

L 4 化 学

この冊子は、化学の問題で 1 ページより 20 ページまであります。

〔注 意〕

- (1) 試験開始の指示があるまで、この冊子を開いてはいけません。
- (2) 監督者から受験番号等記入の指示があったら、解答用マークシートに受験番号と氏名を記入し、さらに受験番号をマークしてください。
- (3) 解答は、所定の解答用マークシートにマークしたものが採点されます。
- (4) 解答用マークシートについて
 - ① 解答用マークシートは、絶対に折り曲げてはいけません。
 - ② マークには黒鉛筆(HBまたはB)を使用してください。
指定の黒鉛筆以外でマークした場合、採点できないことがあります。
 - ③ 誤ってマークした場合は、消しゴムで丁寧に消し、消しくずを完全に取り除いたうえで、新たにマークしてください。
 - ④ 解答欄のマークは、横 1 行について 1 箇所に限ります。
2 箇所以上マークすると採点されません。
あいまいなマークは無効となるので、はっきりマークしてください。
 - ⑤ 解答用マークシートに記載されている解答上の注意事項を、必ず読んでから解答してください。
- (5) 試験開始の指示があったら、初めに問題冊子のページ数を確認してください。
ページの落丁・乱丁、印刷不鮮明等に気づいた場合は、手を挙げて監督者に知らせてください。
- (6) 問題冊子は、試験終了後、持ち帰ってください。

(下書き用紙)

(下書き用紙)

各設問の計算に必要ならば、下記の数値を用いなさい。

原子量：H 1.0, C 12.0, N 14.0, O 16.0, Na 23.0, P 31.0, S 32.1, Cl 35.5,
K 39.1, Cu 63.6, Br 80.0, I 127

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

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

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

標準状態における理想気体のモル体積： 22.4 L/mol

特段の記述がない限り、気体はすべて理想気体としてふるまうものとする。

(下書き用紙)

1

次の(1)～(3)の間に答えなさい。

(12 点)

(1) 次の記述のうち、正しいものの番号を過不足なく選んでいる組み合わせを A 欄より選び、その番号を解答用マークシートにマークしなさい(番号の中の 0 という数字も必ずマークすること)。

- ① Ag は希硫酸に溶解する。
- ② 金属イオンとして Ag^+ のみを含む水溶液に、少量の水酸化ナトリウム水溶液を加えると、白色の Ag_2O の沈殿を生成する。
- ③ Ag_2O は過剰のアンモニア水に溶けて、錯イオンを形成する。
- ④ 金属イオンとして Ag^+ のみを含む水溶液に H_2S を通じると、酸性、塩基性いずれの条件でも黒色の Ag_2S の沈殿を生成する。

(2) 次の記述のうち、正しいものの番号を過不足なく選んでいる組み合わせを A 欄より選び、その番号を解答用マークシートにマークしなさい(番号の中の 0 という数字も必ずマークすること)。

- ① Cu が希硝酸に溶解すると、NO を発生する。
- ② 金属イオンとして Cu^{2+} のみを含む水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加え、得られた生成物を加熱すると、 Cu_2O が得られる。
- ③ 金属イオンとして Cu^{2+} のみを含む水溶液を塩基性にして、 H_2S を通じると、赤褐色の CuS を生成する。
- ④ CuS は ZnS に比べて、水に対する溶解度積が大きい。

A 欄

- | | | |
|------------|------------|---------------|
| 01 ① | 02 ② | 03 ③ |
| 04 ④ | 05 ①, ② | 06 ①, ③ |
| 07 ①, ④ | 08 ②, ③ | 09 ②, ④ |
| 10 ③, ④ | 11 ①, ②, ③ | 12 ①, ②, ④ |
| 13 ①, ③, ④ | 14 ②, ③, ④ | 15 ①, ②, ③, ④ |

(3) 次の記述は、金属イオンとして Fe^{2+} のみを含む水溶液に関するものである。(ア)～(エ)にあてはまる最も適当な色をB欄より選び、その番号を解答用マークシートにマークしなさい。ただし、同じ番号を何回用いてもよい。

- ① $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 水溶液を加えると、(ア) の沈殿を生じる。
- ② アンモニア水を加えると、(イ) の沈殿を生じる。
- ③ 塩基性にして H_2S を通じると、(ウ) の沈殿を生じる。
- ④ Fe^{2+} を Fe^{3+} に酸化して $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 水溶液を加えると、(エ) の沈殿を生じる。

B 欄

- | | | |
|--------|-------|-------|
| 1 黒 色 | 2 濃青色 | 3 青白色 |
| 4 緑白色 | 5 白 色 | 6 黄 色 |
| 7 橙 色 | 8 赤褐色 | 9 血赤色 |
| 10 赤紫色 | | |

