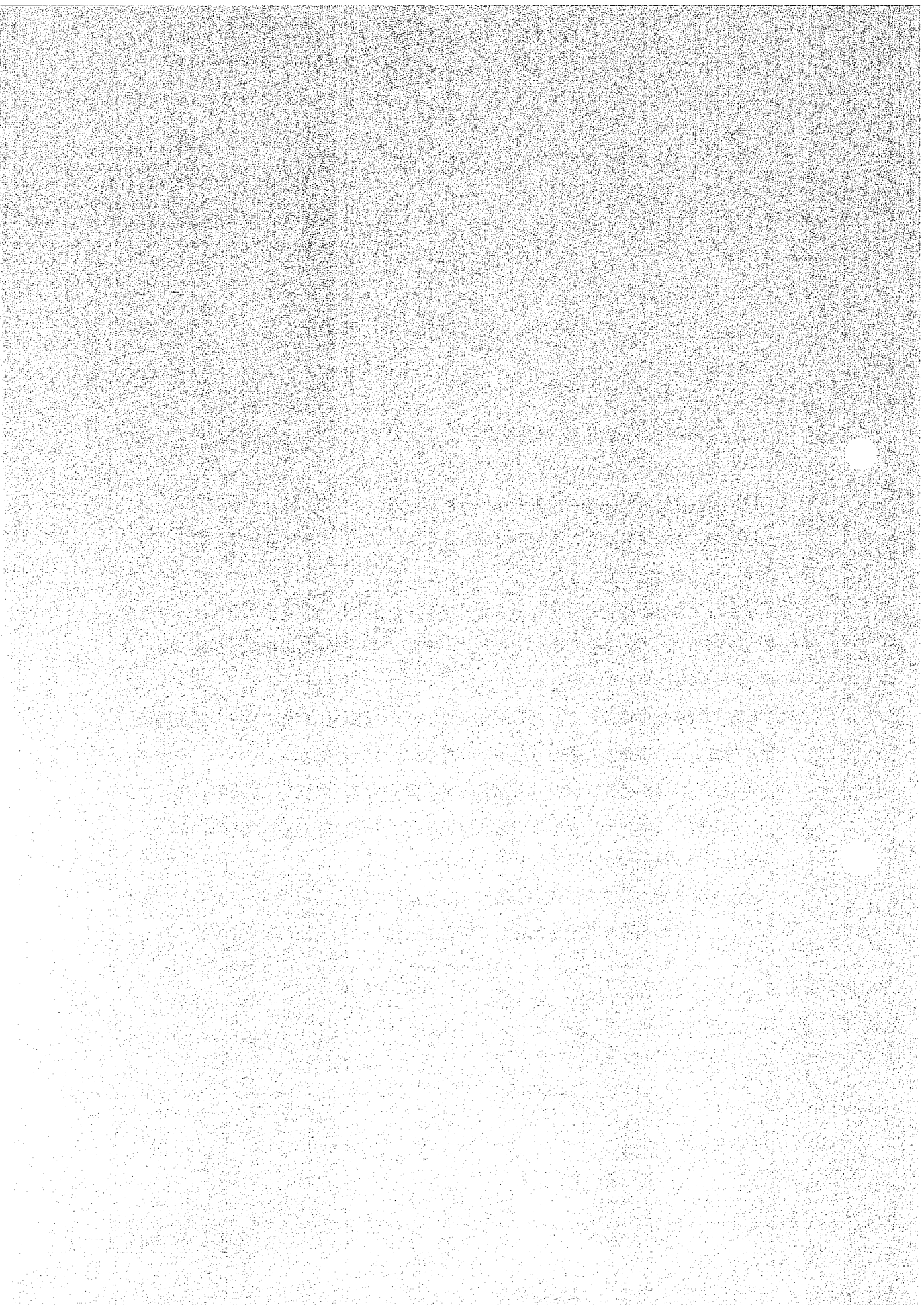


2019 年度 入学 試験 問題

化 学

(試験時間 13:15~14:45 90分)

