

# 化学問題

(60分)

〈注意〉 化学の受験者は、次の表に従って4題を解答してください。

必答問題	選択問題	選択問題の出題内容
1, 2, 3, 4	—	—

解答は化学の解答用紙に記入してください。

必要があれば、次の値を使うこと。

原子量 H 1.0 C 12 O 16 Na 23 S 32 Ca 40

気体定数  $8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$

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。

## 【化学 必答問題】

1 次のⅠ・Ⅱの各問いに答えよ。(配点 25)

Ⅰ 次の文章を読み、後の各問いに答えよ。

容積可変で固定できるピストン付きの容器Aと、容積1.0Lの容器Bをコックで連結した装置を用いて後の実験1～実験4を行った。ただし、水の飽和蒸気圧は表1のとおりであり、液体の水の体積や容器Aと容器Bの接続部とコックの容積は無視できるものとする。なお、実験1～実験4はそれぞれ独立した実験である。

表1 水の飽和蒸気圧

温度[°C]	27	30	40	50	60	70	80	87	90	100
蒸気圧 [ $\times 10^5 \text{ Pa}$ ]	0.036	0.042	0.073	0.12	0.20	0.31	0.47	0.64	0.69	1.0

実験1 コックを閉じた状態で、容器Aにある量の水のみを入れた。コックを閉じたまま、温度一定で、容器A内の液体の水がなくなるまでピストンをゆっくりと引いて容器A内の体積を増加させていったときの水蒸気の圧力の変化を測定した(図1)。

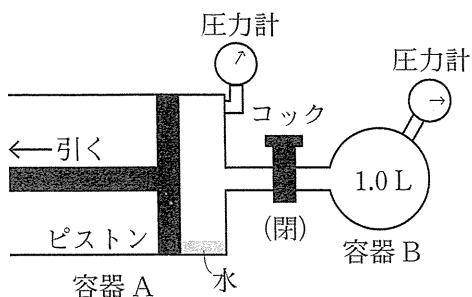
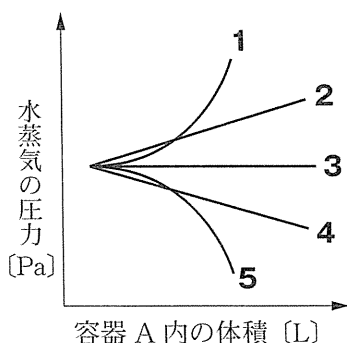


図 1

問1 実験1において、液体の水がなくなる直前までの、容器A内の体積と水蒸気の圧力の関係を表すグラフはどれか。次の1~5のうちから一つ選び、番号で答えよ。



実験2 コックを閉じた状態で、100℃に保った容器Bに、0~1gの範囲で水を少しずつ加えて、その都度圧力を測定した(図2)。このとき、容器B内の圧力と加えた水の質量の関係を調べると、水のある量以上加えても、水蒸気の圧力が変化しなかった。

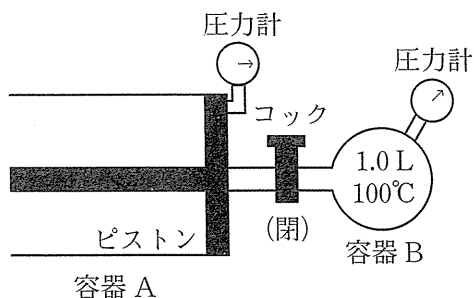
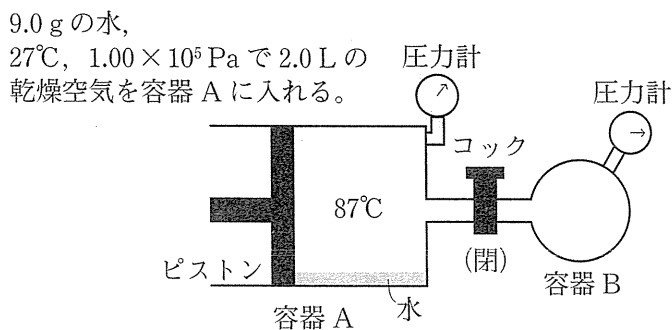


図 2

問2 実験2において、水蒸気の圧力が変化しなくなるまでに加えた水の質量は何gであったか。有効数字2桁<sup>けた</sup>で答えよ。

実験3 コックを閉じた状態で、容器Aに、9.0 gの水と 27°C、 $1.00 \times 10^5$  Pa で 2.0 L の乾燥空気を入れた。  $1.00 \times 10^5$  Pa のもとでピストンを固定せず、容器A内を 87°C に保って長時間放置し、容器A内の気体の体積を測定した。このとき、容器A内には液体の水が存在していた(図3)。



