

# 化 学

## 注 意

1. 問題は全部で12ページである。
2. 解答用紙に氏名・受験番号を忘れずに記入すること。
3. 解答はすべて解答用紙に記入すること。
4. 解答用紙は必ず提出のこと。この問題冊子は提出する必要はない。
5. I の答はマーク・シート解答用紙に記入し、II、III の答は記述式解答用紙に記入すること。
6. 問題冊子の余白等は適宜利用してよいが、どのページも切り離してはいけない。

### マーク・シート記入上の注意

1. HBの黒鉛筆またはシャープペンシルを用いて記入すること。
2. 解答用紙にあらかじめプリントされた受験番号を確認すること。
3. 解答する記号の○を塗りつぶしなさい。○で囲んだり×をつけたりしてはいけない。

解答記入例(解答が1のとき)

1.	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/> 2	<input type="radio"/> 3	<input type="radio"/> 4	<input type="radio"/> 5	<input type="radio"/> 6	<input type="radio"/> 7	<input type="radio"/> 8	<input type="radio"/> 9	<input type="radio"/> 0
----	----------------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------

4. 一度記入したマークを消す場合は、消しゴムでよく消すこと。×をつけても消したことになる。
5. 解答用紙をよごしたり、折り曲げたりしないこと。

<余 白>

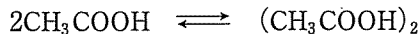
<余 白>

**I**

次の問1, 問2の答を解答用マーク・シートの指定された欄にマークせよ。

問1 以下の文を読み, 下線(1)~(5)の値を有効数字2桁で求め, 1 ~ 15 にあてはまる最も適切な数値を, 同じ番号の解答欄にマークせよ。気体はすべて理想気体とし, 気体定数は  $8.3 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$  とする。原子量は H 1.0, C 12.0, O 16.0 とする。また, 仕切り板の体積は無視できるものとし, 容器は反応に関与しないものとする。必要があれば,  $\sqrt{2} = 1.41$ ,  $\sqrt{3} = 1.73$ ,  $\sqrt{5} = 2.24$  を用いること。

酢酸を密閉容器に入れて気化させると, 酢酸1分子が単独で存在する単量体  $\text{CH}_3\text{COOH}$  と, 2分子が会合した二量体  $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$  との間で平衡状態となる。



二量体は1分子とみなすことができ, 上式は通常の化学平衡と同様に扱うことができる。この化学平衡の圧平衡定数  $K_p$  は, 平衡時の酢酸単量体の分圧  $P_M$  と酢酸二量体の分圧  $P_D$  を用いて次式のように表される。

$$K_p = \frac{P_D}{(P_M)^2}$$

仕切り板によって二つの部屋 A, B に区切られた耐圧真空密閉容器がある。それぞれの部屋の容積は 1.0 L であり, 部屋 A には酸素 3.20 g, 部屋 B には酢酸 1.20 g を入れ, 容器全体を 400 K に保った。このとき, 部屋 A 内の圧力は 1 . 2  $\times 10^{\text{span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">3}}$  Pa であった。十分に長い時間が経過した後に酢酸は全て気化しており, 部屋 B 内の圧力は  $4.98 \times 10^4 \text{ Pa}$  になっていた。このとき, 部屋 B 内の酢酸二量体の分圧  $P_D$ は 4 . 5  $\times 10^{\text{span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">6}}$  Pa であり, 圧平衡定数  $K_p$ は 7 . 8  $\times 10^{-\text{span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">9}}$   $\text{Pa}^{-1}$  である。仕切り板を取り除いて, 部屋 A の酸素と部屋 B の酢酸が混ざるようにした。400 K では酸素と酢酸は反応しなかった。十分に長い時間が経過した後の容器内の圧力は (4)

$\boxed{10}$  .  $\boxed{11}$   $\times 10^{\boxed{12}}$  Pa である。その後、電気火花を飛ばして容器内の酢酸を完全燃焼させた。燃焼後も容器内の温度を 400 K に保ったところ、容器内の物質は全て気体であった。このとき、容器内の圧力は<sup>(5)</sup>  
 $\boxed{13}$  .  $\boxed{14}$   $\times 10^{\boxed{15}}$  Pa である。

問 2 以下の文を読み、 ,  ,  ~  にはあてはまる最も適切な数値を同じ番号の解答欄にマークせよ。また、 ,  ~  にはあてはまる最も適切な分子の形を[語群]から選び、同じ番号の解答欄にマークせよ。ただし、同じ番号を何度選んでも良い。 には、 ~  に各分子全体の極性の有無を記入したとき、「有」となる組み合わせとして最も適切なものを[組み合わせ群]から選び、同じ番号の解答欄にマークせよ。

3個以上の原子から構成される分子は、さまざまな形をとる。電子は負の電荷をもつので、分子中の電子対どうしは互いに反発し合う。この電子対どうしの反発を考えると、分子の立体的な形を予想できる。具体的には、次の規則にしたがって、分子の形を推定できる。

- ① 中心原子のまわりの電子対は、それらの反発が最も小さくなるように配置される。
- ② 非共有電子対は共有電子対よりも空間的に広がっているので、電子対どうしの反発の力は、次の順に小さくなる。