1. この問題冊子が、出願時に選択した科目のものであることを確認のうえ、解答してください。
2. 解答用紙には、記述解答用紙とマーク解答用紙の2種類があります。
3. 解答は、必ず解答欄に記入およびマークしてください。解答欄以外への記入およびマークは無効となります。
4. 解答は、HBの鉛筆またはシャープペンシルを使用し、訂正する場合は、プラスチック製の消しゴムを使用してください。特に、マーク解答用紙には鉛筆のあとや消しくずを残さないでください。
5. 解答用紙を折り曲げたり、汚したりしないでください。また、マーク解答用紙を記述解答用紙の下敷きに使用しないでください。
6. 解答用紙には、必ず受験番号と氏名を記入およびマークしてください。
7. マーク解答用紙への受験番号の記入およびマークは、コンピュータ処理上非常に重要なので、誤記のないようにしてください。
8. 一度記入したマークを修正する場合、しっかりと消してください。消し残しがあると、マーク読み取り装置が反応して解答が無効となることがあります。



問題Ⅰ，Ⅱの解答は，マーク解答用紙の指定された欄にマークしなさい。問題Ⅲ，Ⅳの解答は，記述解答用紙の解答欄に書きなさい。必要な場合は，次の値を用いなさい。

原子量：H = 1.0, C = 12.0, O = 16.0, S = 32.1, I = 127

Ⅰ 以下の問い(1)~(8)の解答は，それぞれの解答群のどれに該当するか。番号を選んでマークしなさい。(40点)

- (1) 図1の(a)~(d)は、原子番号1~20の原子の(ア)原子量、(イ)価電子の数、(ウ)イオン化エネルギー、(エ)原子半径のいずれかをグラフで表したものである。(a)~(d)のグラフはそれぞれ(ア)~(エ)のどれに相当するか。正しい組み合わせを以下の解答群から1つ選びなさい。

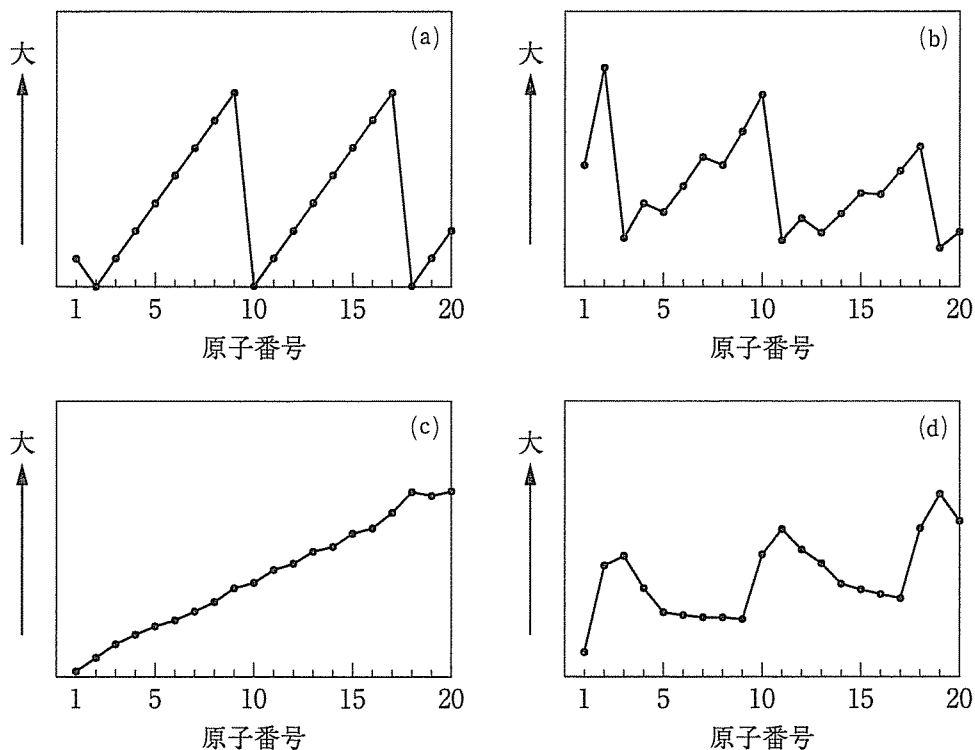


図1

[解答群]

