

(平成 25 年度前期日程)

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 20 ページ，答案用紙は 3 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。

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 問題1, 問題3の問i, 問題6の問i, 問題8の問i, 問iii, 問題9の問iv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Ⅱ 問題5の問i～問iiiについては、1組または2組の正解がある。答案用紙の所定の枠の中に、正解の番号を記入せよ。

注意Ⅲ 問題3の問ii, 問iii, 問題8の問ii, 問題9問iii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式あるいは構造を記せ。

注意Ⅳ 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	個	1
2	個	1

第 I 問 (50 点満点)

問題 1, 問題 3 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。問題 2 の各問については, 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。問題 3 の問 ii, 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式を記せ。

1 希薄水溶液の性質に関するつぎの記述のうち, 正しいものはどれか。ただし, 水のモル凝固点降下, モル沸点上昇はそれぞれ K_f [$\text{K}\cdot\text{kg}/\text{mol}$], K_b [$\text{K}\cdot\text{kg}/\text{mol}$] とする。また溶質はすべて不揮発性であるとする。

1. 定温定圧下で, 水溶液の浸透圧は重力加速度の大きさに依存して変化する。
2. 定温定圧下で, 同じ質量モル濃度のショ糖と塩化ナトリウムの水溶液では, それらの浸透圧は等しい。
3. 1 mol の溶質を M [kg] の水に溶かしたとき, その水溶液の沸点上昇度は K_b/M [K] より大きくなることはない。
4. 水に食塩を溶かすと, 水の蒸気圧は減少する。
5. 尿素 1 mol を水に溶かしてできた m [kg] の水溶液の凝固点降下度は K_f/m [K] である。

(下書き用紙)

2 容積を変えることのできる3つの密閉容器ア～ウに、それぞれ気体の溶解していない1.00 Lの水を入れて、つぎの実験1～5を行った。下の問に答えよ。ただし、気体はすべて理想気体としてふるまい、ヘンリーの法則に従って水に溶解し、速やかに平衡状態に達するものとする。また、水の飽和蒸気圧は300 Kにおいて $4.00 \times 10^3 \text{ Pa}$ とし、液体の水の体積は一定であるものとする。気体定数は $8.3 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ とする。

実験1 容器アに $5.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ の酸素を入れ、容器内の気体の体積を0.100 L、容器の温度を300 Kとしたところ、容器内の圧力が $9.80 \times 10^4 \text{ Pa}$ となった。この状態をAとする。

実験2 状態Aから、温度を一定に保ちながら容器内の気体の体積を0.250 Lとした。この状態をBとする。

実験3 容器イにメタンを入れ、容器内の気体の体積を0.100 L、容器の温度を300 Kとしたところ、気体中のメタンの分圧が $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ となった。このとき、メタンは水に $1.40 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 溶解した。

実験4 容器ウに酸素、メタンの混合気体を入れ、容器内の気体の体積を0.100 L、容器の温度を300 Kとしたところ、容器内の圧力は $1.99 \times 10^5 \text{ Pa}$ となった。この状態をCとする。

実験5 状態Cから、容器内のすべてのメタンを完全燃焼させたところ、容器内の気体の酸素の物質質量と水に溶解した酸素の物質質量の和は $5.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ となった。

問 i 状態 A において、水に溶解した酸素の物質量はいくらか。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。

$$\square \square . \square \times 10^{-3} \text{ mol}$$

問 ii 状態 B において、気体中の酸素の分圧はいくらか。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。

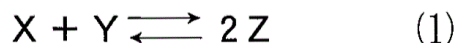
$$\square \square . \square \times 10^4 \text{ Pa}$$

問 iii 状態 C において、気体中のメタンの分圧はいくらか。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。

$$\square \square . \square \times 10^4 \text{ Pa}$$

3 つぎの文を読み、下の問に答えよ。

容積 $V[\text{L}]$ の密閉容器に気体 X と気体 Y を入れ、温度 $T[\text{K}]$ に保ったところ、下の式(1)で表される可逆反応によって、気体 Z が生成し平衡状態となった。この状態を A とする。



