

K_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16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、消しきず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： $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

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

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

原子量： H=1.0, C=12, N=14, O=16, Na=23, Cl=35,

Ca=40, Br=80

I. 次の設問 1～6 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。

- 第 1 周期から第 6 周期までの典型元素に関する次の記述のうち、正しいものはどれか。
 - 同族元素では、原子の電気陰性度は、原子番号が大きくなる順に大きくなる傾向がある。
 - アルカリ金属の単体の融点は、原子番号が大きくなる順に低くなる。
 - 全ての 16 族元素の単体は、二原子からなる分子である。
 - ハロゲンの単体の酸化力は、原子番号が大きくなる順に大きくなる。
 - 希ガス（貴ガス）元素では、すべての原子の最外殻電子数は 8 である。
- 次のうち、分子数をもっとも多いものはどれか。
 - 25.2 g の水 H_2O
 - 標準状態（ 0°C , $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ）で体積 33.6 L の窒素 N_2
 - 質量パーセント濃度 36 %、密度 1.19 g/cm^3 の濃塩酸 200 mL に含まれる塩化水素 HCl
 - 40 g のメタンを完全燃焼させたときに生じる二酸化炭素 CO_2
 - 白金電極を用いた硝酸銀 AgNO_3 水溶液の電気分解において、 $7.72 \times 10^5 \text{ C}$ の電気量で発生する酸素 O_2

3. 次の化合物の組み合わせイ～ニのうち、構造異性体の関係にあるものは何組あるか。

イ. シクロブタンと2-メチルプロペン

ロ. プロピオン酸とギ酸エチル

ハ. ジエチルエーテルと2-メチル-2-プロパノール

ニ. β -グルコースと β -ガラクトース

a. 0組 b. 1組 c. 2組 d. 3組 e. 4組

4. x [mol] の気体 NO_2 のうち y [mol] が気体 N_2O_4 に変化し、 $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ の平衡状態となった。このときの混合気体の平均分子量を表す式として、正しいものはどれか。

a. $\frac{92x}{2x-y}$ b. $\frac{92x}{2x+y}$ c. $\frac{46x}{2x-y}$ d. $\frac{46x}{2x+y}$ e. $\frac{46x}{x-y}$

5. 次のイ～ホのうち、酸化還元反応はいくつあるか。

イ. $\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

ロ. $\text{SiO}_2 + 6\text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$

ハ. $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$

ニ. $\text{PbO}_2 + \text{Pb} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

ホ. $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

a. 1個 b. 2個 c. 3個 d. 4個 e. 5個

6. 次の記述のうち、正しくないものはどれか。

a. アニリンに無水酢酸を作用させると、アミド結合を有する化合物が生成する。

b. アニリンに硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液を加えて加熱すると、水に難溶の黒色物質が生成する。

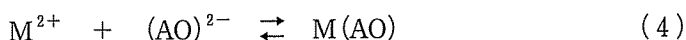
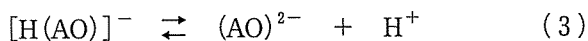
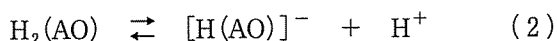
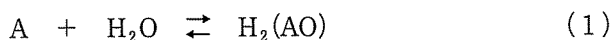
c. アニリンを希塩酸に溶かし、氷水などで冷却しながら亜硝酸ナトリウム水溶液を加えると、塩化ベンゼンジアゾニウムが生成する。

d. 塩化ベンゼンジアゾニウムは低温の水溶液中では安定に存在するが、水温が高くなると加水分解して、アニリンと窒素を生じる。

e. アニリンにさらし粉水溶液を加えて酸化すると、赤紫色を呈する。

II. 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。

式(1)のように、水溶液中で気体Aは水と反応し、 $H_2(AO)$ を生じる。Aと $H_2(AO)$ は平衡状態にあり、その平衡定数を $K = [H_2(AO)]/[A]$ とする。 $H_2(AO)$ は水溶液中で式(2)と式(3)のように二段階で電離し、それぞれの電離定数を K_1 、 K_2 とする。また、式(4)のように金属イオン M^{2+} は、水溶液中で $(AO)^{2-}$ と反応して難溶性の塩 $M(AO)$ を形成する。25℃で 1.01×10^5 Paのとき、気体Aの水への溶解度を 5.00×10^{-3} mol/L、 $K_1 = 2.00 \times 10^{-3}$ mol/L、 $K_2 = 4.00 \times 10^{-8}$ mol/L、 $M(AO)$ の溶解度積を 8.00×10^{-10} mol²/L²とする。