	(a)	(b)	(c)	(d)
①	(ア)	(イ)	(ウ)	(エ)
②	(ア)	(ウ)	(エ)	(イ)
③	(イ)	(ウ)	(ア)	(エ)
④	(イ)	(エ)	(ウ)	(ア)
⑤	(ウ)	(エ)	(ア)	(イ)
⑥	(ウ)	(ア)	(エ)	(イ)
⑦	(エ)	(ア)	(イ)	(ウ)
⑧	(エ)	(ウ)	(ア)	(イ)

(2) 芳香族炭化水素の水素原子1つをメチル基で置き換えたとき、いくつの構造異性体ができるかを考えよう。ベンゼンからは図2(a)のように1種類、ナフタレンからは図2(b)のように2種類の異性体ができる。アントラセン(図2(c))およびフェナントレン(図2(d))からは、それぞれ何種類の異性体ができると考えられるか。正しい組み合わせを以下の解答群から1つ選びなさい。

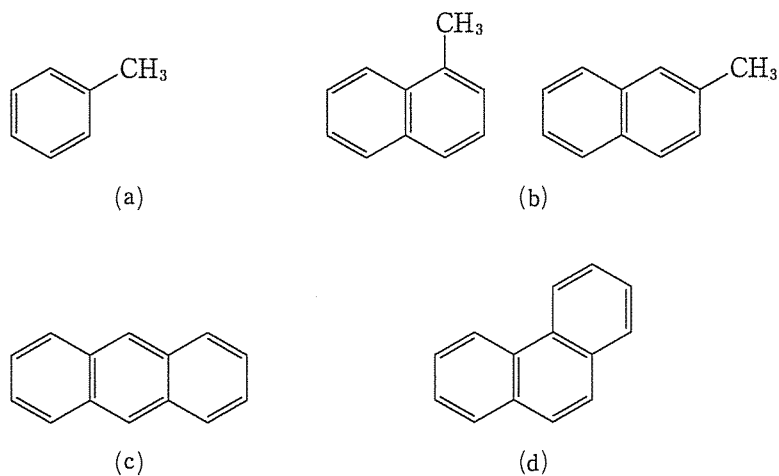
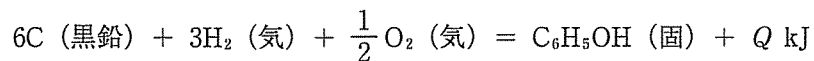


図 2

[解答群]

	アントラセン	フェナントレン
①	3種類	3種類
②	3種類	4種類
③	3種類	5種類
④	3種類	6種類
⑤	4種類	3種類
⑥	4種類	4種類
⑦	4種類	5種類
⑧	4種類	6種類

- (3) 常温常圧 (25 °C, 1.013×10^5 Pa) におけるフェノールの生成熱 Q [kJ/mol] は以下の熱化学方程式で表される。



このとき Q の値はいくらか。最も近いものを以下の解答群から1つ選びなさい。
なお、常温常圧におけるフェノール、水素、炭素 (黒鉛) の燃焼熱はそれぞれ 3054 kJ/mol, 286 kJ/mol, 394 kJ/mol とする。

[解答群]

- | | | | |
|--------|--------|--------|--------|
| ① 155 | ② 168 | ③ 456 | ④ 628 |
| ⑤ -155 | ⑥ -168 | ⑦ -456 | ⑧ -628 |

(4) 濃度の分からない硝酸銀水溶液がある。この硝酸銀水溶液を 5.0 mL はかりとり、 2.0×10^{-6} mol/L の塩化カルシウム水溶液をゆっくりと加えていったところ、塩化カルシウム水溶液を 15.0 mL より多く加えたところで白色沈殿の生成が認められた。はじめの硝酸銀水溶液の濃度 [mol/L] はいくらか。最も近いものを以下の解答群から 1 つ選びなさい。ただし、塩化銀の溶解度積は $K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.8 \times 10^{-10}$ (mol/L)² とする。