問3 実験3の気体の変化に関する法則として、「一定量(同物質)の気体の体積は、圧力に反比例し、絶対温度に比例する」という法則がある。この法則名を答えよ。

問4 実験3において、測定した容器A内の気体の体積は何Lであったか。有効数字2桁で答えよ。ただし、空気の水への溶解は考えないものとする。

実験4 コックを開いた状態で、容器 A 内の体積が 4.0 L になるようにピストンを固定し、 $5.0 \times 10^{-3}$  mol ずつの水と酸素を容器内に入れた。容器 A を  $27^\circ\text{C}$  に保ち、一方、容器 B を  $227^\circ\text{C}$  に保つと、水はすべて水蒸気となった。この状態で長時間放置した後、容器内の圧力を測定した(図 4)。

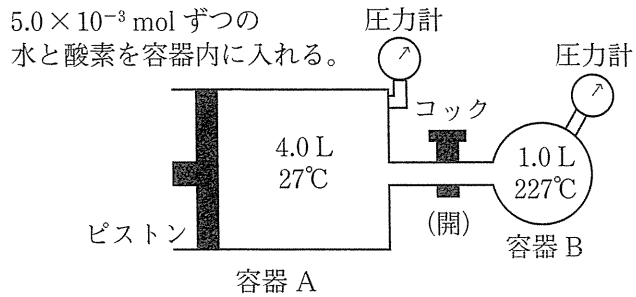


図 4

問5 実験4において、測定した容器内の圧力は何 Pa であったか。有効数字2桁で答えよ。

II 溶液の性質の一つに、蒸気圧降下がある。この現象に関する次の各問いに答えよ。

問6 蒸気圧降下と最も関連が深いものを、次の**1**～**4**のうちから一つ選び、番号で答えよ。

- 1 河口付近で三角洲が形成される。
- 2 野菜に食塩をまぶしておくと、水が自然にしみ出す。
- 3 道路に凍結防止剤をまいておくと、路面が凍結しにくい。
- 4 海水で濡れたタオルは、真水で濡れたタオルよりも乾きにくい。

問7 ベンゼンとトルエンの混合溶液では、ベンゼン、トルエンの蒸気圧  $p_1$ ,  $p_2$  は、それぞれ混合溶液中でのそれらのモル分率に比例する。すなわち、純粋なベンゼンの蒸気圧を  $P_1$ , 純粋なトルエンの蒸気圧を  $P_2$ , 溶液中でのベンゼンのモル分率を  $x_1$ , トルエンのモル分率を  $x_2$  とすると、

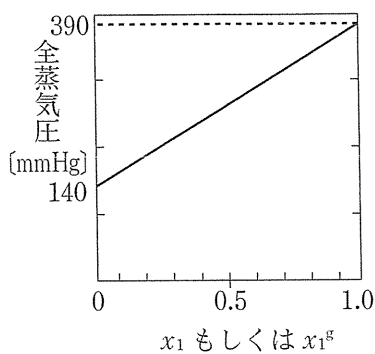
$$p_1 = P_1 \times x_1$$

$$p_2 = P_2 \times x_2$$

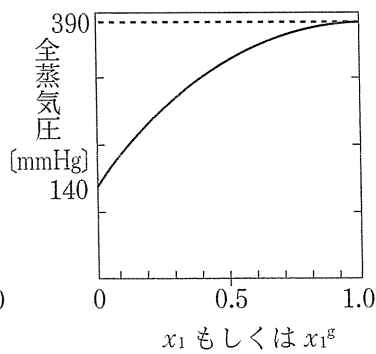
で表される。60℃では、 $P_1 = 390$  mmHg,  $P_2 = 140$  mmHg である。次の(1)～(3)の各問いに答えよ。

- (1) 60℃,  $x_1 = 0.30$  において、この混合溶液のベンゼンとトルエンの蒸気圧の合計、すなわち全蒸気圧は何 mmHg か。整数で答えよ。
- (2) 60℃,  $x_1 = 0.30$  において、この混合溶液と平衡状態にある蒸気中のベンゼンのモル分率  $x_1^g$  はいくらか。有効数字2桁で答えよ。

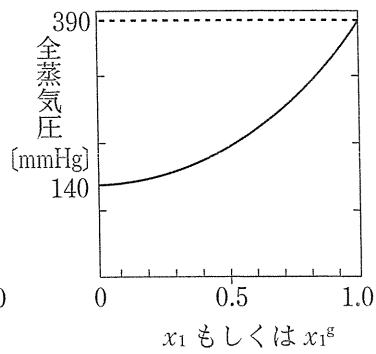
(3) 60℃においてベンゼンとトルエンの混合溶液の全蒸気圧[mmHg]を縦軸にとり、横軸に液相におけるベンゼンのモル分率  $x_1$ 、あるいは気相におけるベンゼンのモル分率  $x_1^g$  をとったグラフの組合せとして最も適当なものを、後の**1**～**6**のうちから一つ選び、番号で答えよ。なお、液相とは、物質が液体の状態である相、気相とは、物質が気体の状態である相のことである。



a



b



c

ア 横軸が液相におけるベンゼンのモル分率  $x_1$  を表したグラフ

イ 横軸が気相におけるベンゼンのモル分率  $x_1^g$  を表したグラフ

	ア	イ
<b>1</b>	a	b
<b>2</b>	a	c
<b>3</b>	b	a
<b>4</b>	b	c
<b>5</b>	c	a
<b>6</b>	c	b

