

化 学

30

(前期日程・私費外国人留学生選抜)

「解答はじめ」の合図があるまでは問題冊子を開いてはいけません。

解答する上で必要があれば、次の数値を用いること。

原子量： H = 1.00, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0, Na = 23.0, S = 32.0, Cl = 35.5,
K = 39.0, Ca = 40.0, Br = 80.0, Pb = 207

気体定数： $8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$, $0.082 \text{ atm} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$

アボガドロ定数： $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$

理想気体のモル体積 ($0 \text{ }^\circ\text{C}$, $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$)： 22.4 L/mol

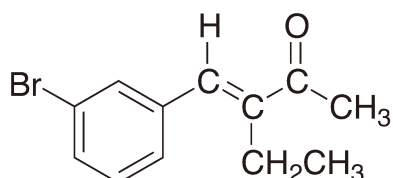
水のイオン積： $1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$)

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

$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$

文字数が制限されている解答では、一つのマス目に、文字、記号、数字(添字を含む)を一つずつ記入すること。句読点も一文字に数えること。

構造式は、特別の指示がない限り、下の例にならって記すこと。



注 意 事 項

1. 問題冊子は1ページから13ページまでの綴りでできています。「解答はじめ」の合図の後、ページの落丁、乱丁あるいは印刷の不鮮明なものがあれば、手をあげて試験監督者に申し出てください。
2. 問題は6問あります。それぞれに解答用紙が1枚ずつ、合計6枚あります。6枚の解答用紙のすべてに受験番号を必ず記入してください。
3. 解答は該当する解答用紙の解答欄に記入してください。
4. 問題冊子の空白ページや余白は、計算や下書き用紙として使用してください。
5. 問題冊子は、試験終了後、持ち帰ってください。

〔 I 〕 次の文章を読み，以下の問いに答えよ。

1 族元素のうち，水素を除く元素を（ア）という。（ア）の原子は（イ）個の価電子をもち（イ）価の（ウ）イオンになりやすい。（ア）の単体は，（ア）の化合物の⁽ⁱ⁾溶融塩電解などにより製造される。（ア）の単体は銀白色の光沢をもち，周期表で同じ周期の2族元素の単体と比較すると融点が（エ）く，密度が小さい。

1 族元素の一つであるナトリウムの化合物は様々な用途で利用されている。例えば，水酸化ナトリウムは，苛性ソーダとも呼ばれ，セッケンの製造などに使用される。また，水酸化ナトリウムは，⁽ⁱⁱ⁾潮解とよばれる現象をおこす。炭酸ナトリウムは炭酸ソーダとも呼ばれ，ガラスの製造に多量に使用される。炭酸水素ナトリウムは重曹とも呼ばれ，ベーキングパウダーなどに使用される。

問1 （ア）～（エ）にあてはまる最も適切な語句または数値を（a）～（n）から一つ選び，記号で答えよ。

- (a) アルカリ土類金属 (b) アルカリ金属 (c) 貴ガス（希ガス）
(d) ハロゲン (e) 1 (f) 2 (g) 8 (h) 陽
(i) 陰 (k) 中性 (m) 低 (n) 高

問2 下線部(i)はどのような方法か。20字以内で説明せよ。

問3 下線部(ii)はどのような現象か。25字以内で説明せよ。

問4 水酸化ナトリウム，炭酸ナトリウム，および炭酸水素ナトリウムのなかで，0.1 mol/L の濃度の水溶液の pH が最も小さいものは何か。化学式で記せ。

〔Ⅱ〕 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

炭酸ナトリウムは、塩化ナトリウム、炭酸カルシウム、塩化アンモニウム、および水を反応させて図1に示す方法により工業的に製造される。反応器A～反応器Dでは下記の反応が進行する。