この反応において、正反応の反応速度は、気体 X と気体 Y の濃度の積に比例し、速度定数は $a[\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})]$ で表される。逆反応の反応速度は、気体 Z の濃度の 2 乗に比例する。気体はすべて理想気体としてふるまうものとし、気体定数は $R[\text{Pa}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})]$ とする。

問 i 式(1)の反応に関するつぎの記述のうち、正しいものはどれか。

1. 触媒を加え活性化エネルギーを減少させると、正反応の反応速度が減少する。
2. 温度を上昇させると、逆反応の反応速度が増大する。
3. 正反応が発熱反応であるとき、温度を上昇させると、平衡定数の値は増加する。
4. 温度一定のまま、この混合気体の体積を変化させると、平衡定数の値は変化する。
5. 全圧一定のまま温度を変化させても、平衡定数の値は変わらない。

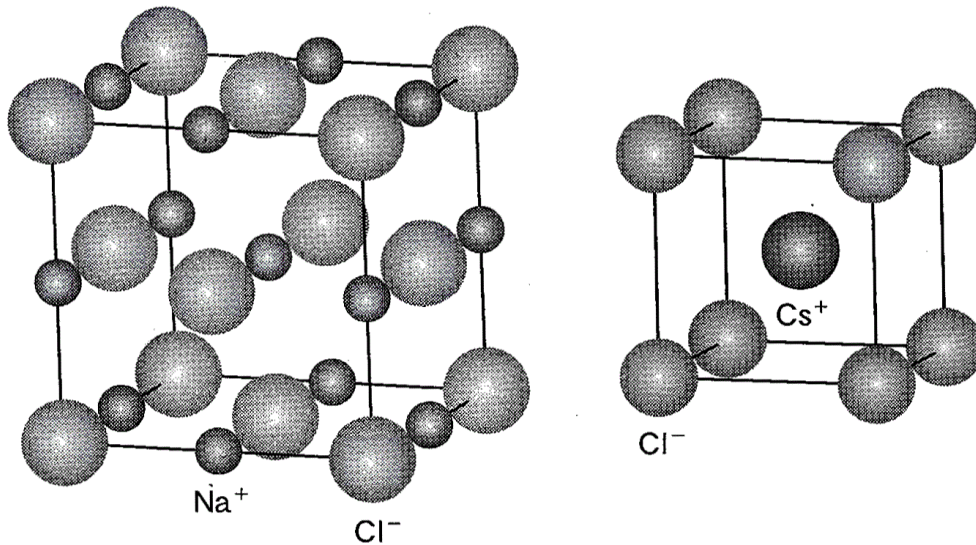
問 ii 状態 A における気体の全圧は $P[\text{Pa}]$ であった。また、気体 X と気体 Y の分圧は等しく、気体 Z の分圧は全圧の半分であった。状態 A における逆反応の反応速度 $v_A[\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})]$ を、 a 、 P 、 T 、 R を用いて表せ。

問iii 状態 A において温度 T [K] に保ち、触媒を加え、状態 A における気体 X の物質質量と同じ物質質量の気体 X を追加したところ、新しい平衡状態になった。この状態を B とする。状態 B における正反応の速度定数は b [L/(mol·s)] となった。状態 B における逆反応の反応速度は v_A の何倍になるかを、 a , b , P , T , R のうちから必要なものを用いて表せ。

第II問 (50点満点)

問題5の問i～問iiiについては、1組または2組の正解がある。問題6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。

- 4 塩化ナトリウムと塩化セシウムの結晶は、図のような単位格子をもつ。これらの結晶に関する下の問に答えよ。



- 問i 塩化ナトリウムの単位格子内にある塩化物イオンの数は、塩化セシウムの単位格子内にある塩化物イオンの数の何倍か。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。

倍

問 ii 塩化ナトリウム中の、ある塩化物イオンに最も近いナトリウムイオンの総数は、塩化セシウム中の、ある塩化物イオンに最も近いセシウムイオンの総数の何倍か。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.

