

理 科

(化 学)

120 分

注 意 事 項

1. 試験開始の合図までこの問題冊子を開かないこと。
2. 本問題冊子は 24 ページ、答案用紙は 2 ページである。
3. 各答案用紙の右上枠内には、受験番号を記入し、左上段の枠内には、受験番号の下 2 桁の数字を忘れずに記入すること。
4. 解答はすべて答案用紙の所定欄に記入すること。
5. 答案用紙に記入する受験番号および解答の数字の字体は、下記の例にならい、明瞭に記入すること。

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

6. 解答上の注意は、裏表紙に記載してあるので、この問題冊子を裏返して必ず読むこと。ただし、問題冊子を開いてはいけない。

試験問題は、つぎのページより始まります。

第 I 問 (50 点満点)

問題 1 の問 ii, 問題 3 の問 ii については、1 つまたは 2 つの正解がある。答案用紙の所定の枠の中に、正解の番号を記入せよ。問題 2 の問 ii, 問題 3 の問 iii については、指示にしたがって所定の枠の中に適切な構造を記せ。その他の問については、所定の枠の中に、0 から 9 までの適当な数字を 1 枠に 1 つ記入せよ。

1 つぎの文を読み、下の問に答えよ。ただし、各元素の原子量は、 $H = 1$, $C = 12$, $O = 16$ とする。

炭素と水素からなる化合物 A がある。化合物 A に酸を用いて水を付加させたところ、アルコール B が得られた。アルコール B の分子量は 70 以下であり、質量 [%] 組成は、炭素 60.0 %, 水素 13.3 %, 酸素 26.7 % であった。このアルコール B を二クロム酸カリウムの硫酸酸性溶液で酸化したところ、ケトン C が得られた。

問 i 化合物 A の分子式を下の形式により示せ。



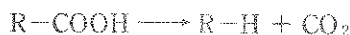
問 ii つぎの記述のうち、誤っているものはどれか。

1. 化合物Aは縮合重合し、高分子化合物となる。
2. 触媒を用い化合物Aをベンゼンと反応させて得られる生成物を、酸素で酸化して過酸化物としてから、希硫酸で分解して得られる芳香族化合物は、水酸化ナトリウム水溶液に塩をつくって溶ける。
3. アルコールBは水によく溶ける。
4. アルコールBはフェーリング液を還元しない。
5. ケトンCは、酢酸カルシウムの熱分解(乾留)によって合成することができる。
6. ケトンCにアンモニア性硝酸銀水溶液を加えると銀が析出する。

2 地衣類(菌類の一種)がつくり出す化合物のひとつにギロホリン酸がある。ギロホリン酸は、ベンゼン環、エステル結合およびカルボキシ基を含み、炭素、水素、酸素原子のみから構成される化合物である。この化合物に関するつぎの記述を読み、下の問に答えよ。ただし、各元素の原子量は、 $H = 1$ 、 $C = 12$ 、 $O = 16$ とする。

ギロホリン酸を加水分解したところ、分子量が200以下の化合物Aのみが得られた。この化合物Aを高圧下、水中で加熱すると脱炭酸反応*のみが起こり、ベンゼン環をもつ化合物Bが得られた。この化合物Aから化合物Bへの変換において、質量が26.2%減少した。また、1 molの化合物Bを十分な量のナトリウムと反応させると1 molの水素が発生した。一方、化合物Aを塩基性水溶液中、過マンガン酸カリウムと反応させた後、酸性にして得た生成物を、さらに加熱処理すると分子内の脱水反応が起こり、酸無水物が生成した。なお、化合物Aおよび化合物Bのベンゼン環に直接結合した水素原子1つを塩素原子に置換したときに生成する異性体の数は、それぞれ2である。

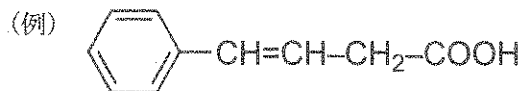
*脱炭酸反応とは、カルボン酸が起こす下式の反応である。



問 i 化合物Bを構成している炭素と水素の数はそれぞれいくらか。解答は下の形式により示せ。

炭素 個 水素 個

問ii 化合物Aの構造を例にならって示せ。



問iii ギロホリン酸 11.7 g を高圧下、水中で加熱したところ、加水分解とともに脱炭酸反応が起こり、ベンゼン環をもつ化合物としては化合物Bのみが 9.30 g 得られた。ギロホリン酸 0.0100 mol を用いてこの反応を行ったとき、生成する化合物Bの質量はいくらか。解答は小数点以下第2位を四捨五入して、下の形式により示せ。