【化学 必答問題】

2 次の I・II の各問いに答えよ。(配点 25)

I 中和反応に伴う発熱量を測定するために次の操作 1・2 を行った。後の各問いに答えよ。  
 ただし、操作 1・2 では、外部からの熱の流入はないものとする。また、反応による体積変化はないものとし、さらにすべての水溶液の密度は  $1.00 \text{ g/mL}$ 、比熱は  $4.18 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$  とする。

操作 1 図 1 に示す断熱容器の測定装置に、 $1.00 \text{ mol/L}$  の塩酸を  $20.0 \text{ mL}$  入れて静かにかき混ぜ、温度の測定を開始した。ここに、同温の  $0.500 \text{ mol/L}$  の水酸化ナトリウム水溶液を  $50.0 \text{ mL}$  加え、かき混ぜながら一定時間ごとに温度を測定した。測定結果をグラフにしたところ、図 2 のようになった。

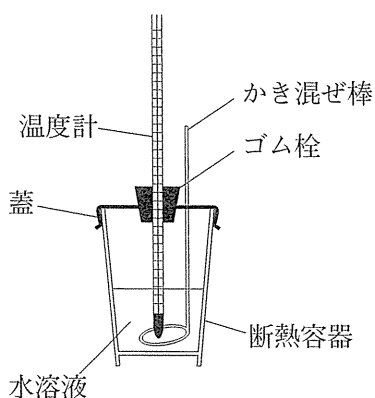


図 1 測定装置

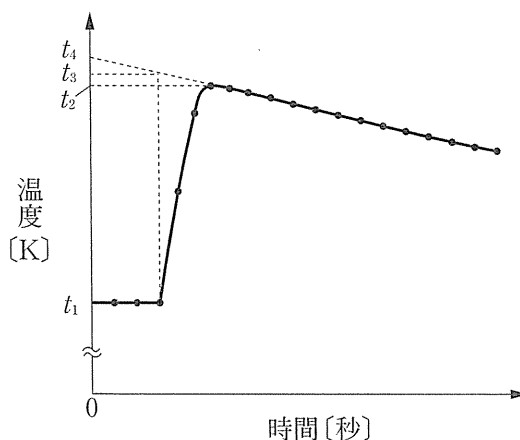
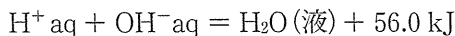


図 2 水溶液の温度変化

操作 2 操作 1 で用いた塩酸を  $1.00 \text{ mol/L}$  の酢酸  $20.0 \text{ mL}$  に替えてほかは操作 1 と同じ条件で実験を行ったところ、上昇した温度は操作 1 で測定した値にくらべて小さくなった。

問1 図2において、外部への放熱がないものとする、水溶液の温度は何K上昇すると考えられるか。 $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$ ,  $t_4$ の中から必要な文字を用いて表せ。

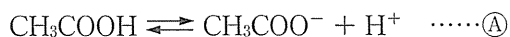
問2 操作1の実験では、次の熱化学方程式で表される反応が起こっている。



発生した熱がすべて水溶液の温度上昇に用いられたとすると、水溶液の温度は何K上昇すると考えられるか。有効数字3桁で答えよ。

問3 操作2の実験結果に関する次の文章中の空欄 **ア** ~ **ウ** に当てはまる適当な人名や語を、後の1~7のうちからそれぞれ一つずつ選び、番号で答えよ。

酢酸は弱酸であるので、水溶液中では、



の電離平衡反応で $\text{H}^+$ が生じている。酢酸水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えると、中和反応により $\text{H}^+$ が減少する。その結果、**ア**の原理により、A式の平衡が**イ**に移動し、新しく $\text{H}^+$ が生じる。この反応は、 $\text{CH}_3\text{COOH}$ 分子が水溶液中に残っている限り続くので、酢酸と水酸化ナトリウムの反応では、中和反応だけでなく、A式の**イ**向きへの反応も起こっている。操作2で上昇した温度が操作1にくらべて小さくなったことから、A式の**イ**向きの反応は**ウ**反応であることがわかる。

