

(平成 29 年度前期日程)

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 30 ページ、答案用紙は 1 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. 問題冊子および答案用紙は切りはなさないこと。
6. 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
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

7. 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。

第 I 問 (50 点満点)

問題 1、問題 2 と問題 3 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 4 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 5 については、指示にしたがって所定の枠の中に適切な数値または式を記せ。

1 つぎの記述のうち、正しいものはどれか。

1. NaI の融点は NaCl の融点よりも高い。
2. 20 °C、 1.0×10^5 Pa で液体の単体は 2 つある。
3. 大気中の CO₂ 分子 1 個の質量はすべて同じである。
4. 溶液のモル濃度は温度を変化させても変わらない。
5. 原子や分子などが規則正しく配列した状態を固体という。
6. ある分子 1 mol あたりの質量を、その分子の分子量という。
7. 標準状態での気体 1 mol あたりの体積は、H₂ のほうが NH₃ よりも大きい。

(下書き用紙)

2 つぎの記述のうち、誤っているものはどれか。

1. 気体分子どうしの反応において温度を低くすると、発熱反応の反応速度は減少する。
2. 温度一定の条件下で反応物の濃度を変えても、反応の速度定数は変化しない。
3. ある反応に触媒を加えると、活性化エネルギーは変化するが反応熱は変化しない。
4. 可逆反応において触媒を加えたとき、正反応の反応速度が大きくなると、逆反応の反応速度も大きくなる。
5. 気体分子どうしの反応において、温度一定の条件下で圧力を変化させても、反応速度は変化しない。
6. 気体分子どうしの反応において、温度を高くすることにより反応物の衝突回数が2倍になると、反応速度も2倍になる。

3 つぎの式で表される反応に関する記述を読み、下の問に答えよ。



反応(1)は水蒸気メタン改質、反応(2)は水性ガスシフト反応と呼ばれ、両者を組み合わせて天然ガスから水素が製造されている。どちらも、水が水蒸気となる高温で行われる可逆反応である。

ここで、メタン、一酸化炭素、水素の燃焼熱はそれぞれ 891 kJ/mol, 283 kJ/mol, 286 kJ/mol, 水の蒸発熱は 44.0 kJ/mol とする。ただし、メタンと水素の燃焼熱は液体の水が生成するときの値である。すべての気体は理想気体としてふるまい、反応熱は温度と圧力に依存しないものと考えてよい。

問 つぎの記述のうち、誤っているものはどれか。

1. 反応温度を上げると、反応(1)の平衡は左に移動する。
2. 圧力を上げると、反応(1)の平衡は左に移動する。
3. 反応温度を上げると、反応(2)の平衡は左に移動する。
4. 圧力を上げると、反応(2)の平衡は左に移動する。
5. メタンと水蒸気から二酸化炭素と水素が生成する反応は吸熱反応である。
6. 反応(1)、反応(2)いずれも、右向きの反応では炭素原子の酸化数が増加する。



(下書き用紙)

この用紙は、
 1. 申請書の添付書類として提出する。
 2. 申請書の本文に代りて提出する。
 3. 申請書の本文に代りて提出する。
 4. 申請書の本文に代りて提出する。
 5. 申請書の本文に代りて提出する。
 6. 申請書の本文に代りて提出する。
 7. 申請書の本文に代りて提出する。
 8. 申請書の本文に代りて提出する。
 9. 申請書の本文に代りて提出する。
 10. 申請書の本文に代りて提出する。

4 容積 0.831 L の密閉容器内に酢酸を入れて温度を 440 K としたところ、酢酸はすべて気体となり、単量体 CH_3COOH と二量体 $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ が存在する平衡状態となった。このとき気体の全圧は $4.40 \times 10^5 \text{ Pa}$ であった(状態 A)。これをさらに加熱すると、すべての酢酸が無水酢酸となった。容器内の温度を 440 K にもどしたところ、無水酢酸と水のみが気体として存在し、気体の全圧は $7.70 \times 10^5 \text{ Pa}$ となった。状態 A における酢酸の単量体の分圧 $P_M [\text{Pa}]$ と二量体の分圧 $P_D [\text{Pa}]$ の比はいくらか。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。ただし、各成分気体は理想気体としてふるまうものとする。また、気体定数は $8.31 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ とする。

$$\frac{P_M}{P_D} = 0. \boxed{\quad} \boxed{\quad}$$

(下書き用紙)

