

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** , **II** の答はマーク・シート解答用紙に記入し, **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)

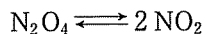
1	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/> 2	<input type="radio"/> 3	<input type="radio"/> 4	<input type="radio"/> 5	<input type="radio"/> 6	<input type="radio"/> 7	<input type="radio"/> 8	<input type="radio"/> 9	<input type="radio"/> 0
---	----------------------------------	-------------------------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

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。

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。

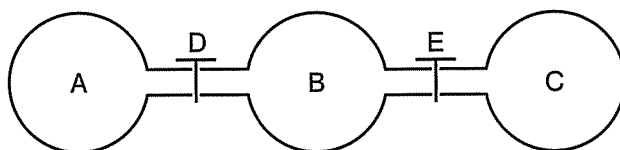
問1 以下の文を読み, 下線①~③の値を有効数字2桁で求め, ~ にあてはまる最も適切な数値を, 同じ番号の解答欄にマークせよ。ただし, 気体はすべて理想気体とし, 気体定数は $8.3 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$, 原子量は H 1.0, N 14.0, O 16.0, Cu 63.6 とする。必要ならば $\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$, $\sqrt{5} = 2.24$, $\sqrt{7} = 2.65$ を用いよ。

無色の気体 N_2O_4 と褐色の気体 NO_2 には, 次式のような化学平衡が存在しており, 27°C における平衡定数は 0.40 mol/L である。



この平衡に関して以下の実験を行った。下図に示すように, それぞれ真空にした容積 1.0 L の耐圧密閉容器 A, B, C が連結され, 容器 A と容器 B は閉じたコック D で, 容器 B と容器 C は閉じたコック E で仕切られている。コックと連結管の内容容積は無視できるものとする。

9.54 g の純銅を希硝酸と完全に反応させることで生成する気体 X の全量は 標準状態で $\times 10^{\text{input type="text" value="3"/>$ L であり, その全量を空気に触れないように容器 A に入れた。容器 B には 0.20 mol の酸素を, 容器 C には 0.10 mol の窒素を入れた。容器 A と容器 B を 27°C に保ったままコック D を開けると, 全ての気体 X が酸素と反応した。十分に長い時間が経過した後の $\times 10^{\text{input type="text" value="6"/>$ である。その後, 全ての容器の温度を 27°C に保ったままコック E を開けた。十分に長い時間が経過した後, 全ての容器に存在する N_2O_4 の物質量の合計は $6.3 \times 10^{-3} \text{ mol}$ になっていた。この時, $\times 10^{\text{input type="text" value="9"/>$ Pa である。



<余 白>

問 2 19世紀には浸透圧を用いた分子量測定が行われていた。この実験に関する以下の文を読み、設問(1)~(5)に答えよ。

図1のような容器と内径一定のガラス管からなる装置を水槽に入れて、非電解質である分子Xの分子量を次の手順で測定した。Xの水溶液をつくり、その温度を27℃とした。ガラス管の湾曲部に水銀を入れ、湾曲部の左右の液面を同じ高さ(液面1)にしてから先端を閉じることで、ガラス管内の空気の圧力を大気圧と等しくした。底部を半透膜でふさいだ容器とガラス管を接続し、ガラス管のAからBまでの部分と容器内をXの水溶液で完全に満たして、この容器を密栓で閉じた。この装置全体を容器の20倍の容積を持つ水槽内に固定して、水槽を純水で満たした。水分子は半透膜を透過できるが、Xは透過できない。水温27℃に保った水槽の中に装置を十分長い時間静置したところ、ガラス管の左側の液面が上昇して液面2となった(図2)。
 Xの水溶液の質量パーセント濃度 x (%) を変えて実験を行い、液面差 $2h$ (mm) から浸透圧 y (mmHg) を求めると、図3の結果が得られた。

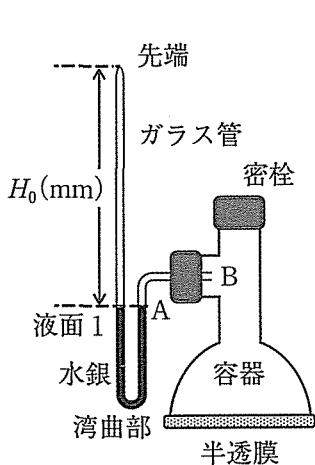


図1

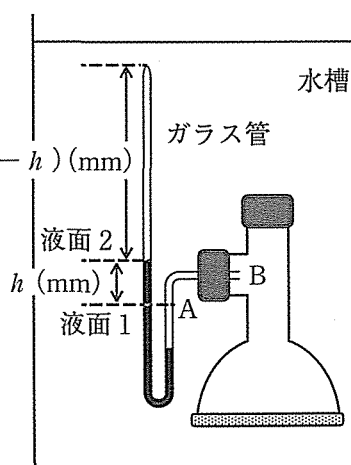


図2

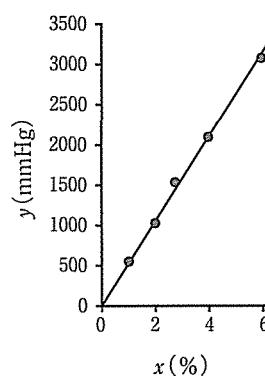


図3

ただし、容器の容積に対してガラス管の内径が十分に小さく、かつ、水溶液が希薄であるために、水分子が半透膜を透過することによる水溶液の濃度変化は無視できるものとする。また、気体は理想気体であるとし、実験はすべて大気圧の下で行われ、大気圧は $1.01 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$ とする。水銀の蒸気圧および水槽内の水圧も無視できるものとする。溶質の溶解による水の体積変化は無視できるものとし、水溶液の密度は濃度によらず 1 g/cm^3 とする。