- |   |      |   |    |   |        |   |    |
|---|------|---|----|---|--------|---|----|
| 1 | ヘンリー | 2 | ヘス | 3 | ルシャトリエ |   |    |
| 4 | 右    | 5 | 左  | 6 | 発熱     | 7 | 吸熱 |



II 次の文章を読み、後の各問いに答えよ。ただし、 $[X]$ はXのモル濃度[mol/L]を表すものとする。

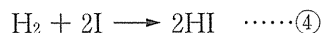
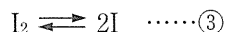
気体の水素  $H_2$  とヨウ素  $I_2$  を反応容器に入れて一定時間放置すると、気体のヨウ化水素 HI が生成する。



1900年ごろ、ボーデンシュタインは①式に従った HI の生成速度  $v$  を測定し、②式のよう  
に  $H_2$ ,  $I_2$  の濃度の積で表されることを示した。

$$v = k[H_2][I_2] \quad \cdots\cdots\textcircled{2}$$

この結果から、HI の生成反応は  $H_2$  と  $I_2$  の 2 分子が直接衝突して起こると考えられた。  
ところが、その後のいくつかの実験から、実際には複雑な反応であることが示唆され、サ  
リヴァンは次の 2 段階の反応にもとづく機構を提案した。



サリヴァンはこの反応機構といくつかの仮定をもとにして、次のように②式を導いた。  
③式の正反応、逆反応、④式の数値定数をそれぞれ  $k_1$ ,  $k_{-1}$ ,  $k_2$  とし、これらの反応速  
度  $v_1$ ,  $v_{-1}$ ,  $v_2$  はそれぞれ次のように表されるものとする。

$$v_1 = k_1[I_2]$$

$$v_{-1} = k_{-1}[I]^2$$

$$v_2 = k_2[H_2][I]^2$$

ここで、③式による  $I_2$  分子と I 原子の相互変換が④式の反応に対して非常に速いと仮定  
すると、④式の反応で I が消費されてもただちに③式による I の生成が起こり、③式は事  
実上の平衡状態にあると考えることができる。すなわち、反応速度  $v_1$ ,  $v_{-1}$  の間には、

$v_1 = \boxed{\text{エ}}$  の関係が成り立つ。よって、 $[I]$  は、 $k_1$ ,  $k_{-1}$ ,  $[I_2]$  を用いて、

$$[I] = \boxed{\text{オ}}$$

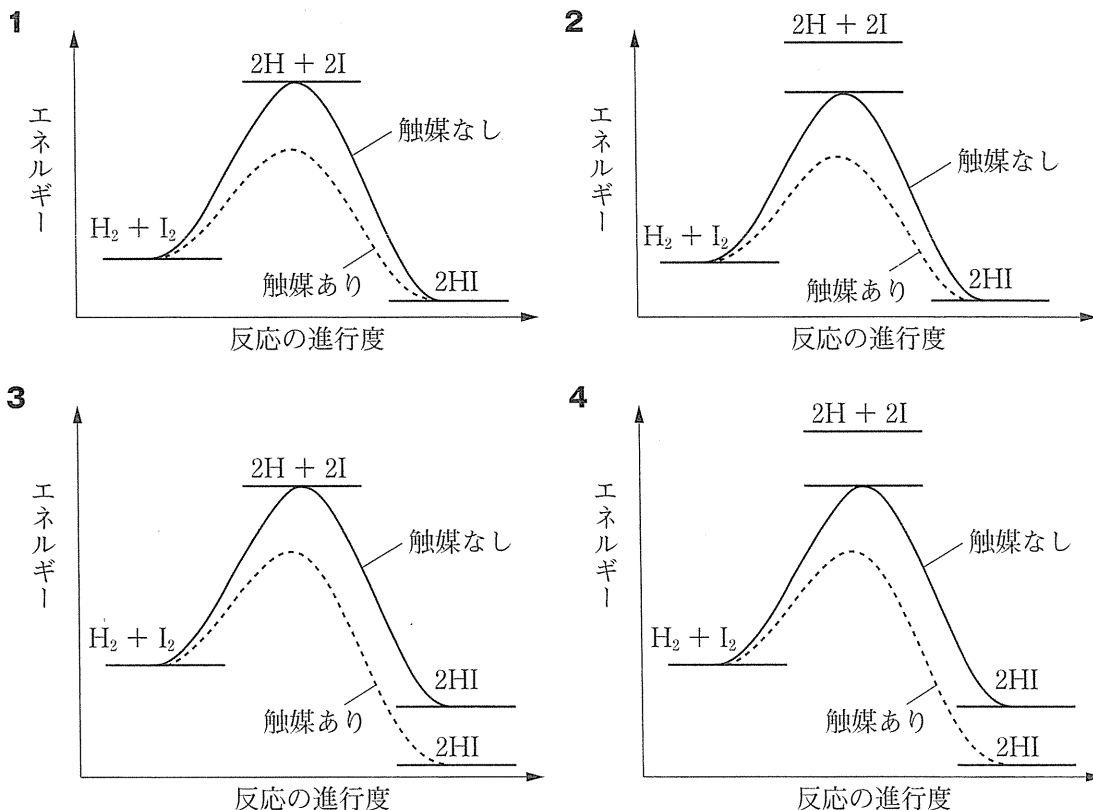
と表される。また、全体の反応速度は最も遅い反応である④式の反応速度で決定される。  
すなわち、HI の生成速度  $v$  は  $v_2$  と等しいと考えることができる。よって、 $v$  は  $k_1$ ,  $k_{-1}$ ,  
 $k_2$ ,  $[H_2]$ ,  $[I_2]$  を用いて、