反応器A：炭酸カルシウムが加熱され、酸化カルシウムと化合物Ⅰを生成する。

反応器B：塩化ナトリウムは、水、化合物Ⅰ、および化合物Ⅱと反応して、炭酸水素ナトリウムと塩化アンモニウムを生成する。

反応器C：水酸化カルシウムは、塩化アンモニウムと反応して、水、化合物Ⅱ、および化合物Ⅲを生成する。生成した化合物Ⅱは、反応器Bの反応に再利用される。

反応器D：炭酸水素ナトリウムが加熱され、炭酸ナトリウム、水、および化合物Ⅰを生成する。生成した化合物Ⅰは、反応器Bの反応に再利用される。

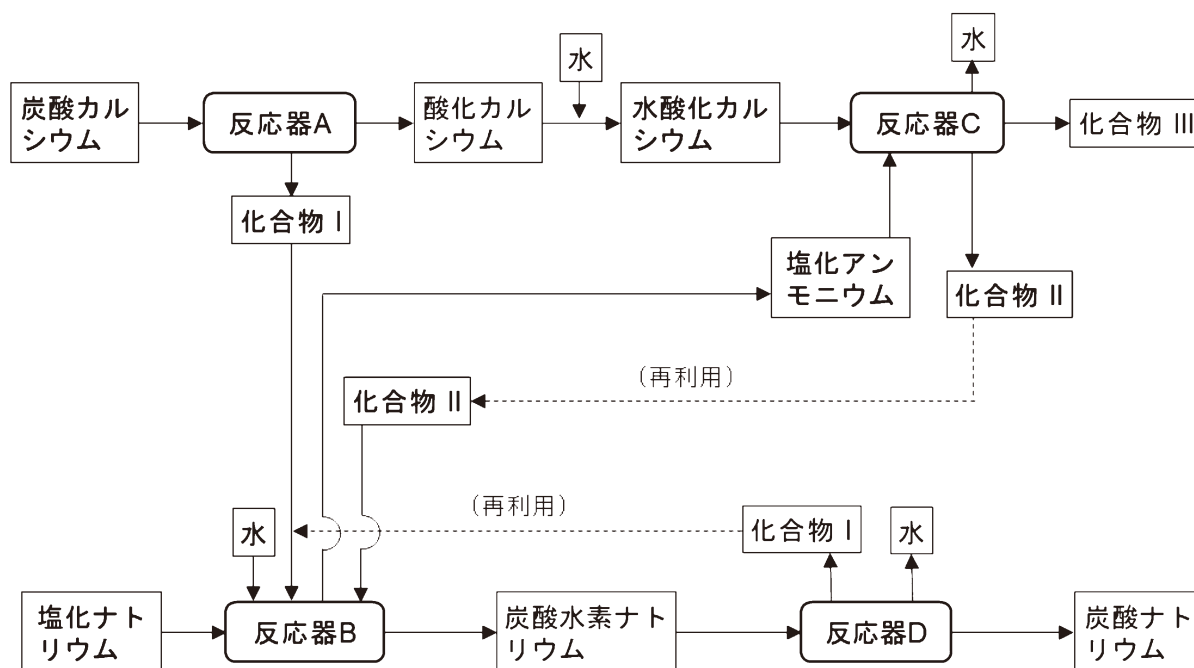


図1 炭酸ナトリウムを工業的に製造する方法の概略

問5 図1で示される炭酸ナトリウムの製造方法は何というか。答えよ。

問6 反応器Bで起こる反応の化学反応式を記せ。

- 問7 図1で示される製造方法において副生成物として化合物 III が得られる。化合物 III の化学式を記せ。
- 問8 図1で示される炭酸ナトリウムの製造方法において 117 kg の塩化ナトリウムから最大で何 kg の炭酸ナトリウムが製造できるか。有効数字3桁で記せ。

次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

鉛は重金属のひとつで、やわらかく、暗灰色の金属である。鉛を塩酸に浸すと表面に(i)不溶性の被膜を形成してほとんど溶けないが、硝酸に浸すと反応して溶ける。(ii)硝酸鉛(II)水溶液に、硫化水素を通じると、(ア)色の沈殿を生じる。一方、硝酸鉛(II)水溶液に、クロム酸カリウム水溶液を加えると、(イ)色の沈殿を生じる。