(1) 下線部(a)で液面の高さが一定になった後の状態に関する記述として最も適切なものを次の①～④から一つ選べ。ただし、温度変化による全ての装置と液体および気体の体積変化は無視できるものとする。 10

- ① 水分子が動く平均の速さは、容器内よりも水槽内において大きい。
- ② Xが動く平均の速さは、最初につくったXの水溶液(27℃)における平均の速さよりも小さい。
- ③ 水槽内の温度を4℃に下げて十分長い時間静置すると、温度27℃の場合よりも液面2が低くなる。
- ④ 一定時間内に容器の中から外に出る水分子の数より外から中に入る水分子の数の方が多い。

(2) 下線部(a)において、左側の液面が h (mm) 上昇した結果、ガラス管内の空気柱の高さが H_0 (mm) から $(H_0 - h)$ (mm) に減少した。この結果からXの水溶液の浸透圧 y (mmHg) を求める数式として最も適切なものを次の

①～⑩から一つ選べ。

11

- | | |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| ① $2h - \frac{H_0}{H_0 - h}$ | ② $2h - \frac{H_0 - h}{H_0}$ |
| ③ $2h + \frac{H_0}{H_0 - h}$ | ④ $2h + \frac{H_0 - h}{H_0}$ |
| ⑤ $2h + \frac{760h}{H_0 - h}$ | ⑥ $2h + \frac{760(H_0 - h)}{h}$ |
| ⑦ $2h + \frac{760H_0}{H_0 - h}$ | ⑧ $2h + \frac{760(H_0 - h)}{H_0}$ |
| ⑨ $760(2h + \frac{H_0}{H_0 - h})$ | ⑩ $760(2h + \frac{H_0 - h}{H_0})$ |

- (3) 下線部(b)の結果は図3の直線($y = 520x$)によって近似された。このことから、Xの水溶液の質量パーセント濃度が5.10%であるときの水溶液の浸透圧(Pa)を求めよ。答は有効数字2桁で . $\times 10^{\text{14}}$ とせよ。
- (4) 希薄溶液の浸透圧(Pa)は水溶液のモル濃度(mol/L)に比例し、その比例定数は温度 T (K)と気体定数 R を用いて RT となることが知られている。Xの分子量を求めよ。ただし、 $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ とし、答は有効数字2桁で . $\times 10^{\text{17}}$ とせよ。
- (5) 水溶液の調製に用いたXの試料が、水溶性かつ非電解質である分子Yを不純物として含んでいたとする。これに関する記述①～⑤のうち、誤りを含むものはいくつあるか。その個数を答えよ。 個
- ① Yが半透膜を透過できない場合、測定される浸透圧の値は、実験に用いた水溶液と同体積の水溶液が試料中のXのみを含んでいた場合の浸透圧と、試料中のYのみを含んでいた場合の浸透圧との和になる。
- ② Yの分子量がXより小さく、かつ、Yが半透膜を透過できない場合は、実験から求めた分子量がXの正しい分子量より小さくなる。
- ③ YとXの分子量が等しく、かつ、Yが半透膜を透過できる場合は、実験から求めた分子量がXの正しい分子量と等しくなる。
- ④ Yが半透膜を透過できる場合、下線部(a)の段階では、試料に含まれていたYの50%以上が容器の外側に存在する。
- ⑤ Yが半透膜を透過できる場合、下線部(a)の段階で、試料に含まれていたYの物質と同じ物質のYを水槽内に加えて十分長い時間静置すると、容器内に存在するYの物質は下線部(a)の段階より増える。

<余 白>

II 水溶液中の金属イオンを分離・確認する手順に関する以下の文を読み、設問(1)～(4)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。ただし、試料は金属イオン Na^+ 、 Al^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ag^+ 、 Ba^{2+} 、 Pb^{2+} を含む適切な濃度の水溶液であり、試料に加える試薬はいずれも実験に適した濃度であるとする。

最初に希塩酸を試料に加える(操作A)。操作Aで生じた沈殿を除き、ろ液に十分な量の硫化水素を吹き込む(操作B)。先に希塩酸を加えているために、塩基性条件下に比べて 19 の濃度が小さくなる。この条件では、19 は、20 のような金属イオンと反応して選択的に沈殿を生成する。操作Bで生じた沈殿を除き、ろ液を煮沸した後に、硫化水素によって価数を変化した金属イオンの価数を元に戻す目的で 21 を加えて加熱する(ろ液B)。