$$v = \boxed{\text{カ}} [H_2][I_2]$$

と表され、ボーデンシュタインの式(②式)が導けるとした。このように、単純な化学反応  
式で表される反応であっても、実際の反応は多段階で起こっている可能性を否定できない  
ことが多い。

問4 文章中の空欄 **工** ~ **カ** に当てはまる文字式を、それぞれ答えよ。

問5 ①式の反応に関して、触媒を用いたときとそうでないときのエネルギー変化の図として最も適当なものを、次の1~4のうちから一つ選び、番号で答えよ。ただし、縦軸の幅は正確にはかかれておらず、大小関係のみがわかるものとなっている。



問6 速度定数  $k$  [L/(mol·s)] と絶対温度  $T$  [K], 活性化エネルギー  $E_a$  [J/mol], 気体定数  $R$  [J/(K·mol)] の間には、定数  $C$  を用いて次のような関係があることが知られている。ただし、 $e$  は自然対数の底である。

$$\log_e k = -\frac{E_a}{RT} + C \quad \dots\dots ⑤$$

表1は、最も遅い反応である④式について、サリヴァンが異なる温度条件下で測定した④式の速度定数の値の自然対数  $\log_e k_2$  である。表1と⑤式より、④式の活性化エネルギー  $E_a$  は何 J/mol か。有効数字2桁で答えよ。ただし、ここでは気体定数  $R$  は、 $R = 8.31$  J/(K·mol) とする。

表1 反応温度ごとに得られた速度定数の値の自然対数  $\log_e k_2$

反応温度 $T$ [K]	500	625
$\log_e k_2$	12.6	13.7

【化学 必答問題】

3 次のⅠ・Ⅱの各問いに答えよ。(配点 25)

Ⅰ 次の文章を読み、後の各問いに答えよ。

カルシウム Ca は、周期表の 2 族に属する元素で、ア 元素の一つである。カルシウムは、天然には単体として存在しないが、化合物として岩石や海水中に存在する。

カルシウムの炭酸塩である炭酸カルシウム  $\text{CaCO}_3$  は、古くから建築材料として使用され、現代では、セメントの原料としても使用されている。

炭酸カルシウムを加熱すると、熱分解が起こり、酸化カルシウム  $\text{CaO}$  へと変化する。酸化カルシウムは イ ともよばれ、水や二酸化炭素と反応しやすい。酸化カルシウムの粉末に水を混ぜると水酸化カルシウム  $\text{Ca(OH)}_2$  となる。水酸化カルシウムは ウ ともよばれる。水酸化カルシウムに粘着剤などを混合したものが漆喰<sup>しっくい</sup>である。漆喰は、長期間放置することで空気中の<sub>(a)</sub>二酸化炭素が水酸化カルシウムと反応し、その強度を増していく。

カルシウムの硫酸塩である硫酸カルシウム  $\text{CaSO}_4$  は、天然には二水和物として産出する。図 1 は硫酸カルシウム二水和物  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を加熱したときの温度による質量比(加熱前の硫酸カルシウム二水和物の質量に対するその温度における質量の割合)と温度の関係を示したものである。

