

2014年度

A_b 化学問題

注意

1. 試験開始の指示があるまでこの問題冊子を開いてはいけません。
2. 解答用紙はすべてHBの黒鉛筆またはHBの黒のシャープペンシルで記入することになっています。HBの黒鉛筆・消しゴムを忘れた人は監督に申し出てください。(万年筆・ボールペン・サインペンなどを使用してはいけません。)
3. この問題冊子は12ページまでとなっています。試験開始後、ただちにページ数を確認してください。なお、問題番号はI～VIIとなっています。
4. 解答用紙にはすでに受験番号が記入されていますので、出席票の受験番号が、あなたの受験票の番号であるかどうかを確認し、出席票の氏名欄に氏名のみを記入してください。なお、出席票は切り離さないでください。
5. 解答は解答用紙の指定された解答欄に記入し、その他の部分には何も書いてはいけません。
6. 解答用紙を折り曲げたり、破ったり、傷つけたりしないように注意してください。
7. 計算には、この問題冊子の余白部分を使ってください。
8. この問題冊子は持ち帰ってください。

マーク・センス法についての注意

マーク・センス法とは、鉛筆でマークした部分を機械が直接よみとって採点する方法です。

1. マークは、下記の記入例のようにHBの黒鉛筆で枠の中をぬり残さず濃くぬりつぶしてください。
2. 1つのマーク欄には1つしかマークしてはいけません。
3. 訂正する場合は消しゴムでよく消し、消しきりはきれいに取り除いてください。

マーク記入例：

A	1	2	3	4	5
	○	○	●	○	○

 (3と解答する場合)

問題を解くにあたって、必要ならば次の値を用いよ。

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

原子量： H=1.0, C=12.0, O=16.0, F=19.0, Na=23.0, S=32.1, Ca=40.1,

I=126.9, Ba=137.3

I. 次の設問1～7に答えよ。解答は、それぞれに与えられたa～eから1つずつ選び、その記号を解答用紙の所定欄にマークせよ。

- 次の記述のうち、その内容が正しいものはどれか。
 - 塩化アンモニウムは正塩であり、その水溶液は塩基性を示す。
 - 酢酸ナトリウムは正塩であり、その水溶液は塩基性を示す。
 - 硝酸カリウムは酸性塩であり、その水溶液は中性を示す。
 - 炭酸水素ナトリウムは酸性塩であり、その水溶液は酸性を示す。
 - 硫酸銅は塩基性塩であり、その水溶液は塩基性を示す。
- フッ素、塩素、臭素、ヨウ素に関する記述として、正しくないものはどれか。
 - 酸化力がもっとも強い単体はフッ素である。
 - 酸性がもっとも強いハロゲン化水素の水溶液はフッ化水素酸である。
 - 沸点がもっとも低い単体はフッ素である。
 - 沸点がもっとも高いハロゲン化水素はフッ化水素である。
 - 水にもっとも溶けるハロゲン化銀はフッ化銀である。
- エタン、エチレン、アセチレン、ベンゼンにおいて、分子中で結合している炭素原子間の結合距離をそれぞれ r_1, r_2, r_3, r_4 としたとき、結合距離の長さの順序として正しいものはどれか。
 - $r_1 > r_2 > r_3 > r_4$
 - $r_1 > r_2 > r_4 > r_3$
 - $r_1 > r_4 > r_2 > r_3$
 - $r_4 > r_1 > r_3 > r_2$
 - $r_4 > r_2 > r_3 > r_1$

