

試験開始の指示があるまで、この問題冊子の中を見てはいけません。

化 学

(100点)
(60分)

注 意 事 項

1 解答用紙に、正しく記入・マークされていない場合は、採点できないことがあります。特に、解答用紙の解答科目欄にマークされていない場合又は複数の科目にマークされている場合は、0点となります。

2 この問題冊子は、30 ページあります。

試験中に問題冊子の印刷不鮮明、ページの落丁・乱丁及び解答用紙の汚れ等に気付いた場合は、手を高く挙げて監督者に知らせなさい。

3 解答は、解答用紙の問題番号に対応した解答欄にマークしなさい。例えば、第2問の と表示のある問いに対して③と解答する場合は、次の(例1)のように問題番号 の解答番号1の解答欄の③にマークしなさい。

(例1)

2	解 答 欄											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	a	b
1	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	Ⓐ	Ⓑ

また、「すべて選べ」や「二つ選べ」などの指示のある問いに対して、複数解答する場合は、同じ解答番号の解答欄に複数マークしなさい。例えば、第3問の と表示のある問いに対して①、④と解答する場合は、次の(例2)のように問題番号 の解答番号2の解答欄の①、④にそれぞれマークしなさい。

(例2)

3	解 答 欄											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	a	b
2	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	Ⓐ	Ⓑ

4 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ません。
5 問題冊子は最後に回収します。監督者の指示に従って返却しなさい。

化 学

(全 問 必 答)

必要があれば、原子量は次の値を使うこと。

H 1.0

C 12

O 16

Ne 20

実在気体とことわりがない限り、気体は理想気体として扱うものとする。

第 1 問 次の問い(問 1～4)に答えよ。

[解答番号 ～]

問 1 ある元素 X の酸化物 XO_2 は常温・常圧で気体であり、この気体を一定体積
とって質量を測定すると 0.64 g であった。一方、そのときと同温・同圧で、
同じ体積の気体のネオンの質量は 0.20 g であった。元素 X の原子量はいくら
か。最も適当な数値を、次の①～⑥のうちから一つ選べ。

① 12

② 14

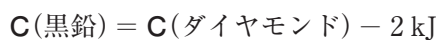
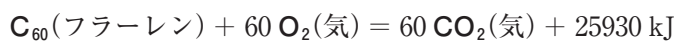
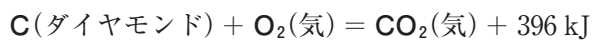
③ 28

④ 32

⑤ 35.5

⑥ 48

問 2 次の熱化学方程式を利用すると、炭素の同素体について、物質のもつエネルギー(化学エネルギー)を比較することができる。同じ質量の黒鉛、ダイヤモンド、フラーレン C_{60} について、物質のもつエネルギーが小さいものから順に正しく並べられたものを、下の①～⑥のうちから一つ選べ。 2



- ① 黒鉛 < ダイヤモンド < フラーレン C_{60}
- ② 黒鉛 < フラーレン C_{60} < ダイヤモンド
- ③ ダイヤモンド < 黒鉛 < フラーレン C_{60}
- ④ ダイヤモンド < フラーレン C_{60} < 黒鉛
- ⑤ フラーレン C_{60} < 黒鉛 < ダイヤモンド
- ⑥ フラーレン C_{60} < ダイヤモンド < 黒鉛

問 3 次の熱化学方程式で表される可逆反応 $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ がある。