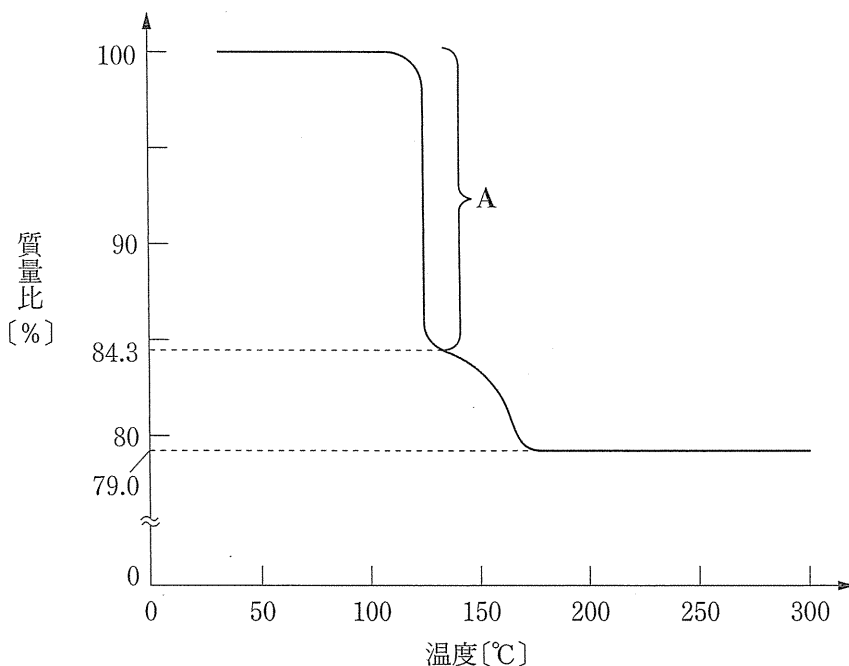


図 1

問1 文章中の空欄 **ア** ~ **ウ** に当てはまる語の組合せとして最も適当なものを、次の1~4のうちから一つ選び、番号で答えよ。

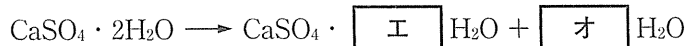
	ア	イ	ウ
1	アルカリ金属	生石灰	消石灰
2	アルカリ金属	消石灰	生石灰
3	アルカリ土類金属	生石灰	消石灰
4	アルカリ土類金属	消石灰	生石灰

問2 文章中の下線部(a)の変化を、化学反応式で表せ。

問3 図1について、次の(1)・(2)の各問いに答えよ。

(1) 図1のAの間の変化は、次の化学反応式で表される。化学反応式中の空欄

**エ** ・ **オ** に当てはまる係数を、それぞれ整数または分数で答えよ。



(2) 図1において、200℃で生じている固体物質を50g得るためには、硫酸カルシウム二水和物は何g必要か。有効数字2桁で答えよ。


II 次の文章を読み、後の各問いに答えよ。

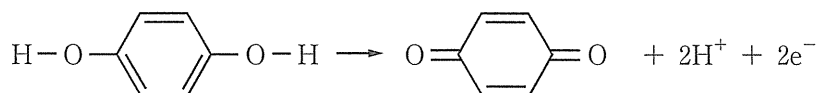
銀の単体は、銀白色の光沢をもち、金属の中で金に次いで展性・延性が大きく、<sup>(b)</sup>電気伝導性や熱伝導性は金属の中で最も大きい。銀の単体を火山地帯で空気中に長時間放置すると、表面が黒ずんでくることがある。これは銀の単体が火山ガスに存在する **カ** と空气中で反応して、**キ** となるからである。

ハロゲン化銀の AgBr は光で分解しやすいので、銀塩写真のフィルムに利用されている。フィルムに光が当たると、光が当たった部分では、AgBr の一部分が分解して微小な銀が遊離する。生成した銀の粒子は、この段階では小さすぎて目に見えないが、フィルムを<sup>(c)</sup>還元剤の溶液に浸すと、銀の粒子の周辺の AgBr がさらに還元されて銀となり、黒の像として見えるようになる。この操作を現像という。フィルム上に残った未反応の AgBr を、チオ硫酸ナトリウム Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 水溶液に浸して、<sup>(d)</sup>Ag<sup>+</sup>と S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>の錯イオンとして溶解させて取り除くと、フィルム上には明暗が実物と反対のネガ(陰画)ができる。この操作を定着という。

問4 文章中の下線部(b)について、次の文章中の空欄 **ク** に当てはまる記述を、「自由電子」という語を用いて 20 字以内で答えよ。

金属は電気伝導性をもつが、これは、自由電子が金属の結晶中を移動して電気を伝えるからである。金属が高温になると、金属原子の振動が **ク** ので、高温ほど電気伝導性は小さくなる。