[解答群]

- | | | | |
|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| ① 1.5×10^{-8} | ② 3.0×10^{-8} | ③ 2.4×10^{-7} | ④ 4.8×10^{-7} |
| ⑤ 1.5×10^{-5} | ⑥ 3.0×10^{-5} | ⑦ 2.4×10^{-4} | ⑧ 4.8×10^{-4} |

(5) 溶液の pH に関する次の記述の(ア)と(イ)にあてはまる数値として正しい組み合わせを、以下の解答群から1つ選びなさい。ただし、酢酸の電離定数を $K_a = 2.7 \times 10^{-5}$ mol/L とする。必要ならば、 $\log_{10} 2 = 0.30$ 、 $\log_{10} 3 = 0.48$ としなさい。

1) 0.10 mol の酢酸と 0.10 mol の酢酸ナトリウムを含む 1 L の水溶液を調製した。この溶液の pH は であった。

2) 1) で調製した溶液に質量パーセント濃度で 60% の酢酸水溶液 10 mL (密度 1.0 g/cm^3 とする) を加えたときの pH は であった。ただし、溶液の混合による体積変化は無視できるものとする。

[解答群]

	(ア)	(イ)
①	4.6	4.3
②	4.6	4.9
③	4.6	5.1
④	4.6	5.7
⑤	5.4	4.3
⑥	5.4	4.9
⑦	5.4	5.1
⑧	5.4	5.7

- (6) Al^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} のいずれか1種類または2種類を含む水溶液がある。その水溶液の一部をとり、 NaOH を加えると沈殿が生じたが、過剰に加えると溶けた。次に、もとの試料水溶液の一部をとり、 NH_3 水を少量加えると沈殿が生じたが、過剰に加えると溶けた。この水溶液に含まれる金属イオンとして正しいものを、以下の解答群から1つ選びなさい。

[解答群]

- | | | |
|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| ① Al^{3+} | ② Zn^{2+} | ③ Fe^{3+} |
| ④ Pb^{2+} | ⑤ Al^{3+} と Zn^{2+} | ⑥ Al^{3+} と Fe^{3+} |
| ⑦ Al^{3+} と Pb^{2+} | ⑧ Zn^{2+} と Fe^{3+} | |

(7) 有機化合物の合成および反応に関する次の記述の(ア)～(ウ)にあてはまる語句として正しい組み合わせを、以下の解答群から1つ選びなさい。

- 1) エタノールにナトリウムを加えると、が発生する。
- 2) 炭化カルシウムに水を加えると、が生成する。
- 3) 加熱した銅線をメタノールの蒸気に触れさせると、が生成する。

[解答群]

	(ア)	(イ)	(ウ)
①	酸素	アセチレン	アセトアルデヒド
②	酸素	アセチレン	ホルムアルデヒド
③	酸素	エチレン	アセトアルデヒド
④	酸素	エチレン	ホルムアルデヒド
⑤	水素	アセチレン	アセトアルデヒド
⑥	水素	アセチレン	ホルムアルデヒド
⑦	水素	エチレン	アセトアルデヒド
⑧	水素	エチレン	ホルムアルデヒド

(8) 有機化合物の反応性に関する次の記述(a)~(c)の正誤について、正しい組み合わせはどれか。以下の解答群から1つ選びなさい。

(a) 硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液にエチレンを吹き込むと、過マンガン酸イオンの赤紫色が消失する。

(b) 深青色のフェーリング液にアセトンを加えて加熱すると、赤色の沈殿が生成する。

(c) アニリンをさらし粉水溶液に加えると、アニリンが還元され、赤紫色を呈する。

[解答群]