ただし、 NO_2 は赤褐色の気体、 N_2O_4 は無色の気体である。

温度変化だけによる平衡の移動方向から Q の正負を確かめるため、次の実験を行った。

操作 NO_2 を乾いた試験管に集め、ゴム栓で密封した。図1のように、この試験管を温水と冷水に交互に浸して、気体の色を比較した。

結果 試験管を温水に浸したときのほうが気体の色は濃かった。

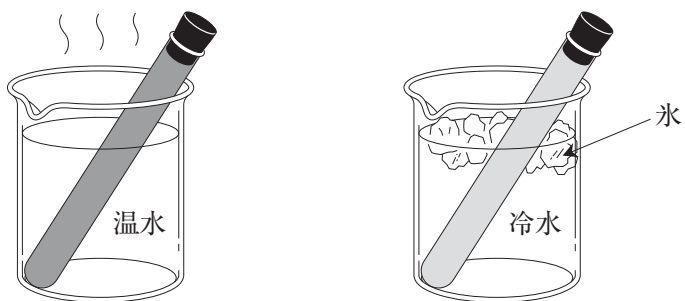


図 1

この実験に関する考察として最も適当なものを、次の①～⑤のうちから一つ
選べ。

3

- ① この実験では温度変化だけによる平衡の移動を見ており、 $Q > 0$ といえる。
- ② この実験では温度変化だけによる平衡の移動を見ており、 $Q < 0$ といえる。
- ③ 温度が変わると気体の圧力も変化するので、この実験では温度変化だけによる平衡の移動を見てはいない。したがって、 Q の正負は判断できない。
- ④ 温度が変わると気体の圧力も変化するので、この実験では温度変化だけによる平衡の移動を見てはいない。しかし、圧力変化が平衡の移動に与える影響は、温度変化が平衡の移動に与える影響より小さいことが、色の変化からわかるので、 $Q > 0$ といえる。
- ⑤ 温度が変わると気体の圧力も変化するので、この実験では温度変化だけによる平衡の移動を見てはいない。しかし、圧力変化が平衡の移動に与える影響は、温度変化が平衡の移動に与える影響より小さいことが、色の変化からわかるので、 $Q < 0$ といえる。

問 4 シクロヘキサン 15.80 g にナフタレン 30.0 mg を加えて完全に溶かした。その溶液を氷水で冷却し、よくかき混ぜながら溶液の温度を 1 分ごとに測定したところ、表 1 のようになった。下の問い(a・b)に答えよ。必要があれば、表 2 の数値と次ページの方眼紙を使うこと。

表 1

時間[分]	温度[℃]
3	6.89
4	6.58
5	6.30
6	6.08
7	6.18
8	6.19
9	6.18
10	6.17
11	6.16
12	6.15
13	6.14
14	6.12
15	6.11

表 2

	シクロヘキサン	ナフタレン
分子量	84.2	128
融点[℃]	6.52	80.5

a この溶液の凝固点を求めると何℃になるか。最も適当な数値を、次の①～④のうちから一つ選べ。 ℃

① 6.08

② 6.19

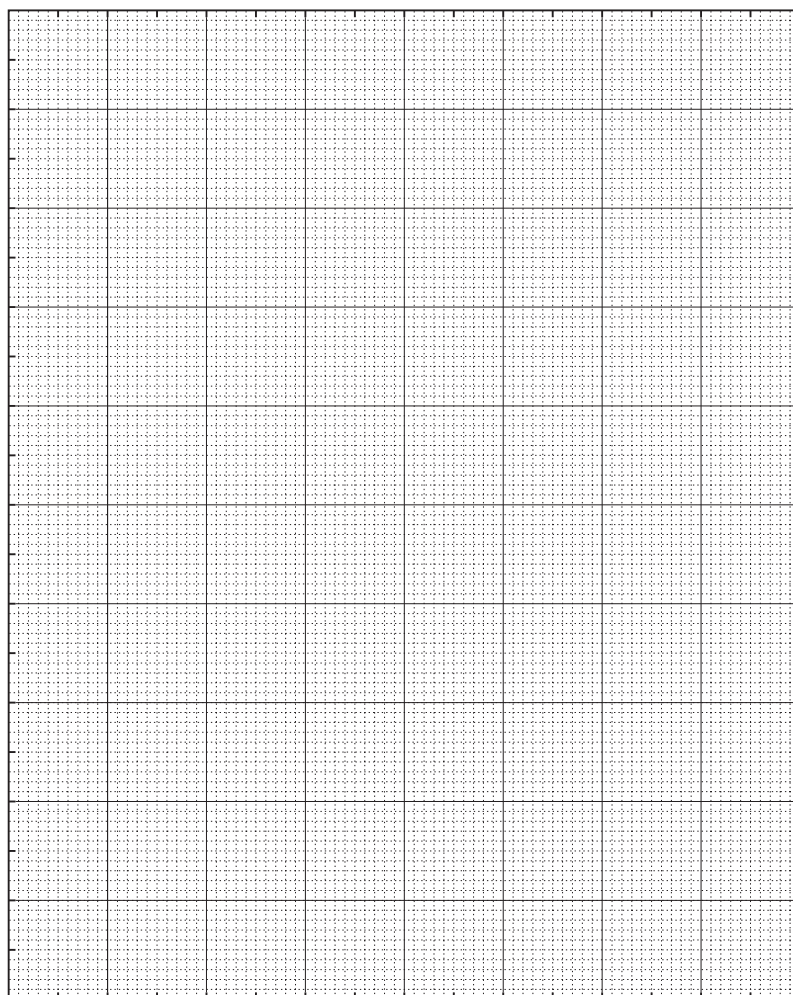
③ 6.22

④ 6.28

b aで選んだ溶液の凝固点を用いて、シクロヘキサンのモル凝固点降下を求めると、何 K·kg/mol になるか。有効数字2桁で次の形式で表すとき、
 ~ に当てはまる数字を、下の①~⑩のうちから一つずつ選べ。ただし、同じものを繰り返し選んでもよい。

$$\text{ . \times 10^{\text{ }} \text{ K}\cdot\text{kg/mol}$$

- | | | | | |
|-----|-----|-----|-----|-----|
| ① 1 | ② 2 | ③ 3 | ④ 4 | ⑤ 5 |
| ⑥ 6 | ⑦ 7 | ⑧ 8 | ⑨ 9 | ⑩ 0 |