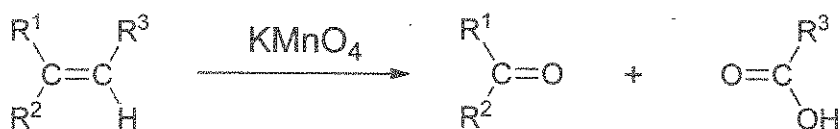
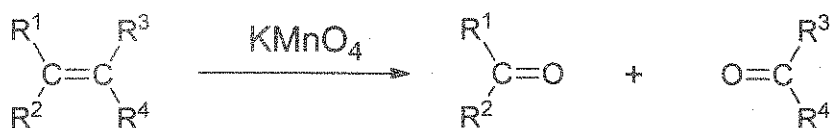
g

- 3 つぎのア～オの記述を読み、下の問に答えよ。ただし、各元素の原子量は、 $H = 1$, $C = 12$, $O = 16$, $Br = 80$, $I = 127$ とする。また環を構成する原子が n 個である場合、その環を「 n 員環」と呼ぶ。

ア. 化合物Aは分子式 $C_{12}H_{18}$ で表される。

イ. 化合物Aは炭素—炭素結合を1つ共有する2つの環からなり、環状構造中に炭素—炭素二重結合を含む。また環状構造の他にメチル基を2つだけ持つ。

ウ. 酸性条件で、炭素—炭素二重結合をもつ化合物と過マンガン酸カリウムとを反応させると、炭素—炭素二重結合が開裂し、ケトンやカルボン酸が生成する(下式参照)。48.6 g の化合物Aを下線にしたがって反応させると、化合物Aと炭素の数が等しい化合物B 72.6 g が生成する。

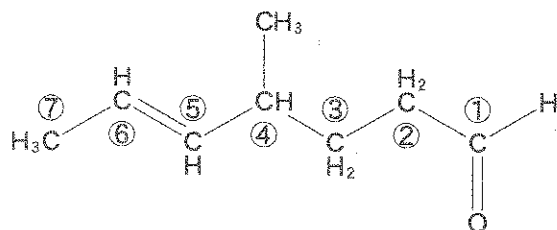


($R^1 \sim R^4$ は炭化水素基)

エ. 化合物Bはヨードホルム反応を示す。72.6 g の化合物Bを完全に反応させたときに生じるヨードホルムは 236 g である。

オ. 化合物Bの最も長い炭素鎖の炭素数は 10 である。

(注) 例えば、下図に示す化合物の最も長い炭素鎖の炭素数は 7 である。

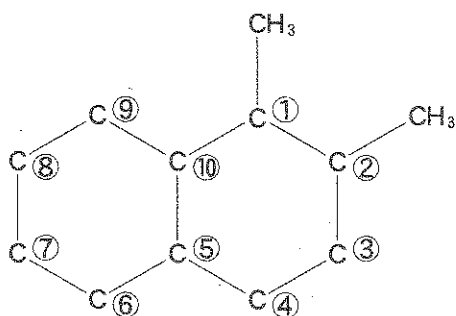


問 i 48.6 g の化合物 A と反応する臭素は最大何 g か。下の形式で答えよ。

--	--

 g

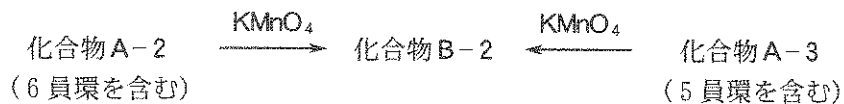
問 ii 化合物 A のひとつである A-1 は下図に示すように 6 員環を含み、メチル基が C①と C②に結合している。化合物 A-1 は下図のどの炭素—炭素間に二重結合をもつか。下の 1～9 から選べ。



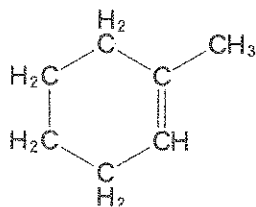
(環を構成する炭素原子を C①～C⑩ で表し、それらに結合した水素原子は省略した。)