--	--

 倍

問 iii 塩化ナトリウム中の、ある塩化物イオン X に最も近いナトリウムイオン A_1, A_2, \dots を考える。これら A_1, A_2, \dots に最も近い塩化物イオンのうち、X を除いた塩化物イオンの総数は何個か。

5 金属元素 a~g は、つぎの 1~8 のいずれかであり互いに異なる。これらを用いた実験 1~7 に関する下の問に答えよ。ただし各問について、1 組または 2 組の正解がある。

- | | | | |
|-------|-------|-------|-------|
| 1. Na | 2. Ba | 3. Fe | 4. Cu |
| 5. Ag | 6. Zn | 7. Al | 8. Pb |

実験 1 水に a の単体を加えると、激しく反応しながら溶解した。この水溶液を適量の油脂と反応させたところセッケンを生じた。このセッケンを水に溶かし、十分な量の塩化カルシウム水溶液を加えてよくかき混ぜた。

実験 2 空気中で b の酸化物を加熱すると、気体が発生し同時に金属が析出した。b の単体に硝酸を加えると気体が発生しながら溶解した。この反応で生成した塩を水に溶かした水溶液に、アンモニア水を加えると沈殿が生じた。さらにアンモニア水を加えると、その沈殿が溶解した。この溶液に、十分な量のアセトアルデヒドを加え加温した。

実験 3 c の単体と水を室温で反応させると、気体が発生しながら溶解した。この水溶液①をきれいな白金線につけ、バーナーの外炎の中に入れると黄緑色の炎が観察された。また、水溶液①に希硫酸を加えると白色の沈殿が生じた。これに、加えた希硫酸と同体積の濃塩酸をさらに加え、よくかき混ぜた。

実験 4 d の単体を熱濃硫酸と反応させると溶解した。この反応で生成した硫酸塩を水に溶かした水溶液②に硫化水素を吹き込むと黒色の沈殿が生じた。また水溶液②に、水酸化ナトリウム水溶液を加えると青白色の沈殿が生じた。水溶液②に、酒石酸ナトリウムカリウムを水酸化ナトリウム水溶液に溶かしたものを混合し、さらに十分な量のアセトアルデヒドを加えて加温した。

実験 5 e の酸化物は、酸とも強塩基とも反応した。e の単体を、水酸化カリウム水溶液と反応させると、無色の水溶液③が得られた。水溶液③を、炭素電極を用いて短時間電気分解した。また、水溶液③に硫化水素を吹き込むと、白色の沈殿が得られた。

実験6 fの単体に塩酸を加えると、水素を激しく発生しながら溶解し、水溶液④が得られた。水溶液④に、過剰のアンモニア水を加えると白色の沈殿が生じた。また水溶液④に、水酸化ナトリウム水溶液を加えて弱塩基性にした。

実験7 gの単体に塩酸を加えると、水素を発生しながら溶解した。この溶液に、適当な酸化剤を加えると黄褐色の溶液になった。この反応で生じたgのイオンと塩化物イオンとの塩を水に溶かした後、中性にして水溶液⑤を得た。水溶液⑤に硫化水素を吹き込むと黒色の沈殿が生じた。また水溶液⑤に、過剰の水酸化ナトリウム水溶液を加えると沈殿が生じた。gの酸化物とfの単体をよく混合し、着火すると激しく反応した。反応終了後、室温まで冷却した。

問 i 下線で示す実験操作を終了したとき、各実験1～7それぞれで最初に用いた金属元素a～gの単体が得られず、さらに各実験1～7それぞれで最初に用いた金属元素a～gを含む化合物も固体として得られない実験の番号を1～7から選び、またその金属元素の番号を1～8から選べ。

実験番号 金属元素の番号

--	--

実験番号 金属元素の番号

--	--

問 ii 各実験において、下線で示す実験操作を終了したとき、最初に用いた金属元素 a~g が、主に 2 価の陽イオンで存在する実験の番号を 1~7 から選び、またその陽イオンの金属元素の番号を 1~8 から選べ。

