

化 学 (その1)

必要に応じて $H=1.00$, $C=12.0$, $O=16.0$, $Cu = 63.6$ の原子量, 標準状態における気体のモル体積は 22.4 L/mol , 気体定数 $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ を用いよ。ただし, 気体は, 実在気体とことわりがない限り, 理想気体として扱うものとする。

第1問 図1の曲線アとイは, ある純溶媒とその溶媒に不揮発性の非電解質を溶解した希薄溶液の冷却曲線である。以下の問い(問1～4)に答えよ。

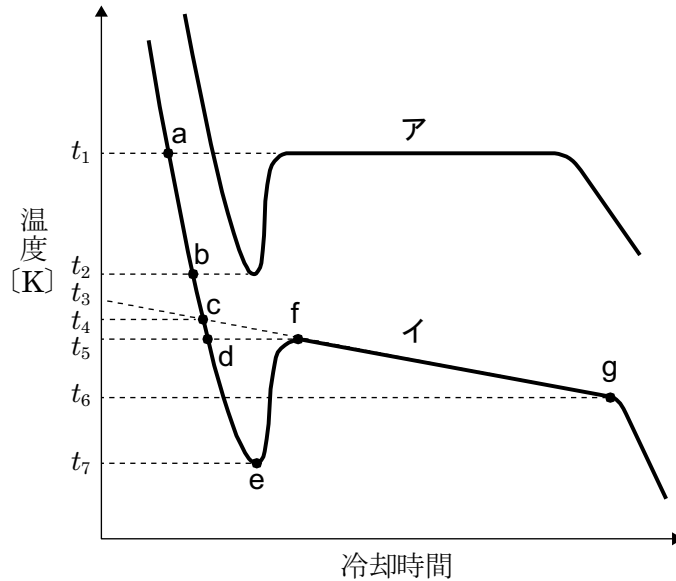


図1

問1 曲線イで凝固が始まるのはどこか。a～gの中から1つ選び, 記号で答えよ。

問2 希薄溶液の凝固点降下度 Δt [K] を, $t_1 \sim t_7$ の中から必要な記号を用いて示せ。

問3 V [mL] の溶媒 A に w [g] の不揮発性の非電解質 B を溶かした溶液の凝固点降下度は Δt [K] であった。溶媒 A の密度を d [g/mL], モル凝固点降下を K_f [K·kg/mol] としたとき, 非電解質 B の分子量 M を $V, w, \Delta t, d, K_f$ の記号を用いて表せ。

問4 曲線イの f～g 間で温度が徐々に低下している理由を 25 字以内で答えよ。

化 学 (その2)

第2問 次の問い(問1～3)に答えよ。

問1 次の a～c の大小関係で正しいものを、①, ②, ③, … から 1 つ選び、番号で答えよ。

- a 標準状態において 5.6 L の二酸化炭素に含まれる酸素原子数
- b 4.2 g のエチレンを完全燃焼させるのに必要な酸素分子数
- c 硫酸酸性下における過マンガン酸カリウム水溶液と過酸化水素水溶液の反応で、0.25 mol の過酸化水素が完全に反応するとき過マンガン酸イオンが受け取る電子数

- ① $a > b > c$ ② $a > c > b$ ③ $b > a > c$ ④ $b > c > a$
- ⑤ $c > a > b$ ⑥ $c > b > a$ ⑦ $a > b = c$ ⑧ $b > a = c$
- ⑨ $c > a = b$ ⑩ $a = b > c$ ⑪ $b = c > a$ ⑫ $c = a > b$
- ⑬ $a = b = c$

問2 金属や金属化合物の重要な用途に、触媒としての利用がある。次の a～c に用いられる触媒を、①, ②, ③, … からそれぞれ 1 つ選び、番号で答えよ。

- a アンモニアの工業的製法 (ハーバー・ボッシュ法)
- b 硝酸の工業的製法 (オストワルト法)
- c 硫酸の工業的製法 (接触法)