- | | | |
|------------|------------|------------|
| 1. C①—C② 間 | 2. C②—C③ 間 | 3. C③—C④ 間 |
| 4. C④—C⑤ 間 | 5. C⑤—C⑥ 間 | 6. C⑥—C⑦ 間 |
| 7. C⑨—C⑩ 間 | 8. C①—C⑩ 間 | 9. C⑤—C⑩ 間 |

問iii 化合物Aのうち、6員環を含むものは、メチル基と二重結合の位置を適切に配置すれば問iiで考えた化合物A-1以外にも存在する。そのひとつである化合物A-2は、下線の反応により化合物B-2に変換される。一方、化合物AのひとつA-3は、環状構造として5員環を含む。また化合物A-3は下線の反応により化合物B-2に変換される。化合物A-3の構造を例にならって示せ。



(例)



(下書き用紙)

第II問 (50点満点)

問題6の問iiiについては、1つまたは2つの正解がある。問題4については、指示にしたがって所定の枠の中に適切な式を記せ。問題6の問iiについては、指示にしたがって所定の枠の中に適切な元素記号を記せ。その他の問については、所定の枠の中に、0から9までの適当な数字を1枠に1つ記入せよ。

- 4 下図に示すように、中央を半透膜でしきった断面積 $S[\text{m}^2]$ のU字管がある。半透膜の右側には非電解質の溶質が溶解している水溶液、左側には純水があり、半透膜は水分子のみを通し溶質は通さない性質をもっている。この装置を用いて、つぎのような浸透圧の実験1～3を行った。下の問に答えよ。ただし、重力加速度を $g[\text{m/s}^2]$ 、水の密度を $d[\text{kg/m}^3]$ とし、水溶液は十分希薄で、その密度は水と同じであり温度によらず一定とする。また左右のピストンは同じもので、厚みや摩擦は無視する。

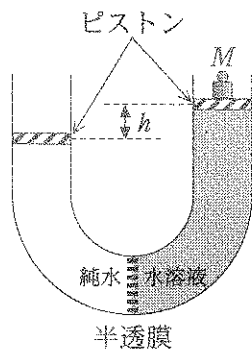


図1

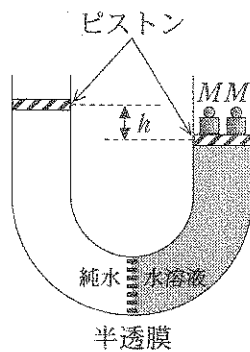


図2

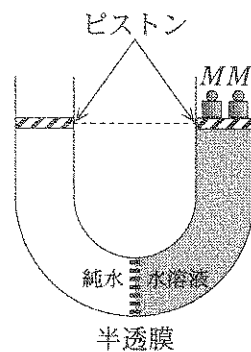


図3

実験1 右側のピストンの上に質量 M [kg] のおもりをのせ、十分に時間が経過したところ、図1のように両側のピストンの高さの差は h [m] となった。この状態をAとする。

実験2 状態Aから温度を一定に保ちつつ、さらに質量 M [kg] のおもりを追加し、十分に時間が経過したところ、図2のように左側のピストンが上昇しピストンの高さの差が h [m] となった。この状態をBとする。

実験3 状態Bから温度を上昇させ、十分に時間が経過したところ、図3のように両ピストンが同じ高さになった。この状態をCとする。

問 i 状態Aにおける水溶液の浸透圧 [Pa] を、 M 、 S 、 h 、 d 、 g のうち必要な記号を用いて表せ。

問 ii 状態Cにおける水溶液の体積 [m^3] を、 M 、 S 、 h 、 d 、 g のうち必要な記号を用いて表せ。

問 iii 状態Cから、温度を一定に保ちながら、右側のピストン上のおもりを2つとも取り去った。十分に時間が経過した後、両ピストンの高さの差は以下の式で表される。

$$\text{ピストンの高さの差} = \frac{3 Mh}{2(M - 2hSd)} \left(-1 + \sqrt{\frac{\boxed{}}{3hSd}} \right)$$