非共有電子対どうし > 非共有電子対と共有電子対 > 共有電子対どうし

Aを中心原子とし、Xを中心原子Aに結合した原子、 $m$ をその原子Xの数とする。原子Xの数 $m$ は中心原子から伸びる結合の数であり、結合が単結合の場合には、共有電子対の数と等しい。さらに、Eを中心原子A上の非共有電子対とし、 $n$ を中心原子A上の非共有電子対の数として、中心原子Aをもつ分子を $AX_m(E_n)$ と表すことにする。ただし、中心原子Aに結合した $m$ 個の原子Xは全て同じ種類の原子で、原子Aと原子Xは電気陰性度の異なる原子であり、原子Aと原子Xの間の $m$ 本の結合は全て同じ長さとする。

水分子 $H_2O$ を $AX_m(E_n)$ と表す場合に、酸素原子Oが中心原子Aに、水素原子Hが中心原子に結合した原子Xに対応し、酸素原子の周りには 組の共有電子対と 組の非共有電子対が存在するので、水分子は、 $AX_{\text{16}}(E_{\text{17}})$ と表記される。ここで、水分子の形を、上記の

2つの規則にしたがって推定すると、酸素原子のまわりの電子対どうしの反発が最も小さくなるように配置されるので、その形は 18 と推定できる。

二酸化炭素分子  $\text{CO}_2$  は、分子全体として、19 組の共有電子対と 20 組の非共有電子対をもつ。中心原子が炭素原子 C である二酸化炭素分子を  $\text{AX}_m(\text{E}_n)$  と表す場合には  $\text{AX}$  21 ( $\text{E}$  22) と表記され、その形は、23 と推定できる。ここで、二酸化炭素分子では、中心の炭素原子から伸びる結合が二重結合であるため、 $m$  の値 21 は、炭素原子のまわりの共有電子対の数の  $\frac{1}{2}$  になっている。

次に、 $\text{AX}_m(\text{E}_n)$  と表すことができるいろいろな分子の形を、上記の2つの規則にしたがって考え、分子全体の極性の有無を推定すると、表1のようにまとめられる。

表1  $\text{AX}_m(\text{E}_n)$  と表すことができるいろいろな分子の形と極性の有無

$m+n$	$n$	$\text{AX}_m(\text{E}_n)$	分子の形	分子全体の極性の有無
2	<span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">22</span>	$\text{AX}$ <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">21</span> ( $\text{E}$ <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">22</span> )	<span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">23</span>	<span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">ア</span>
3	0	$\text{AX}_3(\text{E}_0)$	<span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">24</span>	<span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">イ</span>
	1	$\text{AX}_2(\text{E}_1)$	<span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">25</span>	<span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">ウ</span>
4	0	$\text{AX}_4(\text{E}_0)$	<span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">26</span>	<span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">エ</span>
	1	$\text{AX}_3(\text{E}_1)$	<span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">27</span>	<span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">オ</span>
	<span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">17</span>	$\text{AX}$ <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">16</span> ( $\text{E}$ <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">17</span> )	<span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">18</span>	<span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">カ</span>
5	0	$\text{AX}_5(\text{E}_0)$	<span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">28</span>	<span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">キ</span>
	3	$\text{AX}_2(\text{E}_3)$	<span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">29</span>	<span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">ク</span>
6	0	$\text{AX}_6(\text{E}_0)$	<span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">30</span>	<span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">ケ</span>
	2	$\text{AX}_4(\text{E}_2)$	<span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">31</span>	<span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">コ</span>

32

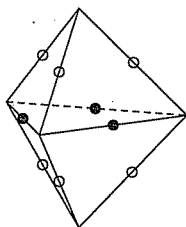
ここで、中心原子Aに結合した原子Xの数  $m$  と中心原子A上の非共有電子対の数  $n$  の合計が3の化合物で、A-X結合が単結合の場合には、中心原子Aのまわりの電子の数は6になり、8個の電子をもつ安定な電子配置にはならないが、そのような化合物(例えば三フッ化ホウ素  $\text{BF}_3$  など)も存在し、電子欠損化合物とよばれる。また、中心原子Aに結合した原子Xの数  $m$  と中心原子A上の非共有電子対の数  $n$  の合計が5や6の化合物では、中心原子Aのまわりは8個以上の電子をもつ電子配置になるが、このような化合物(例えば五塩化リン  $\text{PCl}_5$  や六フッ化硫黄  $\text{SF}_6$  など)も存在し、超原子価化合物とよばれる。

分子の形 18 , 23 ~ 31

[語群]

- ① 直線形            ② 折れ線形            ③ 正三角形            ④ 正方形  
 ⑤ 長方形            ⑥ 菱形            ⑦ 正四面体形            ⑧ 三角錐形  
 ⑨ 三方両錐形            ⑩ 正八面体形

三方両錐形を下に示す。○と●を付けた辺の長さはそれぞれ等しい。



分子全体の極性が「有」となる組み合わせ 32

[組み合わせ群]