鉛は融点が低いことを利用してハンダの原料に使われたり、(iii)密度が大きいことを利用して魚釣りのおもりに用いられたりする。また、鉛の板は医療の検査や実験で(ウ)を遮るための遮蔽材としても利用される。さらに、鉛を含有したガラスは鉛ガラスといわれ、高い(エ)率を示すためレンズや装飾品として利用される。鉛を用いる(iv)鉛蓄電池は、放電だけでなく充電もできて繰り返し使え、(オ)電池または蓄電池といわれる。

問1 (ア)～(オ)にあてはまる最も適切な語句を、以下の(a)～(t)から選び、記号で答えよ。

- | | | | | | |
|--------|---------|---------|--------|--------|--------|
| (a) 黒 | (b) 紫 | (c) 黄 | (d) 緑 | (e) 銀白 | (f) 白 |
| (g) X線 | (h) 紫外線 | (i) 赤外線 | (k) 透過 | (m) 吸収 | (n) 散乱 |
| (o) 屈折 | (p) 一次 | (q) 一種 | (r) 二次 | (s) 二種 | (t) 二元 |

問2 下線部(i)の化合物を化学式で記せ。

問3 下線部(ii)の反応を化学反応式で記せ。

問4 下線部(iii)に関して、鉛の密度 $[\text{g}/\text{cm}^3]$ はいくらか。有効数字2桁で答えよ。鉛は面心立方格子の結晶であり、この結晶の単位格子の一辺の長さは 0.50 nm とする。

問5 下線部(iv)に関して、鉛蓄電池の正極板および負極板の物質をそれぞれ化学式で記せ。

問6 鉛蓄電池の充電で、電子が $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ 流れた。充電による負極板の質量の変化量は何 g か。有効数字2桁で答えよ。ただし、増加した場合は+、減少した場合は-の符号をつけよ。

次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

気体 X_2 と気体 Y_2 から気体 XY が生成する反応に関して、以下の**実験 1**～**3**を行った。この気体 X_2 , Y_2 , XY の間には式 (1) のような平衡が存在する。気体はすべて理想気体としてふるまうものとする。



実験 1 : 体積一定の容器を n [mol] の気体 X_2 と n [mol] の気体 Y_2 で満たし、温度 T_1 に保って放置したところ、平衡状態に達した。このとき、 XY の物質量は a [mol] であった。

実験 2 : **実験 1** を行った後、その容器にさらに b [mol] の XY を加え、温度を T_1 に保って放置したところ、新たな平衡に達した。このときの XY の物質量は x [mol] であった。

実験 3 : **実験 1** と同じ体積の容器を新たに用いて、 n [mol] の気体 X_2 と n [mol] の気体 Y_2 で満たし、温度 T_2 に保って放置したところ、平衡状態に達した。このとき、 XY の物質量は c [mol] であった。なお、温度 T_1 と T_2 の関係は、 $T_2 > T_1$ である。

問 1 **実験 1** の平衡状態の平衡定数を K_1 とする。 K_1 を n と a を用いて適切に表したものはどれか。以下の (あ) ～ (お) から選び、記号で答えよ。

$$\begin{array}{lll}
 \text{(あ)} & \frac{a^2}{\left\{n - \left(\frac{a}{2}\right)\right\}^2} & \text{(い)} \quad \frac{a^2}{(n - a)^2} & \text{(う)} \quad \frac{(2a)^2}{(n - 2a)^2} \\
 \text{(え)} & \frac{a^2}{n^2} & \text{(お)} & \frac{(2a)^2}{\left\{n - \left(\frac{a}{2}\right)\right\}^2}
 \end{array}$$

問2 実験2の平衡状態の平衡定数を K_2 とする。 K_2 を b , n , x を用いて表せ。

問3 XYの物質質量 x を a , b , n を用いて表せ。

問4 図1は、実験1で平衡状態に達するまでの反応速度の時間変化を示したものである。式(1)の正反応の速度を v_1 、逆反応の速度を v_2 とする。反応速度の変化を最も適切に表しているものを図1の(ア)～(カ)から選び、記号で答えよ。