式中の $\boxed{}$ を、 M 、 S 、 h 、 d 、 g のうち必要な記号を用いて表せ。

- 5 窒素分子 0.8000 mol と酸素分子 0.2000 mol が混合した気体について、温度による状態の変化を調べた。容積が変化することによって圧力が一定に保たれる容器に、この気体を入れて冷却したところ、ある温度範囲では、凝縮によって生じた液体と気体が容器内に共存した。さらに低い温度では、液体のみが容器内に存在した。気体と液体が共存している温度範囲では、温度が下がるにつれて、液体の全物質が増えるとともに、気体および液体中の酸素分子のモル分率が変化した。下の問に答えよ。ただし、気体と液体が共存しているときには、それらに含まれる酸素分子のモル分率と温度 T [K] の間につきの関係が成立するものとする。

$$\text{気体中の酸素分子のモル分率} : A = 0.05000 T - 3.870$$

$$\text{液体中の酸素分子のモル分率} : B = 0.1200 T - 9.290$$

- 問 i 上記の冷却過程において、凝縮が始まったときの温度はいくらか。解答は小数点以下第 2 位を四捨五入して、下の形式により示せ。

8 . K

問 ii 上記の冷却過程において、容器内の液体の全物質質量と気体の全物質質量が等しくなったときの A はいくらか。解答は小数点以下第 3 位を四捨五入して、下の形式により示せ。

0.

--	--

問 iii 問 ii の状態において、容器から液体のみをすべて取り除いた。さらに、液体のみが容器内に存在する状態になるまで温度を下げた。この過程において A が変化した範囲は、つぎの式で表される。

$$A_1 < A \leq A_2$$

A_1 はいくらか。解答は小数点以下第 3 位を四捨五入して、下の形式により示せ。

0.

--	--

6 つぎの文を読み、下の間に答えよ。

放射性同位体には ^{40}K , ^{90}Sr , ^{131}I , ^{137}Cs , ^{222}Rn などがある。 ^{131}I は 1 原子あたり 個の中性子をもち、放射線を放出して、原子番号が 1 だけ大きい ^{131}I に変わる。

問 i 空欄アに入るべき数値を答えよ。

問 ii 空欄イに入るべき元素記号を答えよ。

問 iii つぎの記述のうち、正しいものはどれか。

1. 天然に存在する原子は必ず 1 個以上の中性子をもつ。
2. ^2H は天然には存在しない。
3. ^{14}C は天然には存在しない。
4. ^{40}Ar , ^{40}K , ^{40}Ca は互いに同位体である。
5. Sr と Ca は同族元素である。
6. Cs はアルカリ土類金属である。
7. 希ガス元素 Rn の最外電子殻には、収容できる最大数の電子が配置されている。

(下書き用紙)

第Ⅲ問 (50点満点)

問題7の問iおよび問ii, 問題9の問iについては, 1つまたは2つの正解がある。答案用紙の所定の枠の中に, 正解の番号を記入せよ。その他の問については, 所定の枠の中に, 0から9までの適当な数字を1枠に1つ記入せよ。

7 常温常圧下, 5種類の液体a~eおよび4種類の固体f~iがある。液体a~eのうち1つは水であり, その他はそれぞれ異なる1種類の無機化合物を溶解させた水溶液である。水溶液の無機化合物の濃度はすべて1 mol/Lに調製されている。また, 固体f~iは無機物の固体である。これらの物質の反応についての記述ア~カを読み, 下の問に答えよ。なお, a~iはすべて, 希ガス, ベリリウムおよびホウ素を除く原子番号1(H)~20(Ca)までの元素のいずれか1つまたは複数の元素により構成されている。元素の原子量は, H = 1, Li = 7, C = 12, N = 14, O = 16, F = 19, Na = 23, Mg = 24, Al = 27, Si = 28, P = 31, S = 32, Cl = 35.5, K = 39, Ca = 40, Ag = 108とする。分子量, 式量を求めるにあたっては, 分子よりなる物質については分子量を, そうでない物質には式量を用いよ。

ア. 液体a~eのうち, 水以外の液体を調製する際に溶解させた無機化合物のすべてに含まれている共通元素はHのみであった。また, 液体a~eのpHの値は $e < a < b < d < c$ の順であった。液体a~eを常温常圧でそれぞれ別々に放置して水がなくなるまで乾燥させたところ, cにだけ固体が残り, 他は何も残らなかった。また, 液体cを炎の中に入れると黄色を呈した。