第2問 次の問い(問1～3)に答えよ。

〔解答番号 ～ 〕

問1 Cr^{3+} と Ni^{2+} を含む強酸性水溶液に塩基を加えていくと、水酸化物の沈殿が生じる。このとき、次式の平衡が成立する。



この二つの溶解度積 K_{sp} と K'_{sp} は水酸化物イオン濃度 $[\text{OH}^-]$ を含むので、沈殿が生じているときの水溶液中の金属イオン濃度は pH によって決まる。これらの関係は図1の直線で示される。次ページの問い(a・b)に答えよ。ただし、水溶液の温度は一定とする。

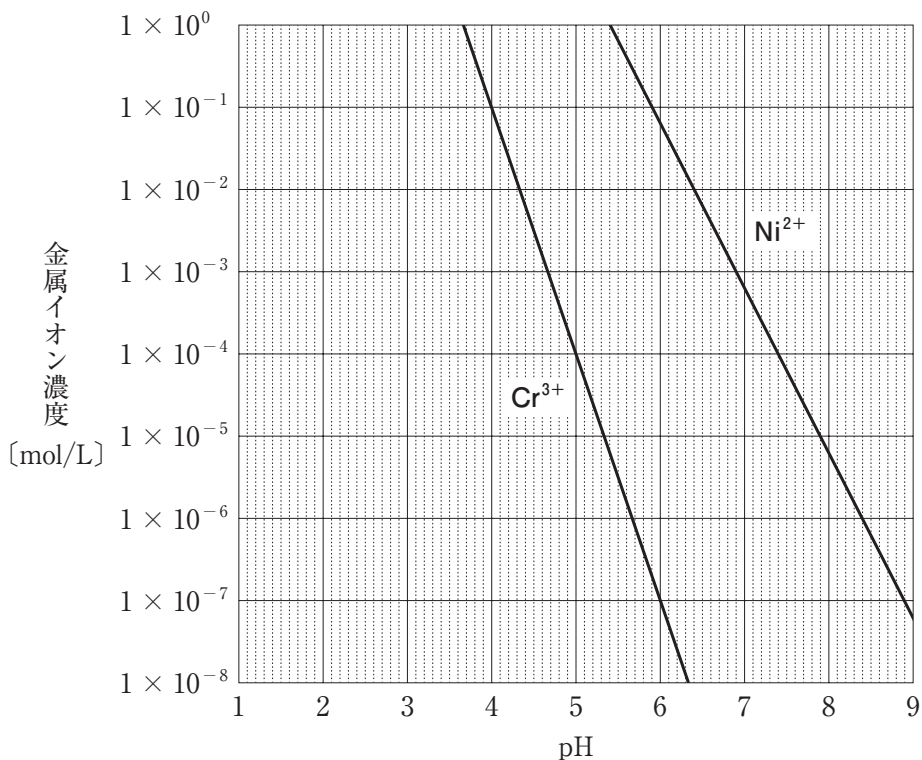


図 1

- a Cr^{3+} を含む強酸性水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えていき、pH が 4 になったとき、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ の沈殿が生じた。このとき水溶液中に含まれる Cr^{3+} の濃度として最も適当な数値を、次の①～⑨のうちから一つ選べ。

mol/L

- ① 1.0×10^{-1} ② 1.0×10^{-2} ③ 1.0×10^{-3}
 ④ 1.0×10^{-4} ⑤ 1.0×10^{-5} ⑥ 1.0×10^{-6}
 ⑦ 1.0×10^{-7} ⑧ 1.0×10^{-8} ⑨ 1.0×10^0

- b Cr^{3+} と Ni^{2+} を 1.0×10^{-1} mol/L ずつ含む強酸性水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を徐々に加えて、 Cr^{3+} を $\text{Cr}(\text{OH})_3$ の沈殿として分離したい。ここでは、水溶液中の Cr^{3+} の濃度が 1.0×10^{-4} mol/L 未満であり、しかも $\text{Ni}(\text{OH})_2$ が沈殿していないときに、 Cr^{3+} を分離できたものとする。そのため pH の範囲をどのようにすればよいか。有効数字 2 桁で次の形式で表すとき、 ～ に当てはまる数字を、下の①～⑩のうちから一つずつ選べ。ただし、同じものを繰り返し選んでもよい。なお、水酸化ナトリウム水溶液を加えても水溶液の体積は変化しないものとする。

. < pH < .