	(a)	(b)	(c)
①	正	正	正
②	正	正	誤
③	正	誤	正
④	正	誤	誤
⑤	誤	正	正
⑥	誤	正	誤
⑦	誤	誤	正
⑧	誤	誤	誤

Ⅱ 以下の問い(1)~(5)に答えなさい。解答は、それぞれの解答群のどれに該当するか。番号を選んでマーク解答用紙の指定された欄にマークしなさい。(20点)

(1) 炭酸水は二酸化炭素で加圧された状態で容器内に封入されている。今、炭酸水の容器内は 0°C 、 $4.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ に保たれているとする。炭酸水1 L中に溶解している二酸化炭素の質量[g]を図1から求め、以下の解答群の中から最も近い値を選びなさい。なお、炭酸水の容器内の上部にある気体は二酸化炭素のみであるとする。

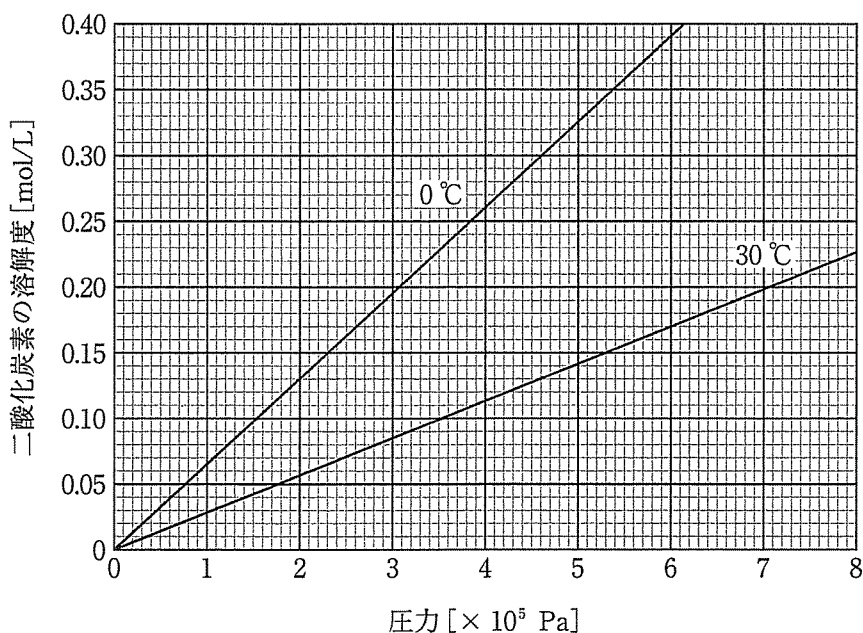


図1 二酸化炭素の水への溶解度（水1 Lに溶ける二酸化炭素の物質質量）の圧力依存性

[解答群]

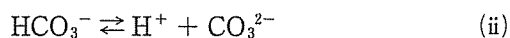
- | | | | |
|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| ① 2.6×10^{-4} | ② 4.7×10^{-2} | ③ 1.1×10^{-1} | ④ 2.6×10^{-1} |
| ⑤ 4.7 | ⑥ 1.1×10^1 | ⑦ 2.6×10^2 | ⑧ 1.1×10^3 |

- (2) 一般に、溶解度が小さい気体では、液体に接している気体の圧力とその液体に溶ける気体の物質量とのあいだには (ア) が成り立つ。(ア)の名称として最も適切な答えを、以下の解答群から選びなさい。

[解答群]

- ① アボガドロの法則 ② ルシャトリエの原理
- ③ ヘスの法則 ④ ヘンリーの法則
- ⑤ ファラデーの法則 ⑥ ファントホッフの法則
- ⑦ 化学平衡の法則 (質量作用の法則)
- ⑧ ラウールの法則

- (3) この加圧されている容器内の炭酸水の pH を求め、以下の解答群の中から最も近い値を選びなさい。ただし、二酸化炭素は水中で(i)式と(ii)式で表される電離平衡にある。0℃における二酸化炭素の第1段階目の電離定数は $K_1 = 2.60 \times 10^{-7}$ mol/L であり、第2段階目の電離定数 K_2 は第1段階目の電離定数 K_1 に比べて非常に小さいので無視できるものとする。必要ならば、 $\log_{10} 2.6 = 0.41$ としなさい。