- ① Fe_3O_4 ② MnO_2 ③ Ni ④ Pt ⑤ V_2O_5 ⑥ ZnO

問3 セラミックスについて誤っているのはどれか。①, ②, ③, … から 2つ 選び、番号で答えよ。

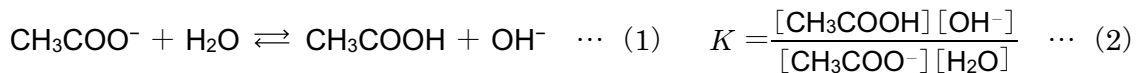
- ① ガラスは、きわめて規則正しい結晶構造をもつ。
- ② 石英ガラスは光の透過性が高く、光ファイバーに用いられる。
- ③ 陶器は磁器より低い温度で焼成され、少し吸水性がある。
- ④ 建築・土木工事に用いるセメントは、カルシウム塩を多く含む。
- ⑤ ファインセラミックスは、高純度のケイ酸塩のみを原料とする。
- ⑥ ファインセラミックスは、人工骨や人工関節に利用されている。

化 学 (その3)

第3問 次の文章を読んで、以下の問い(問1, 2)に答えよ。

濃度 c [mol/L] の酢酸ナトリウム水溶液の水素イオン濃度 $[H^+]$ について考える。酢酸ナトリウムは水溶液中で完全に電離するものとし、酢酸イオンの加水分解で生じる $[OH^-]$ を x [mol/L] とする。また、酢酸の電離定数を K_a [mol/L]、水のイオン積を K_w [mol²/L²] とする。

酢酸ナトリウムの電離で生じた CH_3COO^- の一部は加水分解し、水溶液中で式(1)の電離平衡が成りたち、平衡定数 K は式(2)であたえられる。



水溶液中の水の濃度 $[H_2O]$ は十分に大きいので、一定と考えてよい。そこで、式(2)の $[H_2O]$ を K にまとめて、 $K[H_2O]$ を K_h と表すと、次式が得られる。

$$K_h = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} \quad \dots (3)$$

この K_h は加水分解反応の平衡定数で、加水分解定数という。

式(1)の平衡状態における $[OH^-]$ は x [mol/L] であるから、これから求めた CH_3COO^- と CH_3COOH の濃度を式(3)に代入し、 x を求める。このとき、式(1)で生じる OH^- の濃度は、酢酸ナトリウムの電離で生じた CH_3COO^- の濃度に比べて十分に小さく、 $c - x \doteq c$ とみなせる。よって、 x ($x > 0$) は c と K_h を用いて次式のように表すことができる。

$$x = [OH^-] = \sqrt{(ア)} \quad \dots (4)$$

一方、式(3)の分母と分子に $[H^+]$ をかけて整理すると、 K_h は K_a と K_w を用いて次式のように表すことができる。

$$K_h = (イ) \quad \dots (5)$$

式(5)から、電離定数 K_a が小さい弱酸ほど K_h が (ウ) なり、加水分解 (エ) ことがわかる。

式(4)と式(5)より、 $[OH^-]$ と $[H^+]$ は c 、 K_a 、 K_w を用いて次式のように表すことができる。

$$[OH^-] = \sqrt{(オ)} \quad \dots (6) \quad \text{よって、} [H^+] = \sqrt{(カ)} \quad \dots (7)$$

化 学 (その4)

問1 ア, イ, オ, カにあてはまる適切な式を答えよ。

問2 ウとエにあてはまる適切な語句の組合せを, ①, ②, ③, … から1つ選び, 番号で答えよ。

① ウ: 小さく エ: しやすい

② ウ: 小さく エ: しにくい

③ ウ: 大きく エ: しやすい

④ ウ: 大きく エ: しにくい

化 学 (その5)