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5
 ⑥ 6 ⑦ 7 ⑧ 8 ⑨ 9 ⑩ 0

問 2 6種類の金属イオン Ag^+ , Al^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , K^+ , Zn^{2+} のうち、いずれか4種類の金属イオンを含む水溶液 **ア** がある。どの金属イオンが含まれているか調べるため、図2のような実験を行った。その結果、4種類の金属イオンを1種類ずつ、沈殿 **A**、沈殿 **B**、沈殿 **D**、およびろ液 **E** として分離できた。次ページの問い(a・b)に答えよ。

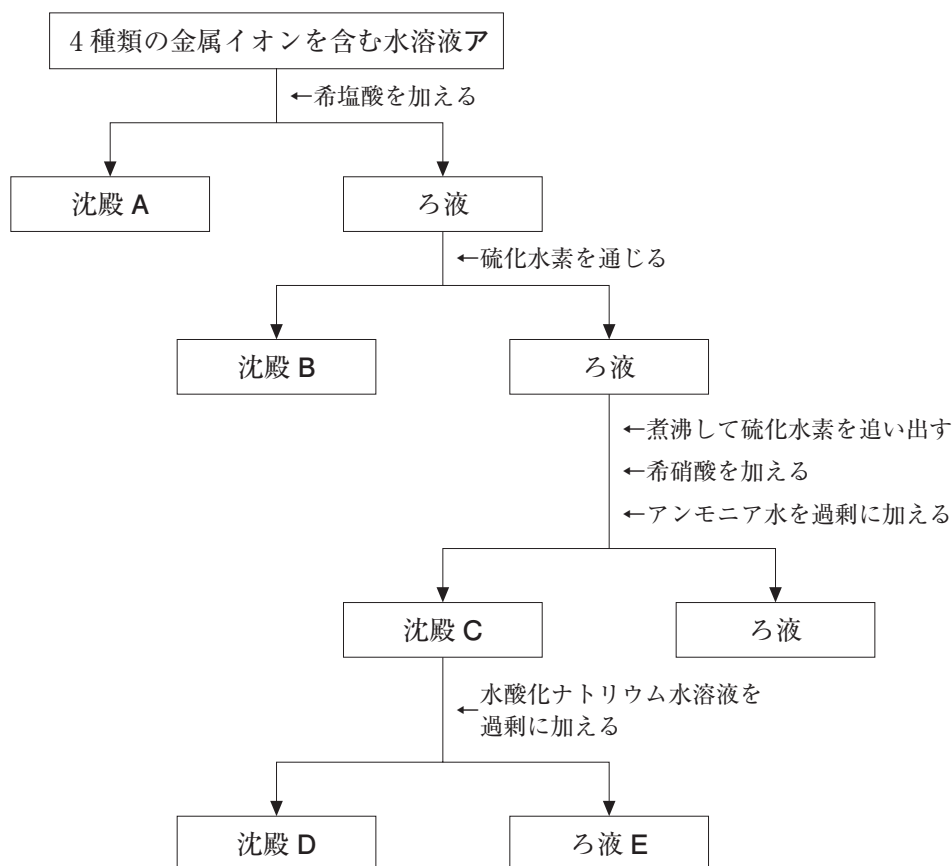
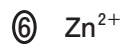


図 2

a 6種類の金属イオンのうち、水溶液Aに含まれていないものを、次の①～⑥のうちから二つ選べ。



b 沈殿Dに含まれている金属イオンを、次の①～⑥のうちから一つ選べ。



問 3 身のまわりで利用されている物質に関する記述として、下線部に誤りを含むものを、次の①～⑤のうちから一つ選べ。 8

- ① ナトリウムは炎色反応で黄色を呈する元素であるので、その化合物は花火に利用されている。
- ② 航空機の機体に利用されている軽くて強度が大きいジュラルミンは、アルミニウムを含む合金である。
- ③ ガラスの原料に使われる炭酸ナトリウムは、アンモニアソーダ法(ソルベー法)によって合成できる。
- ④ うがい薬に使われるヨウ素には、その気体を冷却すると、液体にならずに固体になる性質がある。
- ⑤ 塩素水に含まれている次亜塩素酸は還元力が強いので、塩素水は殺菌剤として使われている。

(下書き用紙)

化学の試験問題は次に続く。

第3問 次の問い(問1～4)に答えよ。

〔解答番号 ～ 〕

問1 炭素，水素，酸素からなる，ある有機化合物 12 g を完全燃焼させたところ，二酸化炭素 0.60 mol と水 0.80 mol が生成した。この有機化合物として考えられるものを，次の①～⑥のうちからすべて選べ。