(i), (ii)式の電離定数を K_1 , K_2 とすると、

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]}$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

[解答群]

- ① 3.6 ② 4.6 ③ 5.6 ④ 6.6
- ⑤ 7.4 ⑥ 8.4 ⑦ 10.4 ⑧ 11.4

- (4) 0°C , $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ の大気中において、炭酸水の容器のふたを開けると二酸化炭素が容器の外に出ていくが、しばらく時間が経過すると平衡に達し、炭酸水中の二酸化炭素濃度は一定になる。このときの大気中の二酸化炭素の分圧が $4.00 \times 10^1 \text{ Pa}$ とすると、炭酸水 1 L 中に溶解している二酸化炭素の物質量 [mol] はいくらか。以下の解答群の中から最も近い値を選びなさい。

[解答群]

- ① 2.6×10^{-8} ② 1.6×10^{-5} ③ 2.6×10^{-5} ④ 6.5×10^{-5}
⑤ 1.6×10^{-3} ⑥ 1.6×10^{-2} ⑦ 6.5×10^{-2} ⑧ 6.5×10^{-1}

- (5) (4)で二酸化炭素濃度が一定になった炭酸水を 30°C に保つと、炭酸水に溶解している二酸化炭素の物質量は 0°C の場合と比べて、(イ) 倍になる。(イ)の数値について最も近い値を以下の解答群から選びなさい。ただし、大気中の二酸化炭素濃度は変化しないものとする。

[解答群]

- ① 0.043 ② 0.22 ③ 0.43 ④ 0.63
⑤ 1.0 ⑥ 2.2 ⑦ 5.0 ⑧ 10

(設問は次のページにつづく)

Ⅲ 次の文章を読み、以下の問い(1)～(5)に答えなさい。ただし、発生する気体として水蒸気は含めないものとする。(20点)

実験室で以下の方法で気体を発生させる実験を行った。

気体A：固体の酢酸ナトリウムと水酸化ナトリウムを混合して加熱する。

気体B：塩素酸カリウムと少量の酸化マンガン(Ⅳ)を混合して加熱する。

気体C：亜硫酸ナトリウムに希硫酸を加える。

気体D：ギ酸に濃硫酸を加えて加熱する。

気体E：硫化鉄(Ⅱ)に希硫酸を加える。

気体F：塩化ナトリウムに濃硫酸を加えて加熱する。

問い

- (1) 発生する気体A～Fの化学式を書きなさい。
- (2) 気体A～Fについて、以下の(a)と(b)のそれぞれの記述にあうものを選び、A～Fの記号で答えなさい。
 - (a) 水に対する溶解度が最も大きい。
 - (b) 永久凍土の中や深海底面下で、水とともに固体物質となって多量に存在する。
- (3) 以下の(a)と(b)の2つの気体の組み合わせについて、触媒添加、加圧、加熱、点火のいずれも行わないで混合したとき、反応が起こる場合にはその化学反応式を、起こらない場合には×印の記号を解答欄に書きなさい。
 - (a) 気体Aと気体D
 - (b) 気体Cと気体E
- (4) 気体Eは空気中で点火すると燃焼する。同様に空気中で点火すると炎をあげて燃焼するのは気体A～D、Fのうちどれか。あてはまる気体の記号をすべて答えなさい。

(5) 0.10 mol のヨウ素を溶かしたヨウ化カリウム水溶液 1 L から 20 mL はかりとり、気体 C をゆっくりと吹き込んでいくと、次第に褐色が薄くなり、最後に無色の溶液になった。

(a) このときに起こる反応を化学反応式で書きなさい。

(b) ヨウ素の色が消えたとき、ヨウ素と反応した気体 C の質量 [g] はいくらか。

解答の数値は有効数字 2 桁で答えなさい。

IV 次の文章を読み、以下の問い(1)~(8)に答えなさい。(20点)