- 2 次の記述の(i)～(iv)にあてはまる数値を有効数字が2桁になるように3桁目を四捨五入して求め、次の形式で解答用マークシートにマークしなさい。指数 c が0の場合の符号 p には+をマークしなさい。(16点)

$$\boxed{a} . \boxed{b} \times 10^{\boxed{p} \boxed{c}}$$

小数点 正負の符号

- (1) メタン CH_4 (気体)、二酸化炭素 CO_2 (気体)、水 H_2O (液体)の生成熱はそれぞれ 75 kJ/mol, 394 kJ/mol, 286 kJ/mol である。このとき、メタン CH_4 (気体)の燃焼熱は (i) kJ/mol である。
- (2) 体積が 10.0 mL でモル濃度が (ii) mol/L の希塩酸をちょうど中和するには、0.200 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液が 8.60 mL 必要である。
- (3) 炭素電極を用いて、塩化銅(Ⅱ)水溶液を 0.500 A の電流で (iii) 秒間電気分解したところ、陰極に 1.27 g の銅が析出した。発生した気体が水に溶解しないとすれば、陽極で発生する気体の体積は標準状態で (iv) L である。

(下書き用紙)

- 3** 次の記述の(i)～(iv)にあてはまる数値を有効数字が2桁になるように3桁目を四捨五入して求め、次の形式で解答用マークシートにマークしなさい。指数 c が0の場合の符号 p には+をマークしなさい。(16点)

$$\boxed{a} \cdot \boxed{b} \times 10^{\boxed{p} \boxed{c}}$$

↑
小数点
↑
正負の符号

- (1) 1.0×10^5 Pa の窒素と酸素は、ある温度で水 1.0 L に 7.0×10^{-4} mol, 1.4×10^{-3} mol だけそれぞれ溶解する。この温度条件下、窒素と酸素からなる混合気体が 1.0×10^5 Pa で水 1.0 L に接したところ、この水に溶解した窒素と酸素の質量比は平衡状態で 1.0 : 16 になった。このとき、この混合気体を構成している窒素と酸素の体積比は、1.0 : (i) である。ただし、窒素と酸素の水に対する溶解度は十分に小さく、ヘンリーの法則が成り立つものとする。
- (2) 1.0 mol/L の酢酸水溶液 (ii) mL を水で希釈し 1.0 L にすると、pH 3.0 の酢酸水溶液が得られる。ただし、酢酸の電離定数を 2.7×10^{-5} mol/L とし、その電離度の値は 1 よりも十分に小さいものとする。
- (3) 油脂 1 g をけん化するのに必要な水酸化カリウムの質量[mg]の数値をけん化価という。また、油脂 100 g に付加するヨウ素の質量[g]の数値をヨウ素価という。物質質量比 1.0 : 5.0 のステアリン酸($C_{17}H_{35}COOH$)とリノール酸($C_{17}H_{31}COOH$)から構成されている油脂(平均分子量を 880 とする)のけん化価は (iii) であり、ヨウ素価は (iv) である。なお、油脂は高級脂肪酸と 1,2,3-プロパントリオール(グリセリン)のエステルである。

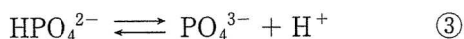
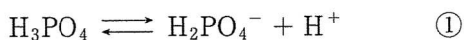
(下書き用紙)

- 4 次の記述の(ア), (イ)にあてはまる最も適当なものをA欄より, (ウ)にあてはまる最も適当なものをB欄より, (エ), (オ)にあてはまる最も適当なものをC欄より選び, その番号を解答用マークシートにマークしなさい。また, (i)にあてはまる数値を小数第3位を四捨五入して次の形式で解答用マークシートにマークしなさい。

(15 点)

a . b c
↑
小数点

リン酸(H_3PO_4)を水に溶かすと, 次のように段階的に電離する。



①, ②, ③式の電離平衡に対する平衡定数(電離定数)をそれぞれ K_1 [mol/L], K_2 [mol/L], K_3 [mol/L] とする。

- (1) リン酸水溶液では①～③式の平衡が同時に成り立っている。リン酸水溶液中の H_2PO_4^- および PO_4^{3-} の濃度をそれぞれ $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ [mol/L], $[\text{PO}_4^{3-}]$ [mol/L] とするとき, その比を H^+ の濃度 $[\text{H}^+]$ [mol/L] および K_1, K_2, K_3 を用いて表すと,

$$\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{\boxed{\text{(ア)}}}{\boxed{\text{(イ)}}}$$