問5 文章中の下線部(c)の還元剤として、ヒドロキノン H-O--O-H が使われることがある。ヒドロキノンの還元剤としての反応式は、次のように表される。



AgBr とヒドロキノンの反応を、上の反応式にならって、化学反応式で表せ。

問6 文章中の空欄 **カ** ・ **キ** に当てはまる物質を、それぞれ化学式で表せ。

問7 文章中の下線部(d)の錯イオンは 3 価の陰イオンである。この錯イオンを、化学式で表せ。

化学の問題は次ページに続く。

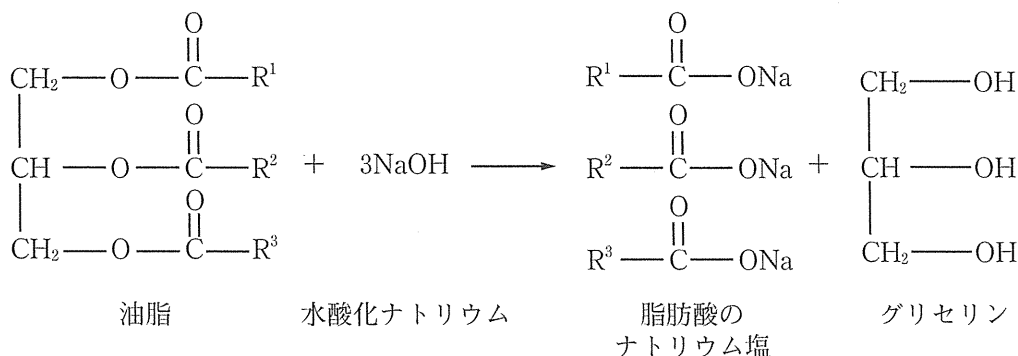
【化学 必答問題】

4 次のⅠ・Ⅱの各問いに答えよ。(配点 25)

Ⅰ 次の文章を読み、後の各問いに答えよ。

動植物から得られる油脂は、1分子のグリセリン(1, 2, 3-プロパントリオール)と3分子の脂肪酸のエステルである。油脂には常温で固体である脂肪と液体である脂肪油がある。脂肪を構成する油脂には **ア** 脂肪酸が多く、脂肪油には **イ** 脂肪酸が多く含まれる。脂肪油にニッケル Ni を触媒として水素を付加させると固化する。このときに得られる固体の油脂を **ウ** という。

また、油脂を水酸化ナトリウム水溶液でけん化すると、次のような反応が起こる。



このときに得られる脂肪酸のナトリウム塩がセッケンである。

ここで、構造式が同一の分子のみを含む油脂Aがある。油脂Aについて以下のような実験1～5を行った。なお、油脂Aを構成する脂肪酸は、いずれも直鎖状の炭素鎖をもち、次の表1に含まれるもののいずれかであることがわかっている。

表 1

脂肪酸の名称	化学式	分子量	分子中の C = C の数
パルミチン酸	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> COOH	256	0
ステアリン酸	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COOH	284	0
オレイン酸	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> COOH	282	1
リノール酸	C <sub>17</sub> H <sub>31</sub> COOH	280	2
リノレン酸	C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> COOH	278	3

実験1 2.21 gの油脂Aをけん化するのに必要な水酸化ナトリウムは300 mgであった。

また、脂肪酸X、Yのナトリウム塩が物質量の比で1:2で得られた。

実験2 44.2 gの油脂Aの炭素間二重結合のすべてに水素を付加すると、油脂Bが得られた。このとき付加した水素の体積は0°C、 $1.013 \times 10^5$  Paで3.36 Lであった。

実験3 油脂Bを水酸化ナトリウム水溶液でけん化して得られる脂肪酸の塩は、Yの塩のみであった。

実験4 脂肪酸Xを有機溶媒に溶解させた後、硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液を加えて加熱すると、いずれもカルボキシ基をもつ化合物S、T、Uが物質量比で1:2:1で得られた。なお、炭素間二重結合をもつ化合物を硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液を加えて加熱すると、次のように、二重結合が酸化切断されて二つのカルボン酸が生じる。



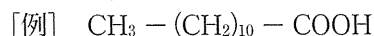
実験5 化合物S、T、Uの分子量を測定したところ、それぞれ74、104、188であった。

問1 文章中の空欄 ア ~ ウ に当てはまる語として最も適当なものを、次の1~7のうちからそれぞれ一つずつ選び、番号で答えよ。

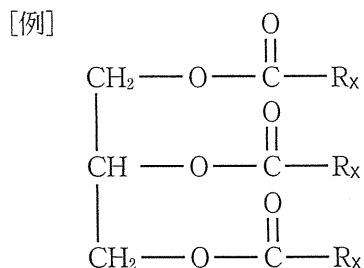
- |   |     |   |     |   |     |   |    |
|---|-----|---|-----|---|-----|---|----|
| 1 | ミセル | 2 | 乾性油 | 3 | 硬化油 | 4 | 疎水 |
| 5 | 親水  | 6 | 飽和  | 7 | 不飽和 |   |    |

問2 油脂Aの分子量はいくらか。整数で答えよ。

問3 化合物S、Uの構造式を、次の[例]にならってそれぞれ答えよ。



問4 別の実験から油脂A中には不斉炭素原子が存在することがわかった。脂肪酸X、Yの化学式を、それぞれ $R_xCOOH$ 、 $R_yCOOH$ と表すとき、油脂Aの構造式を、次の[例]にならって答えよ。