化学反応によって化合物を合成しようとする場合、さまざまな反応の中から適切なものを選ぶ必要がある。そのようなとき、操作の行いやすさや試薬の取り扱いの安全性と並んで、目的物質を効率的に得られるかどうか重要な判断基準となる。

反応が化学反応式の通りに理想的に進行し、生成物もすべて回収できたと仮定した場合に得られる目的物質の質量に対して、実際に得られた質量の割合を百分率で表したものを収率と言う。反応で副反応が少なく、また生成物を効率よく分離回収できれば、収率は高くなる。当然、収率が高い反応は望ましい反応である。

一方、化学反応式の通りに反応が進行したとしても、多くの試薬を用い、目的物質以外の生成物を伴う反応は良い反応とは言えないであろう。目的物質以外の生成物は、結局は廃棄物として処分しなければならず、廃棄物の多い反応は環境に優しくないからである。そこで、注目している化学反応式の中で、反応物(出発物)の分子量・式量の合計に対する目的物質の分子量・式量の合計の割合を百分率で表した、原子効率(アトムエコノミー)が考案された(式A)。そして、近年この値を望ましい反応の指標として重視するようになった。

$$\text{原子効率(\%)} = \frac{\text{化学反応式中の目的物の分子量・式量の合計}}{\text{化学反応式中の反応物の分子量・式量の合計}} \times 100 \quad (\text{A})$$

例として、アセトアルデヒドを合成する反応について考えてみよう。実験室では、(7)エタノールを二クロム酸カリウムの硫酸酸性水溶液で酸化することにより、アセトアルデヒドが合成できる。この反応では、酸化剤から廃棄物ができるため、原子効率は必ずしも高くない。一方、工業的には、(1)塩化パラジウムと塩化銅(II)を触媒として用い、エチレンを酸素と反応させることによってアセトアルデヒドを得ている。触媒は反応によって失われるわけではないので、反応式の両辺には現れず、原子効率の計算にも含まれない。この点に注意すると、原子効率の点で後者の反応が優れていることが分かるであろう。工業的な合成反応は実施規模が大きいので、特に原子効率が重視されるのである。

問い

- (1) 下線部(ア)の化学反応式を解答欄にあうように完成させなさい。化学反応式中で、アセトアルデヒドは示性式で示しなさい。
- (2) 十分な量のエタノールおよび硫酸と 1.0 mol の二クロム酸カリウムを反応させて 0.75 mol のアセトアルデヒドが得られたとすると、この場合の収率は何%か。整数で答えなさい。
- (3) 下線部(ア)の反応で、目的物質をアセトアルデヒドとしたときの原子効率は何%か。整数で答えなさい。ただし、二クロム酸カリウムおよび硫酸の式量・分子量はそれぞれ 294 および 98 としなさい。
- (4) 下線部(ア)の実験で合成したアセトアルデヒドが、原料のエタノールとは異なる物質であることを明確に示すのに有効な方法を次の(a)~(e)から 1つ選び、記号で答えなさい。
- (a) ヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱する。
 - (b) アンモニア性硝酸銀水溶液とともに穏やかに加熱する。
 - (c) ニンヒドリン水溶液を加えて加熱する。
 - (d) 希硫酸を加える。
 - (e) 炭酸ナトリウム水溶液を加える。
- (5) 二クロム酸カリウムは硫酸酸性水溶液中では橙赤色を示すが、この溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えて塩基性になると色が変わることが知られている。この反応をイオン反応式で書きなさい。
- (6) 下線部(イ)の化学反応式を書きなさい。化学反応式中で、アセトアルデヒドおよびエチレンは示性式で示しなさい。

(7) 下線部(i)の反応で、目的物質をアセトアルデヒドとしたときの原子効率は何%か。整数で答えなさい。

(8) 一般に最も原子効率が高いと考えられる反応形式は次の(a)~(d)のどれか。正しいものを1つ選び、記号で答えなさい。

(a) 脱離反応

(b) 縮合反応

(c) 付加反応

(d) 置換反応