Al^{3+} や Fe^{3+} などは、水酸化物イオンの濃度が非常に低い条件でも沈殿を生成する。そこで、ろ液Bに 22 と過剰のアンモニア水を加えてこれらを選択的に沈殿させる(操作C)。操作Cで生じた沈殿を除き、ろ液に再び硫化水素を吹き込む(操作D)と、操作Bでは沈殿しなかった金属イオンが沈殿を生成する。操作Dで生じた沈殿を除き、ろ液に炭酸アンモニウムを加える(操作E)と 23 が 24 の沈殿を生成し、沈殿を除いた後のろ液中には主に 25 が残る。

III 次の問1, 問2の答を解答欄に記入せよ。ただし, 原子量はそれぞれ H 1.0, C 12.0, O 16.0, Na 23.0 とする。

問1 以下の文を読み, 設問(1)~(3)の答を解答欄に記入せよ。

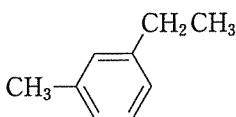
トルエンに混酸を加えて常温で反応させると, パラ位とオルト位でそれぞれ置換反応を起こした2種の異性体が混合物として生成した。これらを分離して, 化合物Aと化合物Bを得た。A, Bをそれぞれ過マンガン酸カリウム水溶液と反応させて酸性条件にするとAからは化合物Cが, Bからは化合物Dが生成した。このCとDをそれぞれ塩酸中でスズと反応させると, Cからは化合物Eが, Dからは化合物Fが塩酸塩として生成した。EとFにそれぞれ5℃以下で塩酸と亜硝酸ナトリウムを反応させ, その水溶液を温めたところ気体が発生しEからは化合物Gが, Fからはサリチル酸が生成した。Eに5℃以下で塩酸と亜硝酸ナトリウムを反応させたのち, その温度を保ったまま *o*-クレゾールのナトリウム塩の水溶液を加えると主生成物として化合物Hが生成した。

炭素, 水素, 酸素からなる分子量74の化合物Iがある。元素の質量組成を調べたところ, 炭素64.8%, 水素13.6%であった。Iに金属ナトリウムを加えると気体が発生した。また, Iには不斉炭素原子が一つ存在することがわかった。

GとIに触媒として酸を加え加熱すると, 化合物Jが生成した。

- (1) 化合物A~Fの構造式を例にならって示せ(E, Fは塩酸塩として示すこと)。
- (2) 化合物Hの構造式を例にならって示せ。
- (3) 化合物Jの構造式を例にならって示せ。

例



<余 白>

問 2 以下の文を読み，設問(1)～(4)の答を解答欄に記入せよ。

動物性油脂は飽和脂肪酸を構成成分として多く含み，常温で固体であるが，植物性油脂の多くは不飽和脂肪酸を構成成分として多く含み，常温で液体である。天然の不飽和脂肪酸に含まれる二重結合はすべてシス形で，二重結合の数が増えるにつれて分子は折れ曲がった形となり，直鎖状分子である飽和脂肪酸よりも融点が低くなるからである。

飽和脂肪酸の大量摂取は動脈硬化の危険性を高めることから，植物性油脂に水素を部分的に付加し固体にした硬化油が，動物性油脂に代えて使われるようになった。ところが，水素付加の過程で一部の二重結合がトランス形に変化し，天然にはないトランス脂肪酸を生じる。このトランス脂肪酸は飽和脂肪酸よりも動脈硬化の危険性を上昇させることが近年明らかになった。

- (1) 純粋な植物性油脂Aを水酸化ナトリウムでけん化したところ，グリセリンの他にオレイン酸ナトリウム($C_{17}H_{33}COONa$)とリノール酸ナトリウム($C_{17}H_{31}COONa$)が得られ，その物質質量比は1:2であった。1gの油脂Aをけん化するのに要する水酸化ナトリウムの質量(g)を求め，有効数字2桁で記せ。
- (2) 100gの油脂Aに水素を付加し，油脂Bを得た。このとき油脂Bの構成成分である脂肪酸は，すべて飽和脂肪酸であった。この反応に必要な水素の標準状態での体積(L)を求め，有効数字2桁で記せ。
- (3) 油脂Bの構造式を示せ。ただし，炭化水素鎖は，設問(1)を参考に， C_nH_m (n, m は整数)と表記せよ。

(4) エライジン酸は、オレイン酸の二重結合がトランス形となったものである。エライジン酸とオレイン酸について述べた以下の a)～e) の文のうち、正しいものをすべて選び、記号で答えよ。

- a) エライジン酸はオレイン酸の光学異性体である。
- b) エライジン酸はオレイン酸より折れ曲がりの少ない分子である。
- c) エライジン酸のヨウ素価はオレイン酸のヨウ素価よりも大きい。
- d) エライジン酸の融点はオレイン酸の融点よりも高い。
- e) オレイン酸ナトリウムとエライジン酸ナトリウムの水溶液はともに中性である。

