1)～(3)の電離平衡の平衡定数である。



ここで、 $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ 、 $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ 、 $[\text{HPO}_4^{2-}]$ 、 $[\text{PO}_4^{3-}]$ はそれぞれの物質の平衡時のモル濃度を表す。

一方、リン酸の塩であるリン酸二水素ナトリウム NaH_2PO_4 やリン酸一水素ナトリウム Na_2HPO_4 はどちらも水によく溶け、それぞれ式(4)、(5)のように水溶液中で完全に電離している。



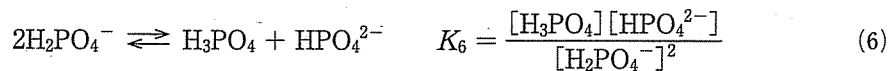
これらの電離によって生じた陰イオンは、式(1)～(3)で示した反応を経て、各分子やイオンとの間で平衡状態となる。

問6 pHが2.00のリン酸水溶液の濃度は何 mol/L か。有効数字2桁で答えよ。ただし、平衡定数 K_2 と K_3 はきわめて小さいので、電離平衡は式(1)だけを考えればよい。

問7 pHが2.00のリン酸水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を少しずつ加えていったところ、平衡時の HPO_4^{2-} イオンと PO_4^{3-} イオンの濃度の比 $[\text{HPO}_4^{2-}]/[\text{PO}_4^{3-}]$ が2.50になった。このときの水溶液の pH はいくつか。もっとも近い値を次の a) ~ n) から1つ選べ。

- a) 1.0 b) 2.0 c) 3.0 d) 4.0 e) 5.0 f) 6.0
g) 7.0 h) 8.0 i) 9.0 j) 10.0 k) 11.0 l) 12.0
m) 13.0 n) 14.0

問8 リン酸二水素ナトリウム水溶液中の H_2PO_4^- イオンは、式(6)のような平衡が成り立っている。



式(6)の平衡定数 K_6 はいくつか。有効数字2桁で答えよ。

問9 リン酸二水素ナトリウム 2.00×10^{-3} mol とリン酸一水素ナトリウム 4.00×10^{-3} mol を水に溶かして 40.0 mL とした。この混合水溶液の平衡時の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ は何 mol/L か。有効数字2桁で答えよ。ただし、 K_1 はきわめて大きく、 K_3 はきわめて小さいので、電離平衡は式(2)だけを考えればよい。また、平衡時の水素イオン濃度は、リン酸二水素ナトリウムおよびリン酸一水素ナトリウムの初期濃度に比べて十分小さいものとして解答せよ。

問10 問9の混合溶液に 1.00×10^{-1} mol/L の塩酸を加えて pH を 7.00 とした。加えた塩酸の体積は何 mL か。有効数字2桁で答えよ。ただし、問9と同様に、電離平衡は式(2)だけを考えればよい。

3 次の文章を読み、問 11～問 15 に答えよ。

亜鉛、銀、鉄、銅、白金の粉体を混合した試料 X について、次の実験 I～V を行った。

実験 I 試料 X に十分な量の希塩酸を加えたところ、試料の一部が溶解し、水素 H_2 が $1.00 \times 10^{-1} \text{ mol}$ 発生した。残った固体と溶液との混合物を、ろ過により固体 A とろ液 A' に分離した。

実験 II 固体 A に十分な量の希硝酸を加えたところ、試料の一部が溶解し、一酸化窒素が $5.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$ 発生した。その他の気体は発生しなかった。残った固体と溶液との混合物を、ろ過により固体 B とろ液 B' に分離した。得られた固体 B の質量は 2.73 g であった。

実験 III ろ液 B' に十分な量の希塩酸を加えたところ、沈殿が生成した。これをろ過により沈殿物 C とろ液 C' に分離した。得られた沈殿物 C の質量は 1.43 g であった。

実験 IV ろ液 A' に希硝酸を加えたのち、十分な量のアンモニア水を加えたところ、沈殿が生成した。これをろ過により沈殿物 D とろ液 D' に分離した。

実験 V ろ液 D' に十分な量の硫化水素 H_2S を通じたところ、沈殿が生成した。これをろ過により沈殿物 E とろ液 E' に分離した。得られた沈殿物 E の質量は 3.88 g であった。