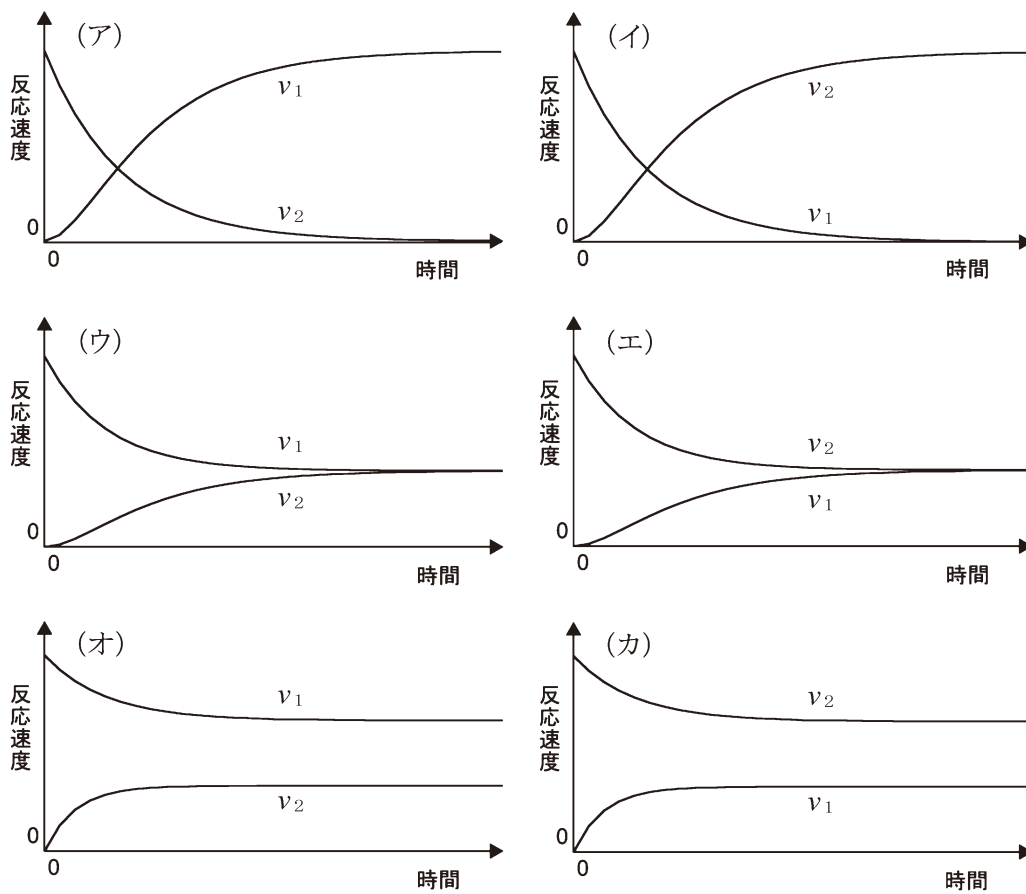


図1 反応速度の変化

- 問5 図2の曲線は、 $X_2 + Y_2 \rightarrow 2XY$ の反応の進行に伴う反応のエネルギー変化を表したものである。ただし、この曲線は触媒を用いていない場合のものである。触媒を用いると、この反応のエネルギー変化はどのようなになるか。エネルギー変化を表す曲線を解答用紙の図中へ書き込め。