となる。

- (2) リン酸二水素ナトリウム (NaH_2PO_4) とリン酸水素二ナトリウム (Na_2HPO_4) の混合水溶液は緩衝作用を示すことが知られており, リン酸緩衝液と呼ばれる。 NaH_2PO_4 および Na_2HPO_4 のいずれの塩も水溶液中ではほぼ完全に電離し, その混合水溶液中では, 電離によって生じた H_2PO_4^- と HPO_4^{2-} の間に②式の電離平衡が成立する。この反応に基づいて, リン酸緩衝液は緩衝作用を示す。

一般に、緩衝液は弱酸とその塩、あるいは弱塩基とその塩の混合水溶液からなる。このような組み合わせとしてとらえると、このリン酸緩衝液が示す緩衝作用においては、(ウ) とみなすことができる。すなわち、このリン酸緩衝液に少量の酸を加えると、

(エ)

の反応により、pH の低下を抑えることができ、また、少量の塩基を加えた場合には、

(オ)

の反応により、pH の上昇を抑えることができる。

- (3) ②式の電離定数 K_2 に対し、 $-\log_{10} K_2$ で定義される $\text{p}K_2$ の値は 25°C において 7.20 である。この値を用いて計算すると、 0.100 mol/L の NaH_2PO_4 水溶液 30.0 mL と 0.100 mol/L の Na_2HPO_4 水溶液 70.0 mL を混合して 100.0 mL としたリン酸緩衝液の pH は 25°C において (i) となる。ただし、水溶液中の NaH_2PO_4 および Na_2HPO_4 は完全に電離し、②式の電離度の値は 1 に比べて十分に小さいと考えなさい。また、ここでは②式の平衡のみを考慮し、①式と③式の平衡は考慮しなくてよい。必要であれば、 $\log_{10} 3 = 0.477$, $\log_{10} 7 = 0.845$ を用いなさい。

A 欄

- | | | | |
|-------------|--------------|---------------|------------|
| 1 K_1 | 2 K_2 | 3 K_3 | 4 K_1K_2 |
| 5 K_2K_3 | 6 K_1K_3 | 7 $K_1K_2K_3$ | 8 $[H^+]$ |
| 9 $[H^+]^2$ | 10 $[H^+]^3$ | | |

B 欄

- 1 $H_2PO_4^-$ を弱酸, NaH_2PO_4 をその塩
- 2 $H_2PO_4^-$ を弱塩基, NaH_2PO_4 をその塩
- 3 $H_2PO_4^-$ を弱酸, Na_2HPO_4 をその塩
- 4 $H_2PO_4^-$ を弱塩基, Na_2HPO_4 をその塩

C 欄

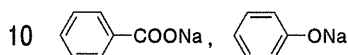
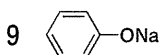
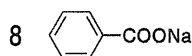
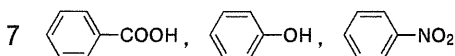
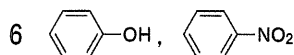
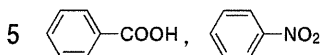
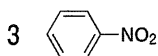
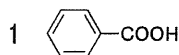
- 1 $HPO_4^{2-} + H^+ \longrightarrow H_2PO_4^-$
- 2 $HPO_4^{2-} + OH^- \longrightarrow PO_4^{3-} + H_2O$
- 3 $H_2PO_4^- + H^+ \longrightarrow H_3PO_4$
- 4 $H_2PO_4^- + OH^- \longrightarrow HPO_4^{2-} + H_2O$

(下書き用紙)

- 5 次の記述の(ア)、(イ)にあてはまる最も適当なものをA欄より選び、その番号を解答用マークシートにマークしなさい。また、(i)～(iv)にあてはまる最も適当な整数を解答用マークシートにマークしなさい。答えが1桁の整数の場合は、十の位に0をマークしなさい。(20点)

- (1) 安息香酸、フェノール、ニトロベンゼンを含むジエチルエーテル溶液を分液ロートに入れ、これに炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて振り混ぜた後に静置したところ、溶液が二層に分かれた。上層に含まれる化合物は (ア) , 下層に含まれる化合物は (イ) である。

A 欄



- (2) 分子式 $C_5H_{12}O$ で表される有機化合物のうち、金属ナトリウムと反応して水素を発生するものは (i) 個、エタノールと、対応するアルコールとの縮合反応で合成できるものは (ii) 個、酸化するとケトンが得られるものは (iii) 個ある。ただし、鏡像異性体は区別して数えなさい。

- (3) 分子式 $C_9H_{10}O_3$ で表される芳香族化合物 A は塩化鉄(III)水溶液を加えると呈色した。また、化合物 A を酸性条件下で加水分解すると、芳香族化合物 B と化合物 C が生成した。化合物 B に炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると溶解した。また、化合物 C はヨードホルム反応を引き起こした。これらの条件を満たす芳香族化合物 A の構造異性体は (iv) 個ある。