① アルコール

② エーテル

③ アルデヒド

④ ケトン

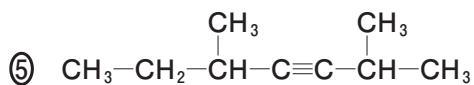
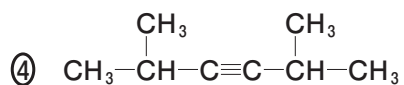
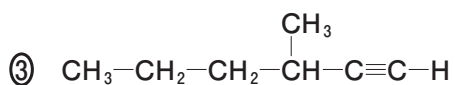
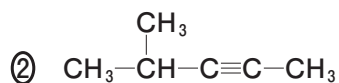
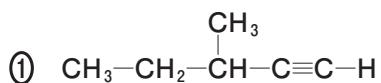
⑤ カルボン酸

⑥ エステル

問 2 次の記述(ア・イ)が両方ともに当てはまる化合物の構造式として最も適当なものを、下の①～⑤のうちから一つ選べ。 2

ア 水素 1 分子が付加した生成物には、幾何異性体(シス-トランス異性体)が存在する。

イ 水素 2 分子が付加した生成物には、不斉炭素原子が存在する。



問 3 分子式 $C_4H_6O_2$ で表されるエステル **A** を加水分解したところ、図 1 のように化合物 **B** とともに、不安定な化合物 **C** を経て、**C** の異性体である化合物 **D** が得られた。また、化合物 **D** を酸化したところ、化合物 **B** に変化した。下の問い (a・b) に答えよ。

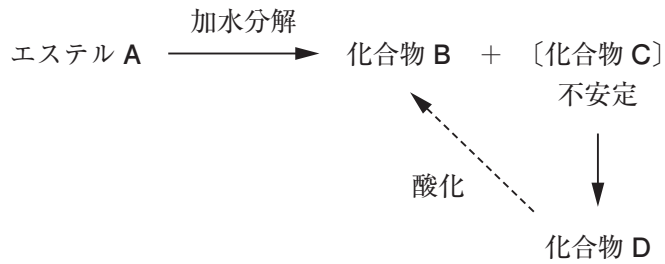
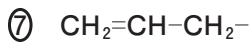
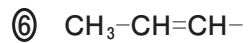
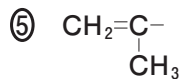
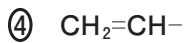
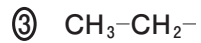
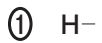
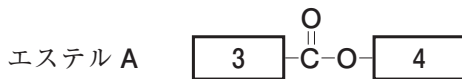


図 1

a 次に示すエステル **A** の構造式中の 3 ・ 4 に当てはまるものを、下の①～⑦のうちからそれぞれ一つずつ選べ。

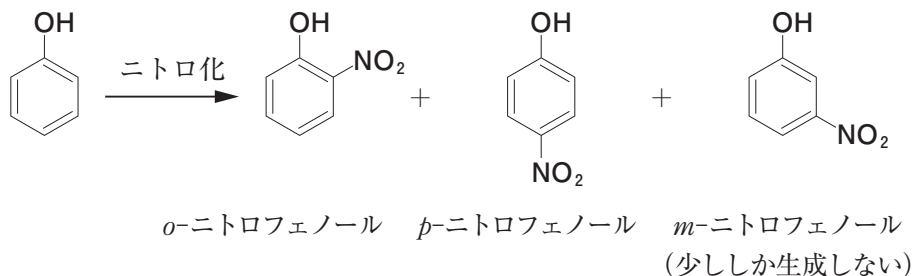


b 下線部と同じ変化が起こり，化合物 C を経て化合物 D が得られる反応として最も適当なものを，次の①～⑤のうちから一つ選べ。 5

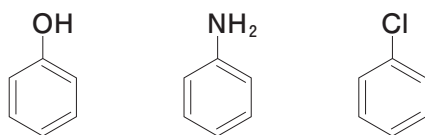
- ① アセトンにヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて温める。
- ② 触媒の存在下でアセチレンに水を付加させる。
- ③ 酢酸カルシウムを熱分解(乾留)する。
- ④ 2-プロパノールに二クロム酸カリウムの硫酸酸性溶液を加えて温める。
- ⑤ 160～170℃ に加熱した濃硫酸にエタノールを滴下する。

問 4 ある大学の体験入学で、次のような話を聞いた。

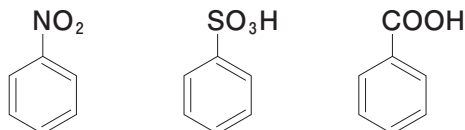
ベンゼン環に官能基を一つもつ物質に置換反応を行うと、オルト(*o*-), メタ(*m*-), パラ(*p*-)の位置で反応が起こる可能性がある。どの位置で反応が起こるかは、最初に結合している官能基の影響を強く受ける。たとえば次のように、フェノールをある反応条件でニトロ化すると、おもに *o*-ニトロフェノールと *p*-ニトロフェノールが生成し、*m*-ニトロフェノールは少ししか生成しない。したがって、ベンゼン環に結合したヒドロキシ基は *o*- や *p*- の位置で置換反応を起こしやすい官能基といえる。