- 25℃で 1.01×10^5 Paのとき、気体Aの飽和水溶液のpHは4.0であった。このときの K を求め、その値を有効数字3桁でしるせ。
- 25℃で 1.01×10^5 Paのとき、気体Aの飽和水溶液に M^{2+} を加えた。沈殿を生じない M^{2+} の最大の濃度〔mol/L〕を求め、その値を有効数字3桁でしるせ。
- 次の記述a～eのうち、正しくないものを1つ選び、その記号をマークせよ。
 - 二酸化炭素は、酸性水溶液より塩基性水溶液によく溶ける。
 - 塩酸に石灰石を加えると、二酸化炭素が発生する。
 - ギ酸を濃硫酸で脱水すると、二酸化炭素が発生する。
 - 常圧下で、二酸化炭素の固体は昇華し、気体になる。
 - 二酸化炭素を消石灰の水溶液に吹き込むと、白色沈殿を生じる。

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。

化学反応には、熱の出入りを伴う反応のほかに、光エネルギーの出入りを伴う反応がある。たとえば、化学反応に伴って光が放出される現象を (①) という。(①) では、物質が化学反応のエネルギーをく あ >してエネルギーのく い >状態になり、そこからエネルギーのく う >状態に移るとき、そのエネルギー差、あるいはその一部を光エネルギーとしてく え >する。(①) を示す代表的な物質にルミノールがある。塩基性水溶液中でルミノールを過酸化水素などで酸化すると、青色の光が観測され、この反応はルミノール反応として知られている。ルミノールと酸化剤の混合物を血液と混合させると強く発光することから、微量の血液を検出するための科学捜査に利用されている。

1. 光に関する次のイ～ハについて、その記述内容の正誤の組み合わせとして正しいものはどれか。下記の a～h から 1 つ選び、その記号をマークせよ。

イ. 光は電磁波であり、波長の違いにより紫外線、可視光線、赤外線などがある。

ロ. 光は真空中でも、物質中でも伝わる波である。

ハ. 人間の目で見える光の波長はおよそ 3.8×10^{-9} m (3.8 nm) から 7.8×10^{-9} m (7.8 nm) である。

	イ	ロ	ハ
a	正	正	正
b	正	正	誤
c	正	誤	正
d	正	誤	誤
e	誤	正	正
f	誤	正	誤
g	誤	誤	正
h	誤	誤	誤

2. 文中の空所①にあてはまる適当な語句をしるせ。

3. 文中の空所〈あ〉～〈え〉それぞれにあてはまるもっとも適当な語句を，それぞれ対応する次の a・b から 1 つずつ選び，その記号をマークせよ。

〈あ〉 a. 吸収 b. 放出

〈い〉 a. 高い b. 低い

〈う〉 a. 高い b. 低い

〈え〉 a. 吸収 b. 放出

4. 文中の下線部のように，ルミノールと酸化剤の混合物を血液と反応させると強く発光する。このとき，ルミノール反応における血液の役割を 30 字以内で説明せよ。

IV. 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。

水酸化ナトリウム（苛性ソーダ）は、せっけんや紙・繊維の製造に用いられるなど、工業的に重要な化学物質であり、塩化ナトリウム水溶液のイオン交換膜法による電気分解で製造される。陽イオンだけを透過する陽イオン交換膜で仕切った電解槽を用いて、陽極側の電解槽に飽和塩化ナトリウム水溶液を、陰極側の電解槽にうすい水酸化ナトリウム水溶液を入れて電気分解する。この電解槽を用いて、¹⁾9.65 A の電流で 10 時間の電気分解を行ったところ、²⁾112 g の水酸化ナトリウムが新たに生成した。そのとき陽極と陰極から、それぞれ気体 A と気体 B が発生した。ただし、陽極側の電解槽には、電気分解後も水溶液中に塩化ナトリウムが残っていたものとする。

- 文中の下線部 1) のように、陰極側の電解槽に純水ではなく、水酸化ナトリウム水溶液を用いる理由を、20 字以内でしるせ。
- 陽極から発生した気体 A の性質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。
 - 水溶液中で気体 A と臭化カリウムが反応すると、水溶液は赤褐色になる。
 - 塩化ナトリウムと硫酸が反応すると、気体 A が生成する。
 - 気体 A と水酸化ナトリウムが反応すると、さらし粉が生成する。
 - 気体 A は水にわずかに溶け、塩基性を示す。
 - 塩素酸カリウムに少量の酸化マンガン(IV)を加えると、気体 A が生成する。
- 文中の下線部 2) のとき、新たに生成した水酸化ナトリウムの量は、消費された電気量がすべて水酸化ナトリウムの生成に使用された場合に得られる質量の何%に相当するか求め、その値を有効数字 2 桁でしるせ。
- 文中の下線部 2) のとき、陰極から発生した気体 B の標準状態 (0°C , $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$) における体積 [L] を求め、その値を有効数字 2 桁でしるせ。ただし、気体 B の発生に使われた電気量は、水酸化ナトリウムの生成に使われた電気量と同じとする。また、この気体 B は水に溶解せず、理想気体と見なすことができるものとする。