ただし、すべての実験において反応は完全に進行し、発生した気体は水に溶けないものとする。

問11 固体Bに含まれる金属原子または金属イオンの物質量は何 mol か。有効数字 2 桁で答えよ。

問12 沈殿物 E に含まれる金属原子または金属イオンの物質量は何 mol か。有効数字 2 桁で答えよ。

問13 沈殿物 D に含まれる金属原子または金属イオンの物質量は何 mol か。有効数字 2 桁で答えよ。

問14 ろ液 C' に含まれる金属イオンの物質量は何 mol か。有効数字 2 桁で答えよ。

問15 ろ液 A' ~ E' の性質に関する正しい記述を、次の 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。

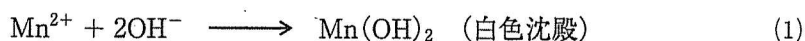
- a) ろ液 A' に希硫酸を加えると、金属の化合物が沈殿する。
- b) ろ液 B' に塩化アンモニウムを加えると、金属の化合物が沈殿する。
- c) ろ液 C' に硫化水素を通じると、金属の化合物が沈殿する。
- d) ろ液 D' に塩化アンモニウムを加えると、金属の化合物が沈殿する。
- e) ろ液 E' に炭酸アンモニウムを加えると、金属の化合物が沈殿する。

4 次の文章を読み、問 16～問 20 に答えよ。

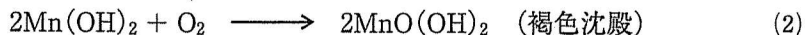
ある湖の水質調査のため、湖水の溶存酸素量(DO)と化学的酸素要求量(COD)を求める次の実験 I, II を行った。

DO を求める実験

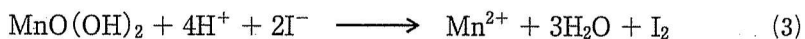
DO とは水に溶けている酸素 O_2 の量 [mg/L] のことである。水を塩基性にしてマンガン(II)イオンを加えると、式(1)のように水酸化マンガン(II)が生じる。



水に酸素 O_2 が溶けているとき、式(2)のように $MnO(OH)_2$ が生じる。



$MnO(OH)_2$ の沈殿を含む溶液にヨウ化物イオン I^{-} を加えてから酸性にすると、式(3)のようにヨウ素 I_2 が生じる。生じたヨウ素 I_2 の量から、DO を求めることができる。



実験 I 湖水 100 mL に硫酸マンガン(II)水溶液と水酸化ナトリウム水溶液を加えたところ、沈殿が生じた。これに、ヨウ化カリウム水溶液と硫酸を加えて沈殿を完全に溶解させた。生じたヨウ素 I_2 を 2.00×10^{-2} mol/L チオ硫酸ナトリウム $Na_2S_2O_3$ 水溶液で滴定すると、終点までに 3.00 mL を必要とした。

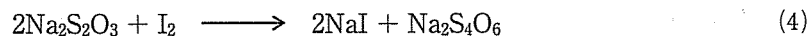
COD を求める実験

COD とは、水中の有機物を一定の酸化条件で反応させたときに必要となる酸化剤の量を、相当する酸素 O_2 の量 [mg/L] に換算したものである。酸化剤には、過マンガン酸カリウム $KMnO_4$ あるいは二クロム酸カリウム $K_2Cr_2O_7$ が用いられる。

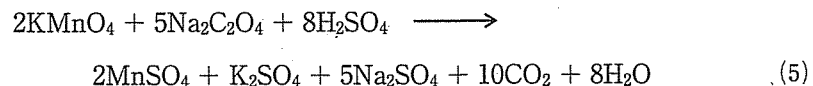
実験Ⅱ 湖水 100 mL に硫酸を加えて酸性にした後、 2.00×10^{-3} mol/L 過マンガン酸カリウム水溶液 10.0 mL を加えておだやかに煮沸し、有機物を酸化させた。煮沸後、ただちに 2.00×10^{-3} mol/L シュウ酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 水溶液を 30.0 mL 加え、残っている過マンガン酸カリウムと⁽ⁱ⁾反応させた。次に、溶液中に残っているシュウ酸ナトリウムを 2.00×10^{-3} mol/L 過マンガン酸カリウム水溶液で滴定し、終点までに 5.00 mL を必要とした。

問16 式(2)で生成する $\text{MnO}(\text{OH})_2$ の Mn の酸化数 x はいくつか。 $x > 0$ ならば \oplus を、 $x < 0$ ならば \ominus をマークし、 x の絶対値を整数で答えよ。 $x = 0$ ならば正負の符号にはマークせず、 a 欄のみをマークせよ。