第4問 次の文章を読んで、以下の問い(問1～5)に答えよ。

濃度不明の希硝酸を7個のフラスコに100 mLずつとりわけた。(1)そのそれぞれに質量の異なる銅片を加えたところ、表1に示すように、加えた銅片の質量 x [g] に応じて無色の気体 y [L] が発生した。ただし、表中の気体の体積[L]は、27 °C、 1.013×10^5 Paにおける値を示したものである。次に、発生した無色の気体1.50 Lを、**図2**のように、容量が自由に変化するピストン付きの容器の中に封入し、温度127 °Cの恒温槽中に保持した。ただし、この容器には外部よりつねに 1.013×10^5 Paの圧力がかかっている。(2)ここで、コックAを開き、この容器の中に酸素を0.0150 mol導入した。十分に時間が経過した後、(3)容器中の体積を測定した。最後に、容器を恒温槽からとりだし、容器の温度が室温付近まで下がったのを確認した後、水をコックAから約10 mL導入した。(4)容器中の NO_2 が水と反応して、 HNO_3 と HNO_2 が生じた。

問1 下線部(1)の銅と希硝酸との反応を化学反応式で表せ。

問2 表1の**ア**、**イ**に相当する銅片の質量[g]、および気体の体積[L]を、表に示した実験結果より求めよ。数値は**有効数字3桁**で答えよ。

問3 表1に示した実験結果より、用いた希硝酸の濃度[mol/L]を求めよ。数値は、**有効数字3桁**で答えよ。

問4 下線部(3)において、下線部(2)の反応が完全に進行した後の容器中の気体の体積[L]はいくらか。数値は、**有効数字3桁**で答えよ。ただし、下線部(2)の逆反応、および容器内に存在する気体分子の会合の影響は無視できるものとする。

問5 下線部(4)において、 NO_2 が水と反応する際に、酸化剤と還元剤の両方のはたらきをする。このうち、還元剤としてのはたらきを表す反応式をイオン反応式で表せ。

表1

	1	2	3	4	5	6	7
x [g]	4.00	ア	10.0	12.0	14.0	16.0	19.0
y [L]	1.03	1.55	2.58	3.10	イ	3.30	3.30

化 学 (その6)

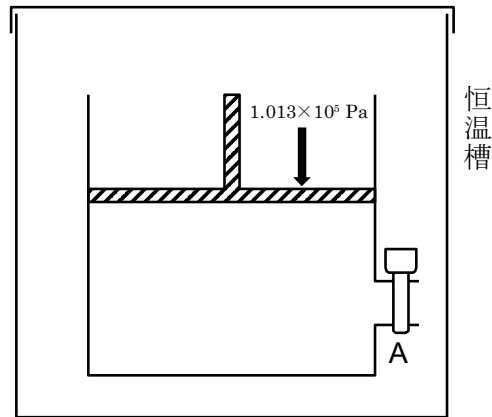


図 2

第5問 次の文章を読んで、以下の問いに答えよ。

核磁気共鳴 (nuclear magnetic resonance : NMR) とは、磁場中に置かれた分子中の原子核が、その分子内の化学的・電子的環境に応じた特定の電磁波を吸収する現象をさす。この現象を利用すると、異なる化学的・電子的環境下にある炭素原子や水素原子に応じた電磁波吸収の信号が観測されるので、NMR は有機化合物の構造解析に応用される。たとえば、ベンゼンを NMR 装置で測定すると、炭素原子および水素原子ともに 1 種類だけの信号が観測される。一方、*m*-ジクロロベンゼンでは、炭素原子 4 種類、水素原子 3 種類の信号が観測され、エタノールでは、炭素原子 2 種類、水素原子 3 種類の信号が観測される。

問い 分子式 C_8H_{10} で表されるベンゼン誘導体について、すべての異性体の構造式を書き、さらに、その構造式をもつ化合物を NMR 装置で分析したとき、分子内の炭素原子および水素原子それぞれに対し何種類の信号が観測されるか書け。なお、解答は例にならって記せ。たとえば、炭素原子の信号が 1 種類、水素原子の信号が 1 種類の場合は、それぞれ $C=1$, $H=1$ と記せ。