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。

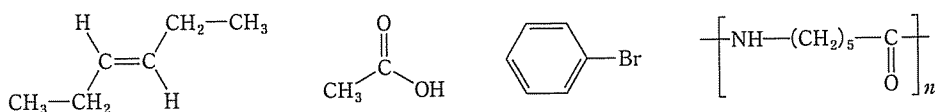
エチレンに塩素を付加させると、化合物Aが生成する。化合物Aを熱分解することで得られる化合物が付加重合すると、高分子化合物Bが生成する。高分子化合物Bは水道パイプや電気絶縁材料などに利用される。

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が付加重合すると、高分子化合物Cが生成する。高分子化合物Cは合成繊維としてセーターなどに利用される。多数のアセチレンが付加重合すると、高分子化合物Dが生成する。高分子化合物Dの薄膜にヨウ素を少量加えると、電気伝導性を示すようになる。

アセチレンは、炭化カルシウム（カーバイド）と水を反応させることで合成できる。2.00 gの純粋な炭化カルシウムに多量の水を加えて十分に反応させると、標準状態（0℃， 1.013×10^5 Pa）で（イ）Lのアセチレンが発生する。また、このときに発生したアセチレンに対して、すべてのアセチレンの三重結合が単結合に変わるまで十分に臭素を付加させたとき、反応した臭素の質量は（ロ）gである。

1. 文中の化合物A～Dの構造式をそれぞれしるせ。ただし、構造式は例にならってしるせ。

（構造式例）



2. 文中の空所(イ)・(ロ)それぞれにあてはまるもっとも適当な数値を、有効数字2桁でしるせ。

3. 次の記述 a～e のうち、正しくないものを1つ選び、その記号をマークせよ。
- a. 酢酸ナトリウム（無水塩）と水酸化ナトリウムの混合物を加熱すると、メタンが生成する。
 - b. エタノールと濃硫酸の混合物を 160～170℃に加熱すると、エチレンが生成する。
 - c. 塩化パラジウム(Ⅱ)と塩化銅(Ⅱ)を触媒として用いてエチレンを酸化すると、アセトアルデヒドが生成する。
 - d. 硫酸水銀(Ⅱ)を触媒として用いてアセチレンに水を付加させると、アセトンが生成する。
 - e. 2-ブタノールを硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液で酸化すると、エチルメチルケトン（2-ブタノン）が生成する。

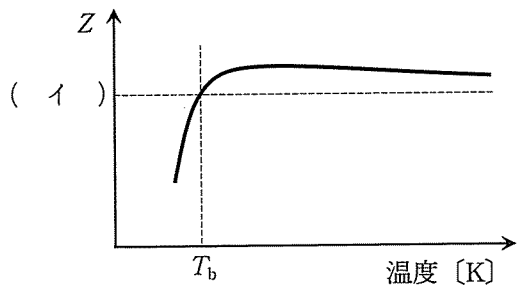
VI. 次の文を読み、下記の設問1～3に答えよ。解答は解答用紙の所定欄にしるせ。

二酸化炭素やメタンなどの実際に存在する気体（実在気体）は、理想気体の状態方程式に厳密には従わない。これは実在気体には、分子自身に大きさ（体積）があり、分子間力が働いているためである。オランダの物理学者ファンデルワールスは、それらの効果を補正した実在気体に対する状態方程式（ファンデルワールスの式）を示した。その式によれば、1 mol の実在気体に対して、

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (1)$$

が成り立つ。ここで、 P 、 V 、 T はそれぞれ実在気体の圧力、体積、絶対温度であり、 R は気体定数、定数 a 、 b はいずれも気体に固有な正の値をとることが知られている。式(1)において、定数 a 、 b をともに0とした場合、1 mol の理想気体の状態方程式と一致し、このとき、 $\frac{PV}{RT} = (イ)$ となる。この $\frac{PV}{RT}$ は圧縮率因子と呼ばれ、以下では、これを Z と表すことにする。実在気体において、分子の体積の影響が分子間力の影響よりも大きい場合、式(1)で $a = 0$ とすることができ、 $Z = (ロ) > (イ)$ となる。一方、分子間力の影響が分子の体積の影響よりも大きい場合、式(1)において $b = 0$ とすることができ、 $Z = (ハ) < (イ)$ となる。

右図に、圧力を $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ に保ったときのある実在気体の温度と圧縮率因子 Z との関係を模式的に表したグラフを示す。温度を低くしていくと、気体分子の(ニ)のエネルギーが小さくなり、分子間力の影響が相対的に大きくなるため、 Z は(イ)よりも小さくなっていく。また、その際に $Z = (イ)$ となる温度 T_b が存在することが分かる。この温度 T_b と定数 a 、 b の関係式を、以下のように導くことができる。