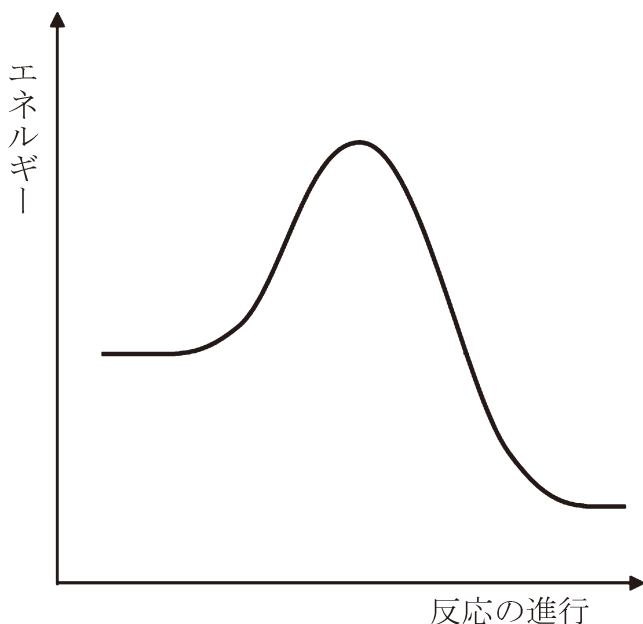


図2 $X_2 + Y_2 \rightarrow 2XY$ の反応の進行にともなうエネルギー変化

- 問6 図2を参考にして、 $X_2 + Y_2 \rightarrow 2XY$ の反応が発熱反応か吸熱反応かを答えよ。
- 問7 **実験3**の平衡状態でのXYの生成量 c [mol]と、**実験1**の平衡状態でのXYの生成量 a [mol]の関係はどうか。正しいものを以下の(A)～(C)の中から一つ選び、記号で答えよ。

- (A) $a > c$ (B) $a = c$ (C) $a < c$

物質の水への溶解に関する次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

図1は硝酸カリウム KNO_3 と塩化ナトリウム NaCl の溶解度曲線である。これに関する以下の実験1～3を行った。ただし、 KNO_3 と NaCl の水への溶解は互いに影響を受けないとする。

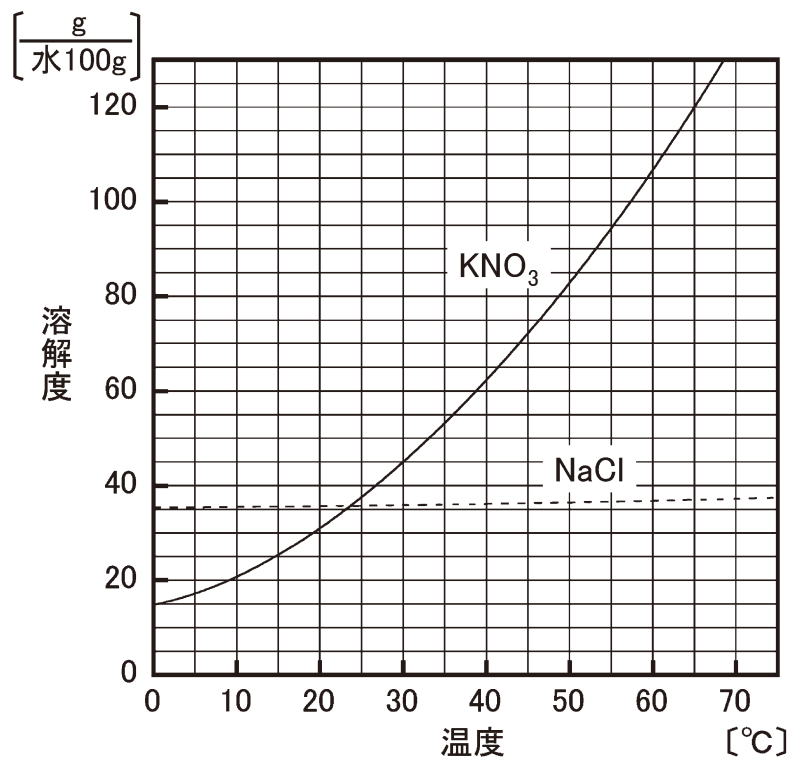


図1 KNO_3 と NaCl の溶解度曲線

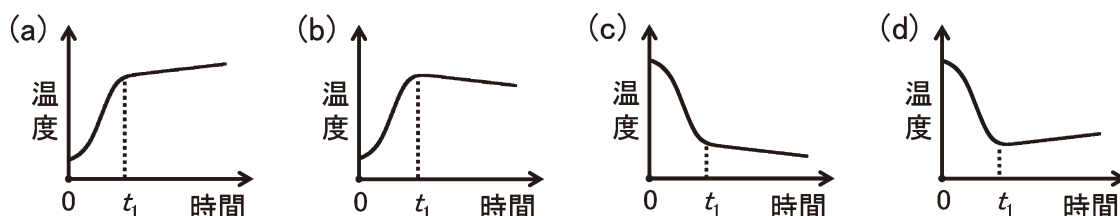
実験1 : 30.3 g の KNO_3 を、室温と同じ温度の多量の水に加えると、 KNO_3 が 10.5 kJ の熱を吸収して水に溶解した。