5 温度 T [K] の条件で、容積 V_1 [L] の密閉容器に圧力 P_1 [Pa] の窒素を充てんし、さらに、窒素が溶け込んでいない水 $V_1/2$ [L] を加えたところ、窒素の圧力は最終的には一定の値 P [Pa] となった。 P を求めよ。

ただし、温度 T [K] において圧力 P_0 [Pa] の窒素が 1 L の水に溶け込む体積を V_0 [L] とする。また、窒素は理想気体としてふるまうものとし、窒素が溶け込んで水の水の体積は変化しないものとする。気体定数を R [Pa·L/(mol·K)] とし、解答は T, R, P_0, P_1, V_0, V_1 のうち必要なものを用いて示せ。

第Ⅱ問 (50点満点)

問題6, 問題7と問題8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9の間iと問題10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9の間iiについては, 指示にしたがって所定の枠の中に適切な数値を記せ。

6 つぎの記述のうち, 正しいものはどれか。

1. 第6周期までのアルカリ金属は, 炎色反応を示す。
2. 2族元素の単体は, 常温の水と反応して水素を発生する。
3. ハロゲンは, 原子番号が大きくなるほど, 電気陰性度およびイオン化エネルギーが小さくなる。
4. 酸素, リンおよび硫黄の同素体の種類は, それぞれ2つである。
5. ケイ素の単体の結晶と炭素の単体であるダイヤモンドは, ともに絶縁体である。
6. 鉄と銅の単体は不動態を作るので, 濃硝酸には溶けない。

7 つぎの記述ア～オを読み、下の問に答えよ。ただし、下線部は主成分のみを考え、気体 a～e は互いに異なる。

ア. 石灰石を加熱したところ、白色の固体 A と気体 a が生じた。

イ. 石英とコークスを混合して加熱したところ、固体 B と気体 b が生じた。

ウ. 岩塩に過剰な濃硫酸を加えて加熱したところ、白色の固体 C と気体 c が生じた。

エ. ホタル石に濃硫酸を加えて加熱したところ、白色の固体 D と気体 d が生じた。

オ. 黄鉄鉱(二硫化鉄(II))を燃焼させたところ、赤褐色の固体 E と気体 e が生じた。

問 つぎの記述のうち、誤っているものはどれか。

1. A～Eのうち、塩基性酸化物は2つである。
2. a～eのうち、無色で刺激臭があるのは2つである。
3. a～eのうち、水溶液中で強酸として働くのは1つである。
4. オの反応では、黄鉄鉱を構成している元素の酸化数がすべて増える。
5. Bの結晶はダイヤモンド型構造をもつ。
6. Dを構成している元素はすべてセッコウに含まれている。

1954年10月15日 (下書 き用紙) 1954年10月15日

8 Al^{3+} , K^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} の金属イオンを、それぞれ 0.1 mol/L 含む混合水溶液に、つぎのア～エの操作を順に行った。下の問に答えよ。

- ア. 混合水溶液に希塩酸を十分に加え、生じた沈殿をろ過により分離した。
- イ. アで得たる液に硫化水素を十分に吹き込み、生じた沈殿をろ過により分離した。
- ウ. イで得たる液を煮沸して硫化水素を除いた後、希硝酸を加えた。さらにアンモニア水を過剰に加え、生じた沈殿をろ過により分離した。
- エ. ウで得たる液に硫化水素を十分に吹き込んだ。生じた沈殿をろ過により分離した。

問 つぎの記述のうち、誤っているものはどれか。

1. 最初の混合水溶液に希硫酸を十分に加えて生じる沈殿には、アで得た沈殿と共通の金属イオンが含まれる。
2. アで得た沈殿を熱水に加えてろ過し、ろ液にクロム酸カリウム溶液を加えると、黄色の沈殿が生じる。
3. イで得た沈殿には、単体が真ちゅうの原料である金属のイオンが含まれる。
4. ウで得た沈殿を希塩酸で溶かし、水酸化ナトリウム水溶液を過剰に加えても、金属イオンを含む沈殿は生じない。
5. エで得た沈殿を希塩酸で溶かし、煮沸後に水酸化ナトリウム水溶液を過剰に加えても、金属イオンを含む沈殿は生じない。
6. エで得たる液を煮沸して硫化水素を除き、炭酸アンモニウム水溶液を加えても、金属イオンを含む沈殿は生じない。



（下書き用紙）

Faint, illegible text in the upper section of the page, likely bleed-through from the reverse side.



Faint, illegible text in the lower section of the page, likely bleed-through from the reverse side.