図

式(1)より、

$$PV = (ホ) + \frac{ab}{V^2} \quad (2)$$

と表せる。圧力 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ では、体積 V は十分に大きいとみなせるので、式(2)の $\frac{ab}{V^2}$ の項は無視することができ、 $PV = (ホ)$ と近似できる。温度 T_b では、

$$\frac{PV}{RT_b} = (\text{イ}) \quad (3)$$

が成り立つから、 PV は定数 a , b を用いて、

$$PV = (\text{ヘ}) \quad (4)$$

と表すことができる。式(3)と式(4)より、温度 T_b と定数 a , b の関係式

$$T_b = \frac{a}{bR}$$

が導かれる。

- 文中の下線部のように、実在気体を理想気体とみなすことができる条件としてもっとも適当なものを、次の a ~ d から 1 つ選び、その記号をマークせよ。
a. 低温・低圧 b. 高温・低圧 c. 低温・高圧 d. 高温・高圧
- 文中の空所(イ)~(ヘ)を補うのにもっとも適当なものとして、空所(イ)には整数値、(ロ), (ハ), (ホ), (ヘ)には式、(ニ)には語句をそれぞれしるせ。
- 下表にメタン CH_4 , アルゴン Ar, 二酸化炭素 CO_2 , 塩素 Cl_2 のファンデルワールスの式における定数 a , b の値を示す。

気体	a [$\text{Pa} \cdot \text{L}^2/\text{mol}^2$]	b [L/mol]
CH_4	2.27×10^5	4.31×10^{-2}
Ar	1.34×10^5	3.20×10^{-2}
CO_2	3.61×10^5	4.29×10^{-2}
Cl_2	6.26×10^5	5.42×10^{-2}

これらの実在気体に対する温度 T_b [K] の大小の比較として正しいものを、次の a ~ h から 1 つ選び、その記号をマークせよ。ただし、気体の圧力はすべて $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ とする。

- $\text{CO}_2 > \text{Cl}_2 > \text{CH}_4 > \text{Ar}$
- $\text{CO}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Ar} > \text{CH}_4$
- $\text{CO}_2 > \text{CH}_4 > \text{Cl}_2 > \text{Ar}$
- $\text{CO}_2 > \text{CH}_4 > \text{Ar} > \text{Cl}_2$
- $\text{Cl}_2 > \text{CO}_2 > \text{CH}_4 > \text{Ar}$
- $\text{Cl}_2 > \text{CO}_2 > \text{Ar} > \text{CH}_4$
- $\text{Cl}_2 > \text{CH}_4 > \text{CO}_2 > \text{Ar}$
- $\text{Cl}_2 > \text{CH}_4 > \text{Ar} > \text{CO}_2$

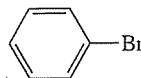
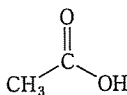
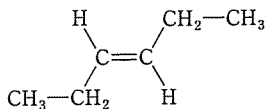
VII. 次の文を読み、下記の設問1～4に答えよ。解答は解答用紙の所定欄にしるせ。ただし、構造式は例にならってしるせ。

芳香族化合物Aは炭素、水素、酸素からなり、ベンゼン環に2つの置換基が結合している。化合物Aのベンゼン環の水素原子のうち1つを塩素原子で置き換えた化合物は2種類存在する。化合物Aの分子量は200以下であることが分かっている。221 mgの化合物Aを完全燃焼させると、572 mgの二酸化炭素と117 mgの水が生成した。化合物Aに塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えると、紫色の呈色があった。化合物Aにヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて温めると、特有の臭いをもつ黄色沈殿が生じた。

芳香族化合物BおよびCは¹⁾いずれも化合物Aの構造異性体であり、ベンゼン環に2つの置換基が結合している。化合物Bに炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると、二酸化炭素が発生した。²⁾化合物Cにアンモニア性硝酸銀水溶液を加えて温めると、銀が析出した。化合物Cに塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えても呈色はなかった。化合物BおよびCそれぞれを、過マンガン酸カリウム水溶液で酸化すると、いずれの場合も二価カルボン酸である化合物Dが得られた。化合物Dのベンゼン環の水素原子のうち1つを塩素原子で置き換えた化合物は3種類存在する。

1. 化合物Aの分子式をしるせ。
2. 文中の下線部1)の化合物の分子式をしるせ。
3. 化合物A, C, Dの構造式をそれぞれしるせ。
4. 文中の下線部2)について、構造式を使ってその化学反応式をしるせ。

(構造式例)



【以下余白】