(下書き用紙)

- 6 次の記述の(ア)～(ケ)にあてはまる最も適当なものをA欄より選び、その番号を解答用マークシートにマークしなさい(番号の中の0という数字も必ずマークすること)。また、①～⑩にあてはまる最も適当なものを{ }より選び、その番号を解答用マークシートにマークしなさい。(i), (ii)にあてはまる数値を有効数字が2桁になるように3桁目を四捨五入して求め、次の形式で解答用マークシートにマークしなさい。指数 c が0の場合の符号 p には+をマークしなさい。

(21 点)

$$\boxed{a} . \boxed{b} \times 10^{\boxed{p} \boxed{c}}$$

↑
小数点
↑
正負の符号

- (1) ポリエチレンは (ア) 構造の高分子で、熱を加えると①{1 硬化, 2 軟化}し、冷却すると②{1 硬く, 2 軟らかく}なる (イ) 樹脂である。また、エテン(エチレン)を (ウ) することでポリエチレンが得られる。③{1 高圧, 2 低圧}, 高温条件下で作られたポリエチレンは、枝分かれが多い構造をもち、その結晶性は④{1 高い, 2 低い}ことから、⑤{1 硬く, 2 軟らかく}, ⑥{1 透明, 2 半透明}である。また、触媒を加えて、⑦{1 高圧, 2 低圧}, 低温条件下で作られたポリエチレンは、枝分かれが少ない構造をもち、その結晶性は⑧{1 高い, 2 低い}ことから、⑨{1 硬く, 2 軟らかく}, ⑩{1 透明, 2 半透明}である。

(2) スチレンは、工業的には鉄触媒を用いてエチルベンゼンから (エ) を脱離させて合成する。スチレンと (オ) を共重合させて合成した樹脂に特定の置換基を導入したものは、樹脂がもつイオンと溶液中に存在する同符号の別のイオンとを交換する機能をもつ。この樹脂のベンゼン環に酸性の (カ) 基を導入したものを⑪ {1 陰, 2 陽} イオン交換樹脂という。この樹脂をガラス管に詰め、上から塩化ナトリウム水溶液を通すと樹脂中の (キ) が水溶液中の (ク) と交換し、下から (ケ) が流出する。

問1 下線部(x)について以下の記述を読み、(i)にあてはまる数値を答えなさい。

スチレンと1,3-ブタジエンを共重合させて合成ゴムを得た。スチレン部位とブタジエン部位の物質質量比が1:3であるこの合成ゴムに、十分な量の臭素を加えると45gの臭素が反応した。臭素と反応した合成ゴムの質量は (i) gである。ただし、臭素はベンゼン環と反応しないものとする。

問2 下線部(y)について以下の記述を読み、(ii)にあてはまる数値を答えなさい。

5.2gのスチレンを (ウ) させてポリスチレンとし、さらに濃硫酸で処理したところ、ベンゼン環の80%に (カ) 基が導入されたイオン交換樹脂が得られた。このイオン交換樹脂をガラス円筒に詰め、0.50 mol/Lの酢酸ナトリウム水溶液70 mLを上から通した。下から得られた流出液をすべて集め、1.0 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定したところ、終点までに (ii) mLを要した。ただし、スチレンは完全にポリスチレンに変換され、イオン交換は完全に行われたものとする。

A 欄

- | | |
|----------------------------|-----------------------|
| 01 <i>p</i> -ジクロロベンゼン | 02 <i>p</i> -ジビニルベンゼン |
| 03 <i>p</i> -フェニレンジアミン | |
| 04 2-メチル-1,3-ブタジエン(イソプレン) | |
| 05 2-クロロ-1,3-ブタジエン(クロロプレン) | |
| 06 水 素 | 07 酸 素 |
| 08 窒 素 | 09 フッ素 |
| 10 希塩酸 | 11 希硝酸 |
| 12 希硫酸 | 13 酢 酸 |
| 14 水 | 15 カリウムイオン |
| 16 水素イオン | 17 ナトリウムイオン |
| 18 塩化物イオン | 19 水酸化物イオン |
| 20 アミノ | 21 スルホ |
| 22 ヒドロキシ | 23 ニトロ |
| 24 網目状 | 25 架 橋 |
| 26 鎖 状 | 27 層 状 |
| 28 熱可塑性 | 29 熱硬化性 |
| 30 熱変性 | 31 開環重合 |
| 32 縮合重合 | 33 付加縮合 |
| 34 付加重合 | |