実験番号 金属元素の番号

--	--

実験番号 金属元素の番号

--	--

問 iii 各実験において、下線で示す実験操作を終了したとき、最初に用いた金属元素 a~g の単体が生成する実験の番号を 1~7 から選び、またその金属元素の番号を 1~8 から選べ。

実験番号 金属元素の番号

--	--

実験番号 金属元素の番号

--	--

(下書き用紙)

6 溶液 A は 0.100 mol/L のアンモニア水であり、その pH は 11.20 であった。溶液 B は 0.100 mol/L の塩酸である。10.0 mL の溶液 A に、溶液 B を滴下して中和し、溶液 C を得た。さらに、溶液 C に、20.0 mL の溶液 A を加えて溶液 D を得た。つぎの問に答えよ。ただし、溶液 A~D の温度は同じであり、アンモニア水の電離度は 1 に比べて著しく小さい。また、水のイオン積を $1.00 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ とする。必要であれば $\log_{10} 2 = 0.30$, $\log_{10} 3 = 0.48$ を用いよ。

問 i つぎの記述のうち、正しいものはどれか。

1. 溶液 A と、純水で溶液 A を 10 倍に希釈した溶液とでは、前者の方が NH_4^+ の濃度が高い。
2. 溶液 A 10.0 mL の中和に必要な溶液 B の量は 10.0 mL より少ない。
3. 溶液 A と溶液 C では、溶液 A の方が NH_4^+ の濃度が高い。
4. 溶液 C を純水で 10 倍に希釈すると pH が減少する。
5. 溶液 C と溶液 D のそれぞれに、溶液 A を 1.00 mL ずつ加えたときの pH 変化は、溶液 C の方が大きい。
6. 溶液 C と溶液 D のそれぞれを、純水で 10 倍に希釈したときの pH 変化は、溶液 D の方が大きい。

問 ii 溶液 A における、アンモニアの電離定数 K_b の対数 $\log_{10} K_b$ 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。

$$\log_{10} K_b = - \boxed{} \boxed{} . \boxed{} \boxed{}$$

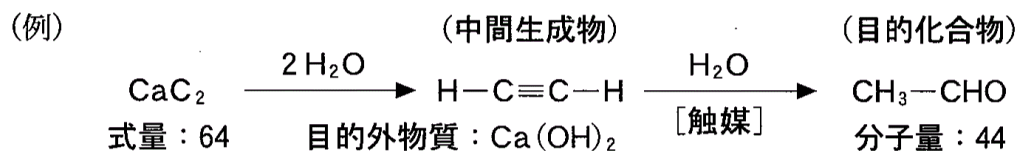
問iii 溶液DのpHはいくらか。解答は小数点以下第2位を四捨五入して、下の形式により示せ。