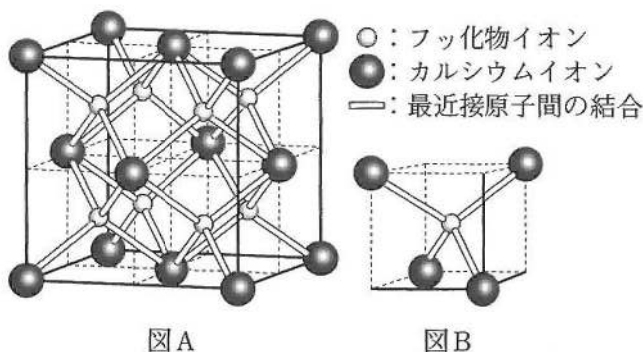
4. 次の操作で生じた現象や変化が、酸化還元反応に基づくものはどれか。
- a. アルミニウムを水酸化ナトリウム水溶液に入れると、気体が発生する。
 - b. クロム酸カリウム水溶液に希塩酸を加えると、溶液が黄色から赤橙色に変わる。
 - c. 食塩に濃硫酸を加えると、気体が発生する。
 - d. 石英をフッ化水素酸に入れると、溶解する。
 - e. 硫化鉄(II)に希硫酸を加えると、気体が発生する。
5. 次の記述のうち、その内容が正しくないものはどれか。
- a. 沈殿とその飽和溶液が共存する溶解平衡においては、単位時間に沈殿の表面から溶液中に溶け出す粒子の数と、溶液から沈殿の表面に析出する粒子の数が等しい。
 - b. 水と一定の圧力の窒素が接しているとき、水中に溶解する窒素の質量は温度が下がると増加する。
 - c. 溶解している窒素を完全に除いた水を一定量の窒素と接触させ、一定の圧力に保った。このとき、一部の窒素が水に溶解することによる窒素の体積の減少量は、接する窒素の圧力が高いほど大きい。
 - d. 溶質が溶媒に溶解するとき、熱が吸収される場合と発生する場合がある。
 - e. ヨウ素は水にほとんど溶けないが、無極性の溶媒であるベンゼンにはよく溶ける。
6. エチレン、プロピレン、ベンゼン、メチルアセチレンのうち、すべての構成原子が同一平面上にある化合物はいくつあるか。
- a. 0個 b. 1個 c. 2個 d. 3個 e. 4個
7. 次の反応のうち、付加反応であるものはどれか。
- a. 鉄粉の存在下でベンゼンに塩素を作用させると、クロロベンゼンが生成する。
 - b. ニッケルの存在下でニトロベンゼンに水素を作用させると、アニリンが生成する。
 - c. 光を照射しながらベンゼンに塩素を作用させると、ヘキサクロロシクロヘキサンが生成する。
 - d. 光を照射しながらメタンに塩素を作用させると、クロロメタンが生成する。
 - e. ビニルアルコールは不安定なので、すみやかにアセトアルデヒドに変化する。

II. 次の文を読み、下記の設問1～4に答えよ。解答は解答用紙の所定欄にしるせ。

CaF₂ 結晶の単位格子は萤石型構造であり、これを図Aに示す。ここで、カルシウムイオンだけに注目すると、(イ)の単位格子と同様に立方体の各頂点と面の中心にカルシウムイオンが存在する。

図Bは図Aの萤石型構造の8分の1を切り出した構造を示している。

図Bの立方体の中心にあるフッ化物イオンのまわりには4つのカルシウムイオンが正四面体型に配置している。図Aの萤石型構造では、1つの単位格子にカルシウムイオンは(あ)個、フッ化物イオンは(い)個存在しており、1つのカルシウムイオンに最近接したフッ化物イオンは(う)個である。このようなイオン結晶では、陽イオンと陰イオンは静電気力によって引き合い、同種のイオンどうしは反発するので、結晶を安定に保つためには同種のイオンどうしが接しないことが必要である。



1. 文中の空所(イ)にあてはまるもっとも適当な結晶構造の名称を、次のa～eから1つ選び、その記号をマークせよ。

- a. 塩化セシウム型構造 b. 体心立方格子 c. 単純立方格子
d. 面心立方格子 e. 六方最密充填構造

2. 文中の空所(あ)～(う)それぞれにあてはまるもっとも適当な数字をしるせ。

3. 図Aの萤石型構造において、カルシウムイオンの半径を r_1 、フッ化物イオンの半径を r_2 としたとき、萤石型構造の単位格子の一辺の長さを r_1 と r_2 を用いてしるせ。