問17 実験Ⅰにおいて、ヨウ素 I_2 とチオ硫酸ナトリウムとの反応は式(4)で表される。湖水の DO は何 mg/L か。有効数字 2 桁で答えよ。ただし、 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ は湖水に溶存する酸素 O_2 との反応のみで生じ、溶存酸素に対して十分量の水酸化マンガン(Ⅱ)があったものとする。



問18 下線部(i)について、過マンガン酸カリウムとシュウ酸ナトリウムとの反応は式(5)で表される。湖水 1.00 L に含まれる有機物を酸化するのに必要な過マンガン酸カリウムの物質量は何 mol か。有効数字 2 桁で答えよ。

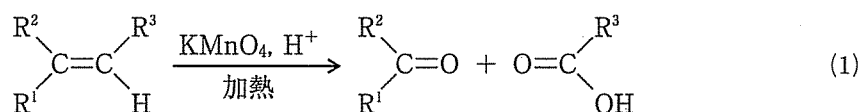


問19 実験Ⅱにおいて、湖水の COD は何 mg/L か。有効数字 2 桁で答えよ。

問20 COD を求める実験で、過マンガン酸カリウムの代わりに二クロム酸カリウムを用いた場合、同量の有機物を酸化するのに必要な二クロム酸カリウムの物質量は、過マンガン酸カリウムの物質量の何倍か。有効数字 2 桁で答えよ。

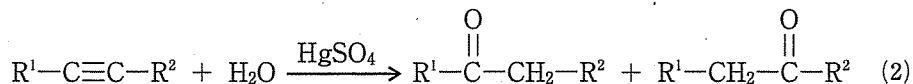
5 次の文章を読み、問 21～問 25 に答えよ。

アルケンやアルキンは酸化反応や付加反応を起こす。例えば、アルケンやシクロアルケンを通マンガン酸カリウム KMnO_4 酸性溶液中で熱すると、酸化反応が進行し、式(1)のように炭素-炭素二重結合が開裂してケトンやカルボン酸が生成する。



$\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は炭化水素基を表す。ただし、 R^3 が水素原子で、炭素骨格の末端に二重結合があるときは、水と二酸化炭素まで酸化される。

一方、アルキンに硫酸水銀(II)を触媒として水を反応させると、式(2)のようにカルボニル基をもつ化合物が生成する。この反応では、 R^1 と R^2 が異なる場合、水の付加の仕方の違いから 2 種類の生成物が得られる。



いずれも同じ分子式 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ (n は炭素原子の数) で表される化合物 A, B, C, D の構造を調べるため、次の実験 I ~ III を行った。

実験 I 白金触媒下、同じ物質量の化合物 A, B, C, D を 27°C , $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ の条件で水素 H_2 と完全に反応させた。化合物 A, B, C は、それぞれ同じ物質量の水素 H_2 と反応し、化合物 D はその 2 倍の物質量の水素 H_2 と反応した。化合物 A からはシクロヘキサンが、化合物 B と C からは同じ化合物 E が、化合物 D からは化合物 F がそれぞれ生成した。化合物 E, F は、白金触媒下、高温・高圧でも水素 H_2 と反応しなかった。

実験 II 化合物 A, B, C をそれぞれ過マンガン酸カリウム酸性水溶液中で熱した。化合物 A からは化合物 G のみが、化合物 B からは化合物 H のみが、化合物 C からは化合物 I のみがそれぞれ生成した。化合物 G と H は、炭素原子のつながり方(炭素鎖)が直鎖状に結合した構造をもっていた。化合物 I は不斉炭素をもつことがわかった。

実験Ⅲ 硫酸水銀(Ⅱ)を触媒として、化合物Dと水を完全に反応させた。化合物Dと水は1対1の物質質量比で反応し、化合物Jのみが得られた。

問21 化合物Fの構造異性体は、Fを含めて何種類存在するか。1桁の整数で答えよ。10以上の場合は、z欄をマークせよ。

問22 化合物Dの構造異性体で、Dと同じ数のC-C結合(単結合)をもつものは、Dを含め何種類存在するか。1桁の整数で答えよ。10以上の場合は、z欄をマークせよ。

問23 化合物Iの分子式 $C_aH_bO_c$ における a 、 b 、 c をそれぞれ1~15の整数で答えよ。16以上の場合は、z欄をマークせよ。

問24 化合物E、G、H、Jに関する正しい記述を、次の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) 化合物EとGは、分子内に同数の水素原子をもつ。
- b) 化合物EとJは、分子内に同数の水素原子をもつ。
- c) 化合物GとHは、分子内に同数の酸素原子をもつ。
- d) 化合物Hは、ヨードホルム反応を示す。
- e) 化合物Jは、ヨードホルム反応を示さない。