$$\text{pH} = \square . \square$$

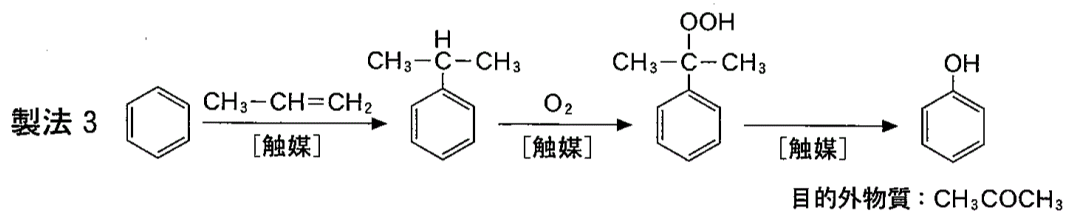
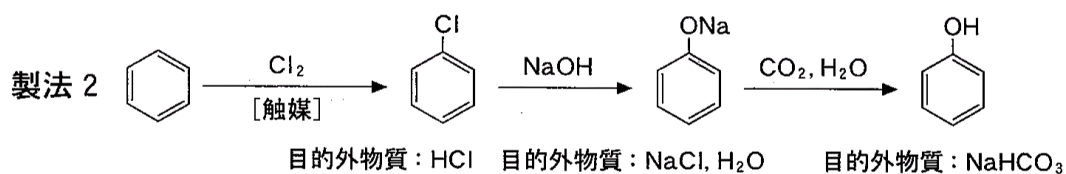
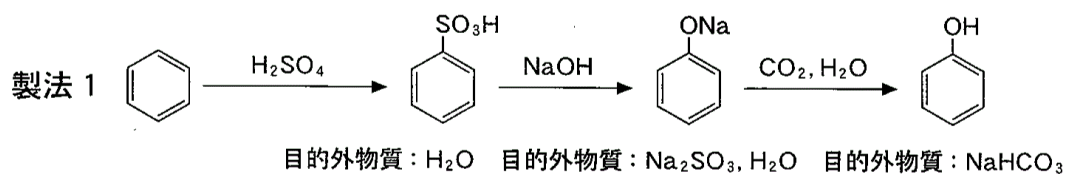
第Ⅲ問 (50点満点)

問題8の問i, 問iii, 問題9の問iv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8の問ii, 問題9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。

- 7 目的とする化合物(以下目的化合物という)を1 mol 得るために必要な物質(溶媒
および触媒を除く)の質量の総和を, 目的化合物1 mol の質量で除した値を x とす
る。ただし, 目的化合物を得る過程で中間生成物以外に生成する物質(以下目的外
物質という)は, 以降の反応で再利用しないものとする。例えば, (例)に示すアセ
トアルデヒドの製法において, 必要な物質は炭化カルシウムと水であり, x の値は
小数点以下第2位を四捨五入すると2.7となる。この x の値は, 合成法の効率を考
える1つの指針となり, 1に近いほど無駄なく物質を使用していることになる。



フェノールを目的化合物とする製法1～3について x の値を比較し、下の問に答えよ。ただし、製法1～3では、必要な物質および目的外物質に係数を付していない。また、各元素の原子量および主な化合物の分子量は、 $H = 1$ 、 $C = 12$ 、 $O = 16$ 、 $Na = 23$ 、 $S = 32$ 、 $Cl = 35.5$ 、ベンゼン=78、フェノール=94とする。



問 i 最大と最小の x の値を与える製法の番号を、それぞれ1～3から選べ。

問 ii 製法1～3における x の値のうち、2番目に大きい値はいくらか。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。

□ . □

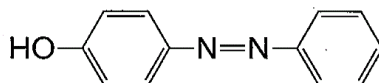
8 つぎの問に答えよ。ただし、シス-トランス異性体は考慮しないものとする。

問 i つぎの記述のうち、誤っているものはどれか。

1. 炭素原子，窒素原子，および酸素原子を比べると，価電子の数が多い原子ほど原子価の値が小さい。
2. メタン分子では，すべての電子が共有結合に用いられている。
3. メタン分子，アンモニア分子，および水分子では，1分子中の共有電子対の数と非共有電子対の数を足した値が互いに等しい。
4. アセチレン分子と窒素分子では，1分子中の共有電子対の数と非共有電子対の数を足した値が互いに等しい。
5. トルエン分子とフェノール分子では，1分子中の総電子数が互いに等しい。
6. トルエン分子とフェノール分子では，1分子に含まれるすべての原子の原子価の総和が互いに等しい。

問 ii 化合物 A は炭素と水素から構成され，つぎのア～エで述べるそれぞれの値が下に示す化合物 B における値と等しい。

- ア. 総電子数
- イ. ベンゼン環の数
- ウ. ベンゼン環に直接結合した水素原子の数
- エ. 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

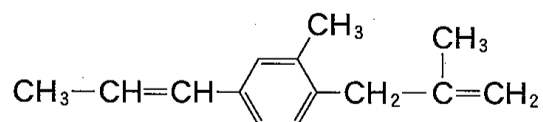


化合物 B

また、化合物 A に触媒存在下で水素を付加させると、不斉炭素原子をもつ化合物が生成する。なお、この反応において、ベンゼン環は変化しない。

化合物 A の構造を例にならって示せ。

(例)