イ. 硝酸銀の水溶液に液体aを加えたところ, 無色透明なままであった。一方, 硝酸銀の水溶液に液体eを加えると感光性を示す難溶性の白色の沈殿を生成し, さらにチオ硫酸ナトリウムを加えると沈殿は溶解した。他方, 硝酸銀の水溶液に液体dを加えていくと, いったん暗褐色の沈殿が生成し, さらに加えると消失して無色透明になった。

ウ. 固体 f は、地殻を構成する元素のうち最も質量割合の大きい上位 2 種類の元素だけからなる化合物である。固体 f を主成分として含んでいる鉱物は、ガラスやセメントの原料として用いられている。12 g の固体 f に液体 a を加えたところ、すべて反応して溶解した。また、^③そのときの液体 a の必要量は 1.2 L であった。一方、固体 f は液体 e には溶解しなかった。

エ. 液体 c の調製の際に溶解させた無機化合物は、工業的には固体 g の水溶液を用いたイオン交換膜法によって製造されており、その副産物として生成する物質は、液体 e の調製の際に溶解させた無機化合物を工業的に製造するときの原料に使われる。

オ. 固体 h は、あらゆる物質の中でもっとも硬い無色の結晶である。3.0 g の固体 h を十分な量の酸素とともに加熱し反応させると、標準状態で 5.6 L の気体となった。次に、固体 g の飽和水溶液を調製し、液体 d に溶解させた無機化合物を充分な量加えてからこの気体を通じたところ、白色沈殿を生成した。この反応は、^④ガラスや石けんなどの化学製品の原料を得る工業用製法(ソルバー法)の反応の中の一つである。

カ. 固体 i は、動物の骨に含まれ、生命活動に欠かすことのできない元素の単体である。固体 i は、乾燥した空気に触れさせると自然発火して燃え、吸湿性を有する白い粉末を生成する。0.1 mol の固体 i より得られたこの白い粉末を水に溶かしたところ、酸性を示し、中和に液体 c を 1.20 L 要した。

問 i つぎの記述のうち、正しいものはどれか。

1. a～eには、2価の酸あるいは2価の塩基が含まれているものがある。
2. a～eの調製の際に加えた無機化合物のうち、分子量または式量が水の分子量より大きいものは2種類である。
3. 下線①の沈殿物の式量と下線②の沈殿物の式量では、②の方が大きい。
4. 下線③の反応は酸化還元反応である。
5. 下線④の白色沈殿は水に溶解させると酸性を示す。

問 ii f～iの無機物の分子量または式量の大小関係について誤っているものはどれか。

1. $f < g$
2. $f > h$
3. $f < i$
4. $g > h$
5. $g > i$
6. $h < i$

(下書き用紙)

8 9種類の金属元素, Li, Al, K, Ca, Fe, Cu, Zn, Ag, Pbについて, 下の問に答えよ。ただし各元素の原子量は, Li = 7, N = 14, O = 16, Al = 27, K = 39, Ca = 40, Fe = 56, Cu = 64, Zn = 65, Ag = 108, Pb = 207, ファラデー定数は 9.65×10^4 C/mol とする。

問 i ダニエル電池と同様に, 2種類の金属と, それらの硝酸塩の水溶液で構成される電池を作製した。ただし, 金属と硝酸塩は, 上述の9種類の金属元素から2つを選び用いた。この電池を, 0.0200 A で20分間放電させたところ, 負極活物質が6.96 mg 減少した。

次に, この電池で正極活物質として用いた金属の硝酸塩の水溶液を電気分解する。この硝酸塩を水に溶解すると無色の溶液となった。この硝酸塩を0.0500 mol/Lの濃度で含む水溶液1.00 Lに, 室温, 0.200 A で2時間電気を流すと, 陰極に金属が析出したが, 陽極では気体のみが発生した。また, 水溶液に含まれる金属イオンの濃度は0.0400 mol/L以下に低下した。

上述の電池で, 正極および負極として用いた金属の元素記号を, つぎの中からそれぞれ選び, 数字で答えよ。

- | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1. Li | 2. Al | 3. K | 4. Ca | 5. Fe |
| 6. Cu | 7. Zn | 8. Ag | 9. Pb | |