$C=1$, $H=1$

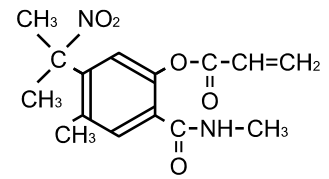
解答例

化 学 (その7)

第6問 次の文章を読んで、以下の問い(問1～7)に答えよ。

分子式 $C_6H_{12}O$ の化合物 A, B, C, D がある。

- ・化合物 A は不斉炭素原子をもつカルボニル化合物で、A にヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を作用させると、特有のにおいを示し、融点 $120\text{ }^\circ\text{C}$ の黄色の沈殿 E が生成した。
- ・化合物 B にフェーリング液を反応させると赤色の沈殿 F が生じた。
- ・化合物 C に金属ナトリウムを反応させると気体 G を放出して塩を作った。化合物 C はフェノールに水素を付加させることでもでき、 C_6H_{10} をもつ化合物 H に水を付加させることでもできる。
- ・化合物 D は環状構造の中に酸素原子をもつ五員環の化合物である。



問1 沈殿 E の化学式を答えよ。

問2 化合物 A の構造式を書け。構造式は構造式の例にならって書くこと。

問3 沈殿 F の化学式、およびこの反応で検出できる官能基の名称を答えよ。

問4 化合物 B として可能なものの数をすべてあげるといくつあるか。ただし、鏡像異性体の数は考慮しなくてよい。そのうち、不斉炭素原子をもつ化合物はいくつあるか。

問5 気体 G の化学式を答えよ。

問6 化合物 H の構造式を書け。構造式は構造式の例にならって書くこと。

問7 化合物 D の条件を満たす構造異性体はいくつあるか。

化 学 (その8)

第7問 次の文章を読んで、以下の問い(問1～3)に答えよ。

ゴムノキの樹皮に切り傷をつけると、白い乳液のラテックスが流出する。このラテックスに、酢酸などを加えて凝固・乾燥させると、(ア)が重合した生ゴム(天然ゴム)が得られる。生ゴムは弱い弾性をもつが、これは(ア)単位ごとに(イ)形のC=C結合が1個存在するためである。一方、ある種の植物の乳液から得られる(ア)が重合した物質は、(ウ)形のC=C結合をもち、弾性に乏しいプラスチック状の物質で(エ)と呼ばれる。生ゴムに(オ)を数%加えて加熱すると弾性が増した弾性ゴムが、(オ)を30～50%加えて加熱すると硬いプラスチック状の物質である(カ)ができる。これらの操作を(キ)という。

天然ゴムの構造を模倣してできた合成ゴムには、1,3-ブタジエンを付加重合させて合成したブタジエンゴムや、(ア)のメチル基を塩素原子に置換した(ク)を原料として合成した(ク)ゴムがある。また、アクリロニトリルと1,3-ブタジエンを共重合させると耐油性、耐薬品性に優れたアクリロニトリル-ブタジエンゴムが、スチレンと1,3-ブタジエンを共重合させると耐摩耗性、耐熱性、耐油性、耐老化性に優れたスチレン-ブタジエンゴムができる。

問1 ア～クに適切な語句を入れよ。

問2 アクリロニトリルと1,3-ブタジエンの構造式を書け。構造式は第6問の構造式の例にならって書くこと。

問3 スチレン-ブタジエンゴム 50g に、触媒の存在下で水素を反応させたところ、水素 0.70 mol を消費した。反応はブタジエン部分の二重結合だけで起こり、そのすべての二重結合で反応が生じたとすると、このスチレン-ブタジエンゴムのスチレンと1,3-ブタジエンの物質量の比はいくらか。スチレンを 1 mol としたとき、1,3-ブタジエンは何 mol になるかを整数で示せ。