問 iii 化合物 C は、炭素、水素、酸素から構成され、問 ii のア～エで述べた値が化合物 B における値と等しい。つぎの記述のうち、C として考えられる化合物に関して誤っているものはどれか。

1. 塩化鉄(III)水溶液で呈色するものがある。
2. ヨードホルム反応を示すものがある。
3. 炭酸水素ナトリウムと反応させたときに、二酸化炭素が生成するものがある。
4. エステル結合をもち、加水分解により酢酸を生じるものがある。
5. 1分子に含まれるすべての原子の原子価の総和が、化合物 B における値と等しいものがある。
6. 1分子に含まれるすべての原子の原子価の総和は、化合物 A における値より必ず小さい。

9 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、 $H = 1$ 、 $C = 12$ 、 $N = 14$ 、 $O = 16$ とする。

化合物 A は、炭素、水素、窒素、酸素からなる分子量 331 の化合物であり、アミノ基とカルボキシ基が同じ炭素原子上に結合した構造をもつ。また、A は複数のエステル結合をもつ。

A を完全に加水分解したところ、1 mol の A から化合物 B、C、D のみがそれぞれ 1 mol ずつ得られた。一方、A をおだやかな条件で加水分解したところ、B、C、D 以外に、エステル結合が一部保たれたままの化合物がいくつか得られた。そのうちの 2 つは、分子量 191 の化合物 E と分子量 202 の化合物 F であった。

化合物 E を完全に加水分解すると B と C のみが、また F を完全に加水分解すると C と D のみが生成した。ここで、1 mol の E を完全に加水分解するためには、1 mol の水が、また 1 mol の F を完全に加水分解するためには、2 mol の水が必要であった。

得られた化合物 C は 2 価アルコールであり、これを酸化すると C と同じ炭素数を持ち、還元性を示す 2 価カルボン酸 G に変換された。

一方、化合物 B はアミノ酸の一種であり、1 つの不斉炭素原子をもっていた。このアミノ酸の一方の光学異性体は小麦に多く含まれ、そのナトリウム塩はうまみ成分としても知られている。

問 i 33.1 mg の化合物 A を完全燃焼させたところ、61.6 mg の二酸化炭素と 18.9 mg の水、および窒素酸化物のみが生成した。このうち窒素酸化物を、銅を用いてすべて還元したところ、窒素原子を含む物質として単体の窒素のみが 1.40 mg 生じた。化合物 A に含まれる酸素の割合は、質量パーセントでいくらか。解答は、小数点以下第 1 位を四捨五入して、下の形式により示せ。

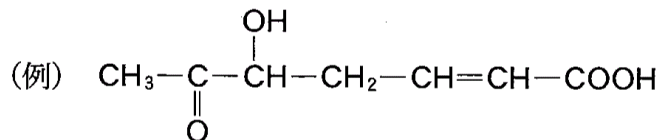
--	--

 %

問 ii 6.62 g の化合物 A を完全に加水分解すると、最大で何 g の化合物 D が得られるか。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

問 iii 化合物 D は炭素、水素、酸素からなり、第二級アルコール構造をあわせもつ 2 価カルボン酸であった。また、D は不斉炭素原子を含んでいなかった。D の構造を例にならって示せ。



問 iv つぎの記述のうち、誤っているものはどれか。

1. 化合物 A に含まれる不斉炭素原子の数は 2 つである。
2. 化合物 B の等電点の値は、グリシンの等電点の値より大きい。
3. 化合物 C をテレフタル酸と縮合重合させて得られる高分子化合物は、ペットボトルの素材として利用されている。
4. 化合物 F は単体のナトリウムと反応し、水素を発生する。
5. 化合物 G を酸性水溶液中にて過マンガン酸カリウムと反応させると、無色、無臭の気体が発生する。