一般に、*o*- や *p*- の位置で置換反応を起こしやすい官能基をもつ物質には次のものがある。

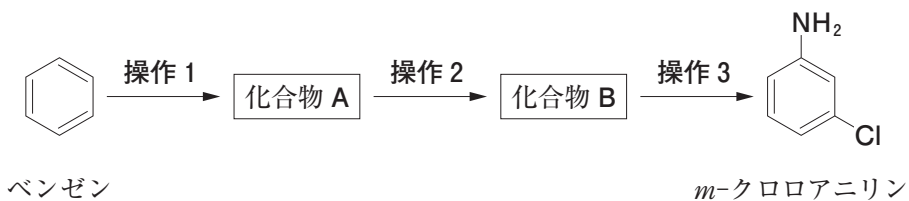


一方、*m*- の位置で置換反応を起こしやすい官能基をもつ物質には次のものがある。



このことを利用すれば、目的の化合物を効率よくつくり出すことができる。

この情報をもとに、除草剤の原料である *m*-クロロアニリンを、次のようにベンゼンから化合物 A、B を経て効率よく合成する実験を計画した。



操作 1～3 として最も適当なものを、次の①～⑥のうちからそれぞれ一つずつ選べ。

操作 1 操作 2 操作 3

- ① 濃硫酸を加えて加熱する。
- ② 固体の水酸化ナトリウムと混合して加熱融解する。
- ③ 鉄を触媒にして塩素を反応させる。
- ④ 光をあてて塩素を反応させる。
- ⑤ 濃硫酸と濃硝酸を加えて加熱する。
- ⑥ スズと塩酸を加えて反応させた後、水酸化ナトリウム水溶液を加える。

第4問 次の文章を読み、下の問い(問1～3)に答えよ。

〔解答番号 ～ 〕

COD(化学的酸素要求量)は、水1Lに含まれる有機化合物などを酸化するのに必要な過マンガン酸カリウム KMnO_4 の量を、酸化剤としての酸素の質量[mg]に換算したもので、水質の指標の一つである。ヤマメやイワナが生息できる溪流の水質はCODの値が1mg/L以下であり、きれいな水といえることができる。

CODの値は、試料水中の有機化合物と過不足なく反応する KMnO_4 の物質量から求められる。いま、有機化合物だけが溶けている無色の試料水がある。この試料水のCODの値を求めるために、次の実験操作(操作1～3)を行った。なお、操作手順の概略は次ページの図1に示してある。

準備 試料水と対照実験用の純水を、それぞれ100mLずつコニカルビーカーにとった。

操作1 準備した二つのコニカルビーカーに硫酸を加えて酸性にした後、両方に物質質量 n_1 [mol]の KMnO_4 を含む水溶液を加えて振り混ぜ、沸騰水につけて30分間加熱した。これにより、試料水中の有機化合物を酸化した。加熱後の水溶液には、未反応の KMnO_4 が残っていた。なお、この加熱により KMnO_4 の一部が分解した。分解した KMnO_4 の物質量は、試料水と純水のいずれも x [mol]とする。

操作2 二つのコニカルビーカーを沸騰水から取り出し、両方に還元剤として同量のシュウ酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 水溶液を加えて振り混ぜた。加えた $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ と過不足なく反応する KMnO_4 の物質量を n_2 [mol]とする。反応後の水溶液には、未反応の $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ が残っていた。

操作3 コニカルビーカーの温度を50～60℃に保ち、 KMnO_4 水溶液を用いて、残っていた $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ を滴定した。滴定で加えた KMnO_4 の物質量は、試料水では n_3 [mol]、純水では n_4 [mol]だった。