正極 負極

問 ii 問 i で行った電気分解において陰極に析出した金属の質量を求めよ。ただし、電気分解に使われたすべての電子は、溶液中に含まれる金属イオンを金属まで還元するために消費されたとする。解答は小数点以下第 2 位を四捨五入して、下の形式により示せ。

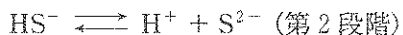
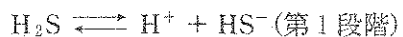
g

9 つぎの問に答えよ。

問 i つぎの記述のうち、正しいものはどれか。

1. 0.100 mol/L の酢酸水溶液 10 mL を水で希釈して 1000 mL とした。このとき pH は 1.5 以上増大する。
2. 強塩基と弱塩基とでは、必ず強塩基の方が水への溶解度 (g/L) は大きい。
3. 塩酸を用いてアンモニア水を中和滴定するとき、指示薬としてフェノールフタレインを用い、中和点の判定は水溶液が無色になったことで行う。
4. 塩化アンモニウムを室温で水に溶かしたとき、この水溶液中に存在する H^+ 、 NH_4^+ 、 NH_3 、 Cl^- 、 NH_4Cl のうち、濃度の最も高い成分は Cl^- である。
5. 塩化ナトリウムの飽和水溶液に、温度を一定に保ったまま希硫酸を加えると、塩化ナトリウムの沈殿が生じる。
6. アレーニウスの定義による酸とブレンステッドの定義による塩基を反応させると必ず水が生じる。

問 ii 水素イオン濃度を酸性から中性の領域で様々な調整した 0.100 mol/L の塩化鉄(II)水溶液がある。これらに H_2S を飽和になるまで吹き込んだとき FeS の沈殿が生じるかどうかを調べた。 FeS の沈殿が生じたときの水溶液の水素イオン濃度を測定したところ、最大で 4.20×10^{-4} mol/L であった。 H_2S は以下のように 2 段階に電離する。第 1 段階の電離定数が 8.40×10^{-8} mol/L であるとき、第 2 段階の電離定数はいくらか。



ただし、 FeS の溶解度積は 6.00×10^{-18} mol²/L² とする。また、硫化水素の飽和溶解度は 0.100 mol/L であり、電離度が小さいため、飽和溶液における分子としての H_2S の濃度も 0.100 mol/L とみなしてよいものとする。解答は有効数字 3 桁目を四捨五入して、下の形式により示せ。

$$1. \quad \boxed{} \times 10^{-1} \boxed{} \text{ mol/L}$$

(下書き用紙)

(下書き用紙)

化学の問題は大きな3つのグループ、第Ⅰ問(問題1, 2, 3)、第Ⅱ問(問題4, 5, 6)、第Ⅲ問(問題7, 8, 9)から構成されている。

注意Ⅰ 体積の単位「リットル」はLで表す。

注意Ⅱ 問題1の問ii, 問題3の問ii, 問題6の問iii, 問題7, 問題9の問iについては、1つまたは2つの正解がある。答案用紙の所定の枠の中に、正解の番号を記入せよ。

解答例： 1 水はどんな元素からできているか。

1. 水素と窒素
2. 炭素と酸素
3. 水素と酸素
4. 窒素と酸素

1

	3
--	---

または

3	
---	--

解答例： 2 水を構成している元素は、つぎのうちどれか。

1. 水素
2. 炭素
3. 窒素
4. 酸素

2

1	4
---	---

または

4	1
---	---

注意Ⅲ 問題2の問ii, 問題3の問iii, 問題4については、指示にしたがって答案用紙の所定の枠の中に適切な構造あるいは式を記せ。

注意Ⅳ 問題6の問iiについては、指示にしたがって答案用紙の所定の枠の中に適切な元素記号を記せ。

注意Ⅴ その他の問については、答案用紙の所定の枠の中に、0から9までの適当な数字を1枠に1つ記入せよ。

解答例： 5 ベンゼン分子は何個の炭素原子で構成されているか。

5

0	6
---	---

解答例： 6 つぎの問に答えよ。

問i 水分子には何個の水素原子が含まれているか。

問ii 水分子には何個の酸素原子が含まれているか。

6

┌───┐	┌───┐
i	ii
└───┘	└───┘
2	1
個	個