9 陽イオンのみを通す1枚の膜によって2つに仕切られた電解槽がある。電解槽の片側に濃度 $5.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ の水酸化ナトリウム水溶液を 100 mL、もう片側に濃度 1.00 mol/L の塩化ナトリウム水溶液を 100 mL 入れた。水酸化ナトリウム水溶液側に鉄電極を陰極として、塩化ナトリウム水溶液側に炭素電極を陽極として挿入し、 25°C で電気分解を行った。この電気分解に関するつぎの問に答えよ。ただし、ファラデー定数は $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ とし、この実験を行った際の水溶液の体積変化は無視できるものとする。また、発生する気体は水溶液に溶解せず、理想気体としてふるまうものとする。

問 i 5.00 A の電流で電気分解を 386 秒間行った。炭素電極から発生した気体の体積は、標準状態でいくらか。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.

--	--

 L

問 ii 問 i の電気分解を終えた後の鉄電極側の水溶液の pH はいくらか。ただし、 25°C における水のイオン積を $1.00 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ とし、また、 $\log_{10} 2 = 0.301$ 、 $\log_{10} 3 = 0.477$ とする。解答は小数点以下第 2 位を四捨五入して示せ。

(下書き用紙)

10 結晶内の原子またはイオンが空間に占める体積の割合を充填率という。つぎの問に答えよ。ただし、結晶中の原子またはイオンはすべて球とみなし、 $\pi = 3.14$ 、 $\sqrt{2} = 1.41$ とする。

問 i 金属 M の結晶は、面心立方格子をとる。充填率はいくらか。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。ただし、最も近い原子は互いに接しているものとする。

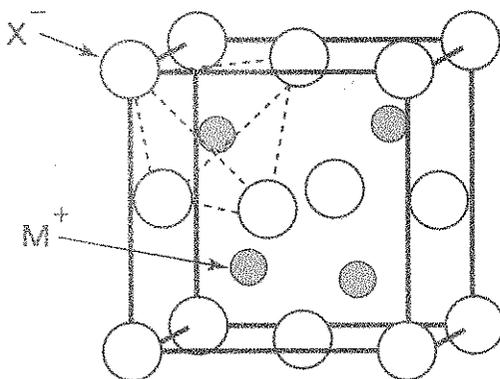
--	--

%

問 ii 化合物 MX の結晶は、図に示すゼン亜鉛鉱型構造をとる。X⁻ イオンは図中太線で示す立方体の単位格子の各頂点と面の中心に位置し、M⁺ イオンは図中点線で示す 4 個の X⁻ イオンからなる四面体空間の中心に位置する。M⁺ イオンと X⁻ イオンの半径はそれぞれ 0.600×10^{-8} cm、 2.00×10^{-8} cm とする。単位格子の一辺の長さを 6.00×10^{-8} cm としたときの化合物 MX の充填率は、問 i で求めた金属 M の充填率の何倍か。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


(下書き用紙)

第Ⅲ問 (50点満点)

問題 11, 問題 12 と問題 13 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 14 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 15 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。

11 つぎの化合物に関する記述 1 ~ 6 のうち, 誤っているものはどれか。

エタン	エチレン	アセチレン	プロパン
シクロプロパン	ブタン	ヘキサン	シクロヘキサン
シクロヘキセン	ベンゼン		

1. 25℃, 1.0×10^6 Pa で気体である化合物は 6 種類である。
2. 組成式が CH_2 である化合物は 3 種類である。
3. 完全燃焼するときに必要な酸素が, 化合物中の炭素原子 1 個あたり最も多いものはエタンである。
4. 分子中の水素原子のうち, いずれか 1 個を塩素原子に置き換えたとき, 構造異性体が生じうる化合物は 4 種類である。
5. 最も短い炭素-炭素結合をもつ化合物はベンゼンである。
6. 分子を構成するすべての原子が同一平面上にある化合物は 3 種類である。

12 分子式 $C_5H_{12}O$ をもつアルコールに関するつぎの記述のうち、誤っているものはどれか。ただし、光学異性体は考慮しないものとする。

1. 分子内に CH_3CH_2- 基をもたないアルコールは、3つである。
2. 脱水反応によって幾何異性体を生じうるアルコールは、2つである。
3. 不斉炭素原子をもつアルコールは、すべてヨードホルム反応を示す。
4. 沸点が最も低いアルコールは、アルデヒドの還元反応では得られない。
5. 過マンガン酸カリウム水溶液を加えたときに黒色沈殿を生じるアルコールは、6つである。
6. アルケンに水を付加させても、得られないアルコールがある。