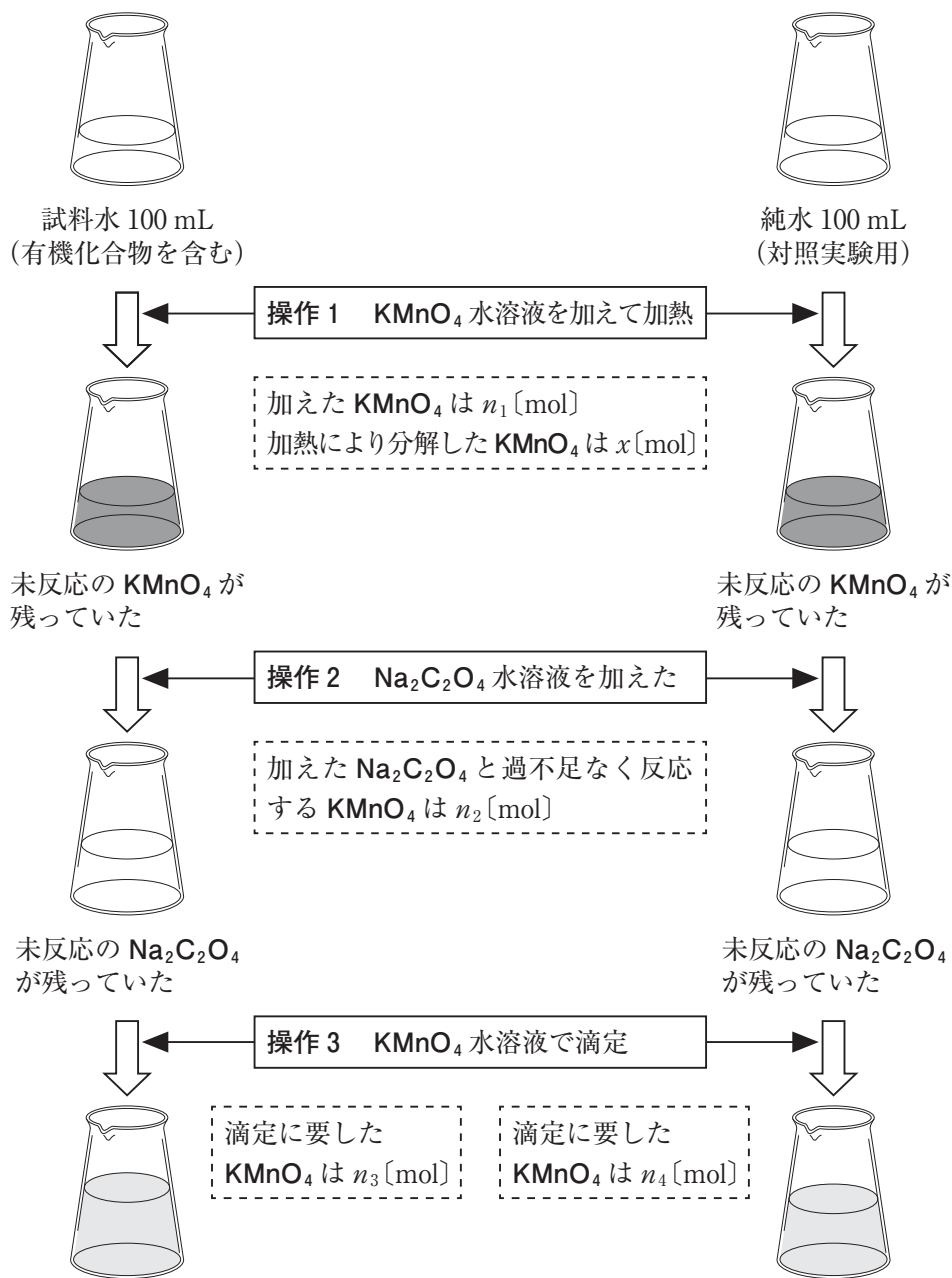
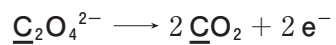


図 1

問 1 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ が還元剤としてはたらく反応は、次の電子を含むイオン反応式で表される。



下線を付した原子の酸化数の変化として正しいものを、次の①～⑤のうちから一つ選べ。

- ① 2 減少 ② 1 減少 ③ 変化なし ④ 1 増加 ⑤ 2 増加

問 2 次の文章を読み、下の問い(a・b)に答えよ。

この試料水中の有機化合物と過不足なく反応する KMnO_4 の物質量 n [mol] を求めたい。操作 1～3 で、試料水と純水のそれぞれにおいて、加えた KMnO_4 の物質量の総量と消費された KMnO_4 の物質量の総量は等しい。このことから導かれる式を n , n_1 , n_2 , n_3 , n_4 , x のうちから必要なものを用いて表すと、試料水では , 純水では となる。これら二つの式から、 $n =$ となる。

a ・ に当てはまる式として最も適当なものを、次の①～⑥のうちからそれぞれ一つずつ選べ。

試料水 純水

① $n_1 + n_2 = n + n_3 - x$

② $n_1 + n_2 = n + n_3 + x$

③ $n_1 + n_3 = n + n_2 + x$

④ $n_1 + n_2 = n_4 - x$

⑤ $n_1 + n_2 = n_4 + x$

⑥ $n_1 + n_4 = n_2 + x$

b に当てはまる式として最も適当なものを、次の①～⑤のうちから一つ選べ。

$n =$

① $n_3 - n_4$

② $n_1 + n_3 - n_4$

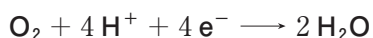
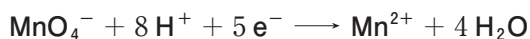
③ $n_2 + n_3 - n_4$