4. 図Aの単位格子の一辺の長さを 5.5×10^{-8} cmとしたとき、CaF₂ 結晶の密度は何g/cm³か、有効数字2桁でしるせ。

Ⅲ. 次の文を読み、下記の設問1～4に答えよ。解答は解答用紙の所定欄にしるせ。

アンモニア水溶液では、式(1)に示す電離平衡が成り立っている。



水溶液中のアンモニアのモル濃度を C 、電離度を α とする。 α は1よりも非常に小さいので、式(1)の平衡は (イ) に偏っている。

アンモニア水に塩化アンモニウム NH_4Cl を加えた。塩化アンモニウムは、ほぼ完全に NH_4^+ と Cl^- に電離しているため、式(1)の平衡は (ロ) に移動する。この混合溶液ではアンモニアの濃度 $[\text{NH}_3]$ とアンモニウムイオンの濃度 $[\text{NH}_4^+]$ がともに高いため、少量の酸や塩基が混入した場合、溶液の pH は (ハ)。

1. 平衡状態にあるアンモニア水中におけるアンモニアのモル濃度 $[\text{NH}_3]$ と、水酸化物イオンのモル濃度 $[\text{OH}^-]$ を、 C と α を用いてそれぞれしるせ。

2. 電離度 α が1よりも非常に小さいアンモニア水において、アンモニアの電離度 α を電離定数 K_b と C を用いてしるせ。

3. 次の式(2)はアンモニア水の pH を C と K_b で表したものである。式(2)の空所[あ]・[い]それぞれにあてはまるもっとも適当な数字をしるせ。ただし、水溶液の温度は 25°C とし、そのときの水のイオン積は $K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ である。

$$\text{pH} = [\text{あ}] + [\text{い}] \log CK_b \quad (2)$$

4. 文中の空所(イ)～(ハ)それぞれにあてはまる語句の組み合わせとして正しいものを、次の a～e から1つ選び、その記号をマークせよ。

- a. イ：右 ロ：右 ハ：大きく変化する
- b. イ：右 ロ：左 ハ：大きく変化する
- c. イ：右 ロ：左 ハ：ほとんど変わらない
- d. イ：左 ロ：左 ハ：ほとんど変わらない
- e. イ：左 ロ：右 ハ：ほとんど変わらない

IV. 次の文を読み、下記の設問 1・2 に答えよ。解答は解答用紙の所定欄にしるせ。

塩酸と硫酸の混合水溶液（溶液 A）、および水酸化バリウム水溶液（溶液 B）があり、溶液 A、B ともに濃度が不明であった。溶液 A を 10.0 mL とり、それに溶液 B をビュレットより滴下した。中和点に達するまでに滴下した溶液 B は 15.0 mL であり、このとき 0.140 g の沈殿が生じた。次いで、溶液 B を 10.0 mL とり、これに充分な量の溶液 A を加えると、0.187 g の沈殿が生じた。

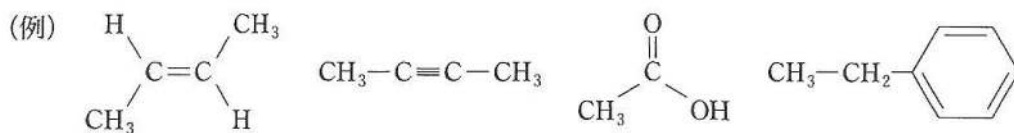
1. 文中の下線部の沈殿の化学式をしるせ。
2. 溶液 A における塩化物イオンのモル濃度は何 mol/L か、有効数字 2 桁でしるせ。

V. 次の文を読み、下記の設問1～3に答えよ。解答は解答用紙の所定欄にしるせ。

油脂は化合物A 1分子と高級脂肪酸3分子がエステル結合したものである。油脂の混合物Bは、化合物Aとオレイン酸（分子式 $C_{18}H_{34}O_2$ ）およびリノール酸（分子式 $C_{18}H_{32}O_2$ ）とのエステルで構成されている。この混合物Bについて次の実験を行った。

一定量の混合物Bをとり、そのすべての炭素原子間二重結合にニッケル触媒を用いて水素を付加させると、純粋な1種類の油脂Cに変化した。このとき、付加した水素の体積は標準状態で784 mLだった。得られた油脂Cの全量を水酸化ナトリウム水溶液で完全にけん化して、すべての脂肪酸ナトリウムを回収するとその質量は9.18 gだった。