II 次の文章を読み、後の各問いに答えよ。

ベンゼンを濃硝酸と濃硫酸の混合物(混酸)でニトロ化すると、ニトロベンゼンが得られる。ニトロベンゼンは、有毒で、水に溶けにくい無色～淡黄色の液体であり、特有のにおいがある。

ニトロベンゼンをスズと濃塩酸で **エ** したのち、水酸化ナトリウム水溶液を加え (a) ニトロベンゼンをスズと濃塩酸で **エ** したのち、水酸化ナトリウム水溶液を加えるとアニリンが得られる。アニリンは芳香族アミンであり、水にわずかに溶解し、水溶液は弱い塩基性を示す。また、アニリンは酸化されやすく、空气中に放置しておくと、徐々に褐色になる。アニリンにさらし粉水溶液を加えると **オ** 色に呈色し、硫酸酸性の二クロム酸カリウム  $K_2Cr_2O_7$  水溶液を加えると **カ** 色の沈殿を生じる。

アニリンは、無水酢酸を加えると、アセチル化が起こり、アセトアニリドの無色の結晶を生じる。アセトアニリドは、解熱作用を示すが副作用が強い。よって、現在では、パラ位にヒドロキシ基を導入したアセトアミノフェンが、副作用の少ない解熱剤として、かぜ薬に配合されている。 (b) アセトアミノフェンはアニリンから合成することができる。

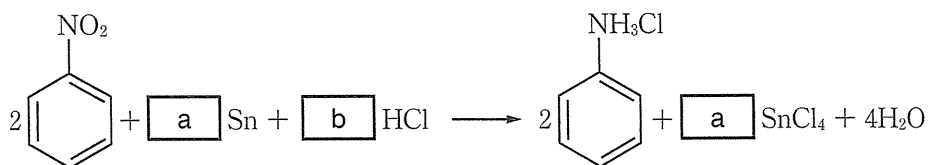
問5 文章中の空欄 **エ** に当てはまる語を、次の1～5のうちから一つ選び、番号で答えよ。

- 1 酸化      2 還元      3 縮合      4 付加      5 置換

問6 文章中の空欄 **オ** ・ **カ** に当てはまる語を、次の1～5のうちからそれぞれ一つずつ選び、番号で答えよ。ただし、同じ番号をくり返し選んでもよい。

- 1 青      2 緑      3 黄      4 赤紫      5 黒

問7 文章中の下線部(a)について、この化学反応式を書くとき次のようになる。



化学反応式中の空欄  $\boxed{a}$ 、 $\boxed{b}$  に当てはまる係数を、それぞれ答えよ。ただし、係数が1となる場合には1と答えよ。

問8 文章中の下線部(b)について、この合成過程の一種として、図1のように表すことができる。図1中の化合物P、Qの構造式を、図1中の構造式にならって、それぞれ答えよ。なお、化合物Pは、塩化鉄(III)水溶液を加えると呈色反応を示すことがわかっている。

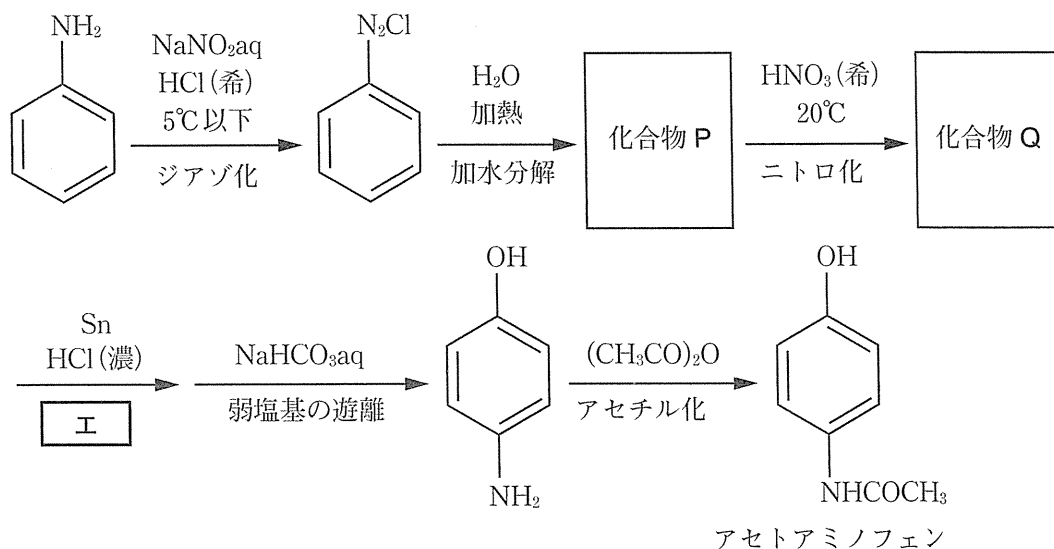


図 1