実験2 : 72 g の KNO_3 と 10 g の NaCl の混合粉末を 65 °C で水 100 g に完全に溶解させた後、溶液を冷却すると T_1 [°C] で KNO_3 の析出が始まった。さらに冷却を行い、 T_2 [°C] にすると全部で 27 g の KNO_3 が析出した。

実験3 : 72 g の KNO_3 と 18.5 g の NaCl の混合粉末を 65 °C の多量の水に完全に溶解させた後、溶液の温度を 65 °C に保ったままゆっくり水を蒸発させた。

問1 実験1の結果より、 KNO_3 (固) が水に溶解するときの熱化学方程式を記せ。

問2 実験1に関して、時間変化にともなう溶液の温度変化を測定した。時間と溶液の温度の関係を表すグラフとして最も適切なものを (a) ~ (d) の中から一つ選び、記号で答えよ。ただし、 KNO_3 の溶解が始まった時間を 0、 KNO_3 がすべて溶解した時間を t_1 とする。



問3 実験2のように、混合溶液から溶解度の差を利用して物質を精製する操作を何というか答えよ。

問4 実験2に関して、 T_1 、 T_2 はそれぞれ何 $^{\circ}\text{C}$ か。図1を用いて、それぞれ有効数字2桁で答えよ。

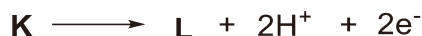
問5 実験3に関して、先に析出が始まるのは KNO_3 と NaCl のどちらか。また、この析出が始まったときに、溶液中に残っている水の質量は何 g か。計算式と文章を用いて計算過程を簡潔に記し、水の質量を有効数字2桁で答えよ。

問6 固体の溶解に関する以下の記述のうち、まちがっているものを (a) ~ (d) の中から一つ選び、記号で答えよ。

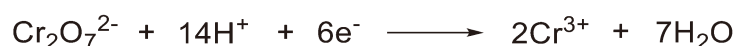
- (a) 水に NaCl 結晶を加えると、結晶表面の Na^+ には水分子中の負に帯電した酸素原子が、 Cl^- には水分子中の正に帯電した水素原子が、静電的な引力を及ぼし、 Na^+ と Cl^- の間の結合を弱めることによって溶解が始まる。
- (b) 硫酸バリウム BaSO_4 の結晶は、イオンどうしの結びつきが強いため、水に溶けにくい。
- (c) イオン結晶が無極性溶媒に溶けにくいのは、溶媒と溶質の間に静電的な力がほとんど働かないためである。
- (d) 無極性分子が無極性溶媒によく溶けるのは、溶媒と溶質の間に静電的な力が強く働くためである。

分子式 C_9H_{10} で表される芳香族化合物 **A**～**E** がある。以下の問いに答えよ。
ただし、以下に示した反応条件ではベンゼン環は反応しないものとする。

- 問 1 化合物 **A** に触媒を用いて水素を反応させると、付加生成物 **F** が得られた。この化合物を酸素によって酸化すると、化合物 **G** が得られた。化合物 **G** はフェノールとアセトンの工業的製法の原料である。この工業的製法は、一般に (**あ**) 法と呼ばれている。化合物 **F**、化合物 **G** の構造式を記せ。また (**あ**) の名称を答えよ。
- 問 2 化合物 **B** に触媒を用いて水素を反応させると付加生成物が生成し、これを過マンガン酸カリウムで酸化すると、ポリエチレンテレフタラートの原料である化合物 **H** が得られた。化合物 **H** の構造式を記せ。
- 問 3 化合物 **C** に触媒を用いて水素を反応させると、付加生成物が生成した。これを過マンガン酸カリウムで酸化すると、化合物 **I** が得られた。化合物 **I** を加熱したところ分子内脱水を伴って化合物 **J** が得られた。工業的には化合物 **J** は、酸化バナジウム(V)を触媒とする (**い**) の酸化により製造されている。化合物 **I**、化合物 **J** の構造式を記せ。また、(**い**) として適切な化合物名を一つ答えよ。
- 問 4 化合物 **D** に臭素を加えると、不斉炭素原子を 1 個もつ 化合物が得られた。化合物 **D** として二種類の化合物が考えられる。これら二つの構造式を記せ。
- 問 5 化合物 **E** に臭素を加えると、不斉炭素原子を 2 個もつ 化合物が得られた。化合物 **E** として二種類の化合物が考えられる。これら二つの構造式を両者の違いが分かるように記せ。
- 問 6 化合物 **B** に触媒を用いて水を反応させると、不斉炭素原子を 1 個もつ 化合物 **K** が得られた。この化合物 **K** を二クロム酸カリウムの硫酸酸性水溶液で穏やかに酸化すると化合物 **L** が得られた。化合物 **L** は、これ以上酸化されなかった。ここで化合物 **K** から化合物 **L** への酸化反応は、次のイオン反応式で表すことができる。