1. 化合物Aの構造式を、例にならってしるせ。
2. 文中の下線部について、同じ量の混合物Bのすべての炭素原子間二重結合にヨウ素を付加させると、質量は何g増加するか、有効数字2桁でしるせ。
3. 油脂の混合物Bにおいて、化合物Aとエステル結合しているオレイン酸とリノール酸それぞれの全物質量の比としてもっとも適当なものを、次のa～eから1つ選び、その記号をマークせよ。
 - a. オレイン酸：リノール酸 = 1：9
 - b. オレイン酸：リノール酸 = 1：5
 - c. オレイン酸：リノール酸 = 1：1
 - d. オレイン酸：リノール酸 = 5：1
 - e. オレイン酸：リノール酸 = 9：1



VI. 次の文を読み、下記の設問1～3に答えよ。解答は解答用紙の所定欄にしるせ。

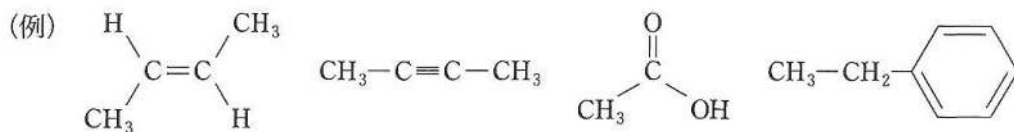
原子が電子を放出して陽イオンになるために必要な最小のエネルギーを、原子の（イ）という。水素原子の場合、これは 1.31×10^3 kJ/mol である。また、原子が電子を受け取って陰イオンになるときに放出されるエネルギーを、原子の（ロ）という。塩素原子の場合、これは 3.49×10^2 kJ/mol である。水素原子と塩素原子が結合するとき、互いに1個ずつの対電子を出し合って共有電子対を形成する。このとき、水素は希ガスのヘリウムと、塩素は希ガスの（ハ）と同じ安定な電子配置となる。共有結合している原子間で、原子が電子を引き寄せる強さの程度を数値で表したものを（ニ）といい、水素原子と塩素原子の場合この数値の差が大きいため、HCl分子において結合に（ホ）が生じる。

1. 文中の空所(イ)～(ホ)それぞれにあてはまるもっとも適切な語句をしるせ。
2. H_2 分子、 Cl_2 分子の結合エネルギーはそれぞれ 4.36×10^2 kJ/mol, 2.43×10^2 kJ/mol であり、HCl分子（気体）の生成熱は 9.23×10^1 kJ/mol である。このとき、HCl分子の結合エネルギーは何 kJ/mol か、有効数字3桁でしるせ。
3. 反応 $\text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{HCl}$ の反応熱は何 kJ か、有効数字3桁でしるせ。

VII. 次の文を読み、下記の設問1～3に答えよ。なお、構造式は例にならってしるし、不斉炭素原子には記号(*)をつけよ。解答は解答用紙の所定欄にしるせ。

化合物Aは分子式 $C_{13}H_{18}O_2$ で示されるエステルであり、不斉炭素原子をもつ。化合物Aを加水分解すると、アルコールである化合物B、およびベンゼン環をもつカルボン酸である化合物Cが得られた。308 mgの化合物Bを完全燃焼すると、770 mgの二酸化炭素と378 mgの水が生成した。また、化合物Bを硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液により穏やかに酸化すると、化合物Dが得られた。アンモニア性硝酸銀水溶液に化合物Dを加えて加熱すると、単体の銀が析出した。化合物Cは、ベンゼン環に結合する水素原子の1つを塩素原子で置き換えた場合、互いに異性体の関係にある4種類の化合物を生じうる構造をもつ。

1. 化合物Bの構造式をしるせ。
2. 化合物Cには複数の構造が考えられる。可能性のある構造式をすべてしるせ。
3. 化合物Bの構造異性体のうち、次の記述イ・ロに該当するものの構造式をそれぞれしるせ。
 - イ. 硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液により穏やかに酸化されると、ケトンを生じる。また、このケトンはヨードホルム反応を示さない。
 - ロ. 不斉炭素原子をもち、単体のナトリウムと反応しない。



【以下余白】