問25 同じ分子式 C_mH_{2m-2} (m は炭素原子の数)で表される化合物MとNをそれぞれ1.44gとり、白金触媒下、高温・高圧で水素 H_2 と完全に反応させた。化合物MとNはそれぞれ、 1.50×10^{-2} mol、 3.00×10^{-2} molの水素 H_2 と反応した。化合物M、Nの分子量はいくらか。有効数字2桁で答えよ。

6 次の文章を読み、問 26～問 30 に答えよ。

デンプンとセルロースは単糖類のグルコース $C_6H_{12}O_6$ (分子量：180) が縮合重合したもので、どちらも $(C_6H_{10}O_5)_n$ で表される (n は重合度)。セルロースは、 β -グルコースの 1 位と 4 位のヒドロキシ基で縮合した直鎖状の高分子である。一方、デンプンは、 α -グルコースの 1 位と 4 位のヒドロキシ基で縮合するが、1 位と 6 位のヒドロキシ基でも縮合するため枝分かれ構造をもつ。次の実験 I～IV を行った。

実験 I 平均分子量 3.24×10^5 のデンプンを 16.2 g とり、このデンプンのヒドロキシ基をすべてメチル化 ($-OH \rightarrow -OCH_3$) した。その後、希硫酸で加水分解したところ、図 1 に示す化合物 A, B, C のみが生成した。化合物 A, B, C の物質量は、それぞれ 9.20×10^{-2} mol, 4.00×10^{-3} mol, 4.00×10^{-3} mol であった。

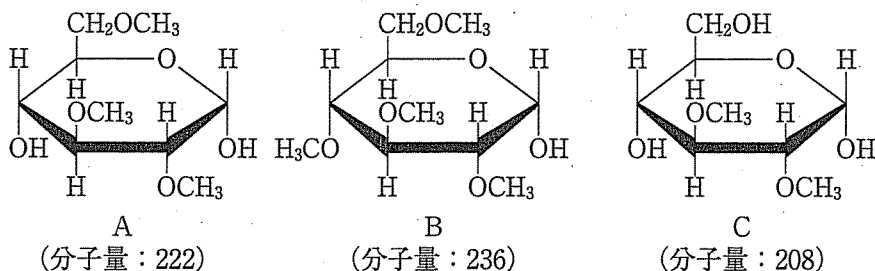


図 1 化合物 A, B, C の構造

実験 II セルロースをセルラーゼにより完全にセロビオース $C_{12}H_{22}O_{11}$ (分子量：342) に分解した。得られたセロビオースにセロピアーゼを作用させたところ、一部が加水分解され、セロビオースとグルコースの混合物 4.41 g が生成した。得られた混合物を十分な量のフェーリング液に加えて加熱したところ、酸化銅 (I) 2.88 g が生成した。

実験 III セルロース 81.0 g を希硫酸により完全にグルコースに分解した。得られたグルコースを酵母により完全に発酵させたところ、エタノールと二酸化炭素が生成した。

実験 IV 実験 III で生成したエタノールをすべて完全燃焼させた。

問26 下線部(i)において、鎖状構造のグルコースの立体異性体は、グルコースを含め何種類か。2桁の整数で答えよ。ただし、答えが1桁の整数の場合、10の桁は0(ゼロ)の欄をマークせよ。100以上の場合、z欄をマークせよ。

問27 実験Iにおいて、このデンプン1分子に含まれる枝分かれの数はいくらか。有効数字2桁で答えよ。

問28 下線部(ii)において、混合物中のセロビオースの物質質量 α に対するグルコースの物質質量 α' の割合 α'/α はいくらか。有効数字2桁で答えよ。

問29 実験IIIにおいて、生成したエタノールは何gか。有効数字2桁で答えよ。

問30 実験IVにおいて、エタノール(液体)が完全燃焼して二酸化炭素と水(液体)になるとき、発生する熱は何kJか。有効数字2桁で答えよ。ただし、エタノール(液体)と水(液体)の生成熱はそれぞれ270 kJ/mol, 290 kJ/molであり、炭素(黒鉛)の燃焼熱は400 kJ/molとする。