また二クロム酸イオンの還元反応は次のイオン反応式で表すことができる。

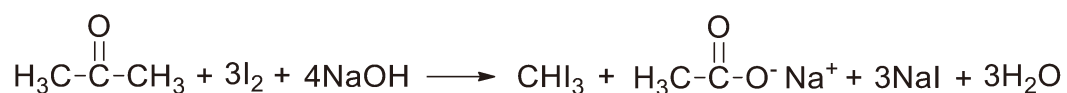


1.22 g の化合物 **K** を完全に酸化して化合物 **L** を得るには、0.060 mol/L の二クロム酸カリウムの硫酸酸性水溶液が、少なくとも (**ア**) mL 必要である。

化合物 **L** の構造式を記せ。また (**ア**) に適切な数字を記入せよ。(**ア**) は有効数字 2 桁で答えよ。

- 問 7 化合物 **L** に十分な量のヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱すると、黄色の沈殿が生成した。沈殿を含むこの水溶液にジエチルエーテルを加え、分液ろうとに移した後、よく振り混ぜて静置すると二層に分かれた。その後、水層を取り出し、塩酸を加えて酸性にすると白色固体 **M** が析出した。白色固体 **M** が析出する反応を化学反応式で記せ。ただし、白色固体 **M** の構造式を含めること。

なお、以下に示すアセトンとヨウ素、水酸化ナトリウム水溶液の反応を参考にすること。



油脂に関する次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

油脂は高級脂肪酸と（ **ア** ）のエステルであり、タンパク質、炭水化物とともに脂質として生命体を構成する三大要素の一つである。油脂の性質は構成している脂肪酸の種類に依存している。パルミチン酸やステアリン酸のような飽和脂肪酸を多く含むものは、常温で固体の（ **イ** ）とよばれており、一方オレイン酸やリノール酸のような（ **ウ** ）脂肪酸を多く含むものは、常温で液体の脂肪油とよばれている。脂肪油の中には、⁽ⁱ⁾空気中の酸素により酸化され固化しやすいものがある。このような油脂を特に（ **エ** ）油といい、また脂肪油にニッケル触媒存在下、水素を付加させることによって得られる油脂を（ **オ** ）油といい、マーガリンの原料などに用いられている。

問1 空欄（**ア**）～（**オ**）にあてはまる最も適切な語句を記せ。

問2 下線部(i)について、これは油脂を構成している脂肪酸のどのような構造的特徴が原因か。15字以内で答えよ。

問3 分子量が単一である油脂**X**がある。油脂**X**はヨウ素とは反応しなかった。この油脂 2.00 g を完全にけん化するのに、1.00 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を 6.96 mL 必要とした。油脂**X**の分子量はいくつか、有効数字3桁で答えよ。

問4 問3の反応後、希塩酸を加え溶液を酸性にしたところ、2種類の脂肪酸**Y**、**Z**が物質質量比 $Y : Z = 1 : 2$ で得られた。ここで脂肪酸**Y** 19.2 mg を完全燃焼させたところ、二酸化炭素 52.8 mg、水 21.6 mg が得られた。脂肪酸**Y**の分子式を記せ。

問5 問4で得られる脂肪酸**Z**の分子式を記せ。