(下書き用紙)

13 つぎの記述ア～エを読み、下の間に答えよ。

- ア. 化合物 a は、アセチレンにシアン化水素を付加させることで得られる。化合物 a を重合させると高分子 A が得られる。
- イ. 化合物 b は、アセチレンに塩化水素を付加させることで得られる。化合物 b を重合させると高分子 B が得られる。
- ウ. 化合物 c は、分子式 $C_6H_{11}NO$ をもち、七員環構造を含む。化合物 c を開環重合させると高分子 C が得られる。高分子 C は、分子間に多くの水素結合を有しており、強度や耐久性に優れる。
- エ. 化合物 d は、ナフサの熱分解で得られる最も小さなアルケンである。化合物 d をアルミニウム化合物と塩化チタン(IV)を触媒として 60°C 、比較的低下下で重合させると高分子 D が得られる。化合物 d を 200°C 、高圧下で重合させると高分子 E が得られる。高分子 D は、高分子 E よりも結晶部分を多く含む。

問 つぎの記述のうち、誤っているものはどれか。

1. 高分子 A の繊維は、柔軟で軽く、羊毛に似た肌触りをもつ。
2. 高分子 B は、適度な吸湿性を示し、耐摩耗性や耐薬品性に優れる。
3. 高分子 B は、燃焼させると有害なダイオキシン類を生じやすい。
4. 高分子 C と同じ官能基を有する高分子を縮合重合によって得ることができる。
5. 高分子 E は、高分子 D よりも密度が高く、透明度が低い。
6. 高分子 A～E の中に熱硬化性樹脂は含まれていない。

(下書き用紙)

14. 油脂 A に関するつぎの記述ア～ウを読み、下の問に答えよ。ただし、各元素の原子量は、 $H = 1$ 、 $C = 12$ 、 $O = 16$ 、 $K = 39$ 、 $Br = 80$ とする。

ア. 油脂 A を完全に加水分解すると、直鎖の脂肪酸 B、C、D およびグリセリンが得られた。油脂 A 20.0 g を完全に加水分解するには、4.20 g の水酸化カリウムが必要であった。

イ. 油脂 A に金属触媒を用いて水素を付加させ、得られた化合物を加水分解すると、脂肪酸 B とグリセリンのみが得られた。

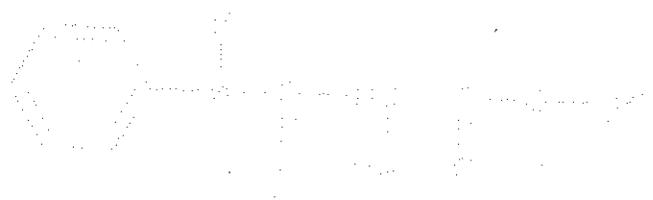
ウ. 油脂 A 20.0 g に臭素を完全に付加させるには、 7.50×10^{-2} mol の臭素が必要であった。

問 油脂 A の分子式を例にならって示せ。

(例) $CH_3(CH_2)_5OH$ の分子式：



(下書き用紙)



15 有機化合物 A~D に関するつぎの記述ア~オを読み、下の問に答えよ。

ア. A は分子式 $C_{13}H_{14}N_2O_4$ をもち、アミド結合とエステル結合を含む中性の分子である。

イ. A をおだやかに加水分解すると、B, C, D が得られる。

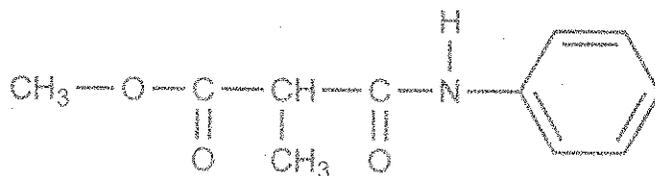
ウ. B は炭素数 6 の芳香族化合物であり、B の水溶液に塩化鉄(III)の水溶液を加えると、紫色に呈色する。

エ. C は不斉炭素原子を含まない天然の α -アミノ酸である。

オ. D は不斉炭素原子を 1 つ含み、五員環構造をもつ。D をさらに加水分解すると、等電点 3.2 の天然の α -アミノ酸が得られる。

問 化合物 A の構造式を例にならって示せ。ただし、光学異性体は考慮しなくてよい。

(例)



(下書き用紙)