- ① ウ, オ, カ            ② ウ, オ, ク            ③ ウ, オ, コ            ④ ウ, カ, ク  
 ⑤ ウ, カ, コ            ⑥ ウ, ク, コ            ⑦ オ, カ, ク            ⑧ オ, カ, コ  
 ⑨ オ, ク, コ            ⑩ カ, ク, コ

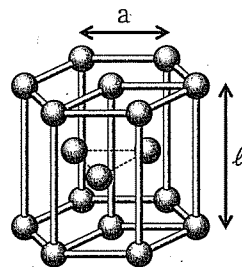


<余 白>

II

銅板を硫酸銅(II)の水溶液に浸したものと、亜鉛板を硫酸亜鉛水溶液に浸したものを、素焼き板を隔てて組み合わせた電池はダニエル電池とよばれている。この電池や用いられる金属に関する設問(1)~(7)の答を解答欄に記入せよ。ただし、原子量は、H 1.0, N 14.0, O 16.0, S 32.1, Cu 63.6, Zn 65.4とし、アボガドロ定数は  $6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$ , ファラデー定数は  $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$  とする。必要であれば  $\sqrt{2} = 1.41$ ,  $\sqrt{3} = 1.73$  を用いよ。また、原子はすべて球だとする。

- (1) ダニエル電池の正極で起こる反応は酸化であるのか、還元であるのかを答え、その反応の反応式を電子( $e^-$ )を含むイオン式で示せ。
- (2) 両極を接続した導線に 386 mA の電流が 5 分間流れた場合、正極の質量の変化量(mg)を有効数字 2 桁で求めよ。増加する場合は+, 減少する場合は-を数値の前につけること。
- (3) 負極で用いる金属は、水酸化ナトリウムの水溶液と反応する。この反応の化学反応式を示せ。
- (4) 負極で用いる金属の結晶構造は図に示すような六方最密構造である。図中の  $a$  の長さが  $2.7 \times 10^{-8} \text{ cm}$ ,  $l$  の長さが  $4.4 \times 10^{-8} \text{ cm}$  としたとき、この金属の密度( $\text{g/cm}^3$ )として最も近い値を以下の(ア)~(コ)から選び、記号で答えよ。  
 (ア) 2.6 (イ) 3.9 (ウ) 5.7 (エ) 7.8 (オ) 9.0  
 (カ) 12.1 (キ) 13.5 (ク) 15.7 (ケ) 23.5 (コ) 31.4



六方最密構造

- (5) 正極に用いられる金属の結晶構造は面心立方格子であり、その原子の半径は  $1.28 \times 10^{-8} \text{ cm}$  とする。この結晶の単位格子の一辺の長さ(cm)を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、結晶内では最近接の原子は互いに接触しているものとする。

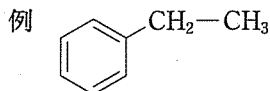
(6) 正極に用いられる金属の密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )として最も近い値を以下の(ア)~(コ)から選び、記号で答えよ。

- (ア) 3.0      (イ) 4.0      (ウ) 6.0      (エ) 7.0      (オ) 7.8  
(カ) 9.0      (キ) 11.5      (ク) 13.0      (ケ) 15.0      (コ) 18.0

(7) 銅と亜鉛の合金に関する記述のうち正しいものをすべて選び、記号で答えよ。

- (ア) この合金は青銅(ブロンズ)という名称である。  
(イ) この合金は白銅という名称である。  
(ウ) この合金は黄銅(しんちゅう)という名称である。  
(エ) 加工性がよく、5円硬貨に用いられている。  
(オ) この合金は湿った空気中で赤さびを生じる。  
(カ) 加工性がよく、100円硬貨に用いられている。

III 以下の文を読み、設問(1)~(3)の答を解答欄に記入せよ。ただし、構造式は下の例にならって示せ。



分子式  $C_8H_{10}O$  で表される芳香族化合物 A~E がある。A, B はベンゼンの一置換体であり、C~E はベンゼンの二置換体でオルト位に置換基が存在する。A~E に対して次の(a)~(e)のような実験事実がわかっている。

- (a) A~D は金属ナトリウムと反応して水素を発生するが、E は反応しなかった。
- (b) A を穏やかに酸化すると化合物 F が生成し、F をフェーリング液とともに加熱すると赤色の沈殿が生じた。
- (c) B には不斉炭素原子が存在し、酸化すると G が生成した。
- (d) A~E を塩化鉄(III)水溶液の入った試験管に加えたところ、C を加えた試験管には呈色が見られたが、その他の試験管では呈色が見られなかった。
- (e) D を酸化すると二価のカルボン酸が生成し、この二価カルボン酸を加熱すると化合物 H が生成した。
- (1) 水酸化ナトリウム水溶液とヨウ素を加えて加熱すると、特有のにおいをもつ黄色結晶を生じる化合物は A~H のうちどれか、可能なもの全てを記号で示せ。
- (2) 化合物 A~H の構造式を記せ。
- (3) 分子式  $C_8H_{10}O$  で表される芳香族化合物で、A, B 以外のベンゼンの一置換体の構造式を全て記せ。

<余 白>