④ $n_1 + n_2 + n_3 - n_4$

⑤ $n_1 - n_2 + n_3 - n_4$

問 3 次の文章中の ～ に当てはまる数字を、下の①～⑩のうちから一つずつ選べ。ただし、同じものを繰り返し選んでもよい。

過マンガン酸イオン MnO_4^- と酸素 O_2 は、酸性溶液中で次のように酸化剤としてはたらく。



したがって、 KMnO_4 4 mol は、酸化剤としての O_2 mol に相当する。

この試料水 100 mL 中の有機化合物と過不足なく反応する KMnO_4 の物質量 n は、 2.0×10^{-5} mol であった。試料水 1.0 L に含まれる有機化合物を酸化するのに必要な KMnO_4 の量を、 O_2 の質量[mg]に換算して COD の値を求めると、 . mg/L になる。

- | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ① | 1 | ② | 2 | ③ | 3 | ④ | 4 | ⑤ | 5 |
| ⑥ | 6 | ⑦ | 7 | ⑧ | 8 | ⑨ | 9 | ⑩ | 0 |

(下書き用紙)

化学の試験問題は次に続く。

第5問 次の文章を読み、下の問い(問1～4)に答えよ。

〔解答番号 1 ～ 4 〕

デンプンのり(デンプンと水を加熱してできるゲル)で紙を貼り合わせる場合の接着のしくみを考えてみよう。

デンプンはグルコースの縮合重合体である。グルコースは、ア水溶液中で図1のような平衡状態にある。



図 1

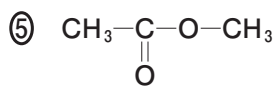
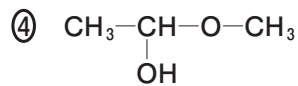
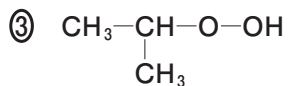
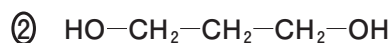
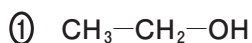
紙の素材であるセルロースもまた、グルコースの縮合重合体である。紙にデンプンのりを塗って貼り合わせ、しばらくするとはがれなくなる。これは、水が蒸発してデンプン分子とセルロース分子が近づき、分子間に水素結合およびイファンデルワールス力がはたらいて、分子どうしが引き合うようになったことなどによる。これらの力は分子どうしが接触する箇所ではたらき、その箇所が多いほど大きな力となる。デンプンもセルロースも高分子化合物なので、両者が接触する箇所は多い。その結果、双方の分子が大きな力で引き合って、接着現象がもたらされる。

デンプンは細菌などによって分解されるので、デンプンのりは劣化しやすい。このため、ウ石油を原料とした合成高分子化合物を使ったのりもつくられている。

問 1 下線部アに関して，グルコースの一部が水溶液中で図 1 の鎖状構造をとっていることを確認する方法として最も適当なものを，次の①～⑥のうちから一つ選べ。 1

- ① 臭素水を加えて，赤褐色の脱色を確認する。
- ② ヨウ素ヨウ化カリウム水溶液(ヨウ素溶液)を加えて，青紫色の呈色を確認する。
- ③ アンモニア性硝酸銀水溶液を加えて加熱し，銀の析出を確認する。
- ④ 酢酸と濃硫酸を加えて加熱し，芳香を確認する。
- ⑤ ニンヒドリン溶液を加えて加熱し，紫色の呈色を確認する。
- ⑥ 濃硝酸を加えて加熱し，黄色の呈色を確認する。

問 2 下線部アに関して，図 1 のような平衡状態は，グルコース以外でも見られることがわかっている。このことを参考にして，メタノール CH_3OH とアセトアルデヒド CH_3CHO の混合物中に存在すると考えられる分子を，次の①～⑤のうちから一つ選べ。 2



問 3 下線部イに関して、ファンデルワールス力が主な要因であるとして説明することができない現象を、次の①～④のうちから一つ選べ。 3

- ① 常温・常圧でエチレンは気体だが、ポリエチレンは固体である。
- ② 1-ブタノールの沸点は、同じ分子式をもつジエチルエーテルの沸点より高い。
- ③ 常温・常圧で塩素は気体であり、臭素は液体である。
- ④ 直鎖状のアルカンの沸点は、炭素数が増えるにつれて高くなる。

問 4 下線部ウに関して、水素結合とファンデルワールス力の両方がはたらき、紙を貼り合わせるのりとして適当なものを、次の①～⑥のうちから二つ選べ。

4

