

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, F = 19.0, Na = 23.0, Al = 27.0,
Cl = 35.5, K = 39.0, Ar = 40.0, Fe = 56.0, Br = 80.0

気体定数： $8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$, $8.31 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$

アボガドロ定数： $6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$

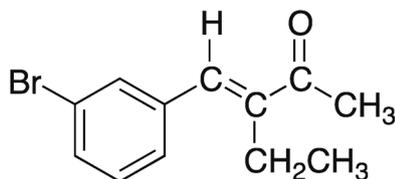
理想気体のモル体積 ($0 \text{ }^\circ\text{C}$, $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$)： 22.4 L/mol

水のイオン積： $1.00 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$)

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

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。

1

〔I〕物質に関する以下の問いに答えよ。

- 問1 物質はそれぞれに固有の性質を有している。石油（原油）からガソリンや灯油などを工業的に分離する方法は、物質のどのような性質の違いを利用したものか。また、この分離方法を何というか。
- 問2 自然界に存在する塩素原子には、原子番号は同じであるが、質量数が 35, 37 である 2 つの塩素原子 ^{35}Cl , ^{37}Cl が存在する。これらは（ア）の数が異なり、これらを互いに（イ）という。
（ア）、（イ）にあてはまる最も適切な語句を記せ。
- 問3 ^{35}Cl , ^{37}Cl の相対質量はそれぞれ 35.0 と 37.0 である。塩素の原子量を 35.5 とすると、 ^{35}Cl の自然界での存在比（原子の数の割合）は何%か。有効数字 2 桁で答えよ。
- 問4 2.40×10^{21} 個の水分子は、何 g か。有効数字 2 桁で答えよ。
- 問5 10.0 g の酸素の体積が 8.00 L、温度が $-17.0\text{ }^\circ\text{C}$ のとき、この酸素の圧力は何 Pa か。有効数字 2 桁で答えよ。ただし、酸素は理想気体としてふるまうものとする。

〔Ⅱ〕 金属イオンの分離に関する以下の問いに答えよ。

Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ag^+ の3つの金属イオンを含む水溶液がある。図1に示す操作で、それぞれのイオンを分離した。沈殿A, 沈殿C, ろ液Dには、それぞれ分離された1種類の金属イオンに由来する物質が存在していた。

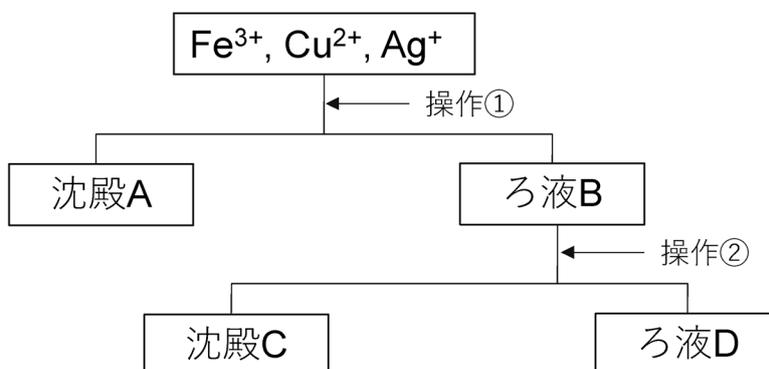


図1

問6 操作①, 操作②にあてはまる操作として最も適切なものを(ア)～(オ)からそれぞれ一つ選び, 記号で答えよ。

- (ア) 希塩酸を加えて酸性にする。
- (イ) アンモニア水を少量加える。
- (ウ) 硫化水素を通じる。
- (エ) 溶液を加熱する。
- (オ) 希硝酸を加える。

問7 沈殿Aおよび沈殿Cをそれぞれ化学式で記せ。

問8 ろ液Dに含まれている金属イオンを沈殿として回収したい。そのための方法を3行以内で記せ。また, ろ液Dに含まれている金属イオンをイオン式で, 得られる沈殿を化学式で記せ。

密度が d [g/cm³] で質量パーセント濃度が a %である希硫酸 A がある。また、H₂SO₄ の式量を w とする。以下の問いに答えよ。

問 1 希硫酸 A のモル濃度 [mol/L] を a , d , w を用いて表せ。

問 2 希硫酸 A の質量モル濃度 [mol/kg] を a , w を用いて表せ。

問 3 希硫酸 A を 1000 mL 採取し、大気中で水を蒸発させて、質量パーセント濃度を b %にした。蒸発した水の量 [g] を、 a , b , d を用いて表せ。

問 4 希硫酸 A を f [mL] 採取し、塩化バリウム水溶液をビュレットで滴下したところ、 h [mL] 加えたときに、ちょうど、すべての硫酸が硫酸バリウムに変化した。この塩化バリウム水溶液のモル濃度 [mol/L] を a , d , f , h , w を用いて表せ。

問 5 希硫酸 A と同じモル濃度の希塩酸 B をつくった。希硫酸 A と希塩酸 B をそれぞれ 100 g とり、大気中で放置したところ水が 10 g 蒸発していた。水が蒸発した後の希硫酸 A と希塩酸 B のモル濃度の関係を以下の (ア) ~ (ウ) から選び記号で答えよ。また、なぜそうなるかを、30 字以上 60 字以内で答えよ。

(ア) 希硫酸 A のモル濃度は、希塩酸 B のモル濃度よりも高い。

(イ) 希硫酸 A のモル濃度は、希塩酸 B のモル濃度よりも低い。

(ウ) 希硫酸 A のモル濃度と、希塩酸 B のモル濃度とは同じである。

問 6 濃硫酸が関係する以下の変化のうち、変化の前後で H₂SO₄ の物質質量が変化しないものをすべて選び、記号で答えよ。

(ア) スクロースに濃硫酸を滴下すると、スクロースが黒くなった。

(イ) 加熱した濃硫酸に銅を浸すと、銅が溶けた。

(ウ) 酢酸とエタノールに濃硫酸を加えて加熱すると、果実臭をもつ液体が生成した。

(エ) 濃硫酸を濃塩酸に加えると、塩化水素の気体が発生した。

次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

ただし、 $\log_{10} 2.0 = 0.30$, $\log_{10} 2.7 = 0.43$, $\log_{10} 3.0 = 0.48$, $\log_{10} 3.3 = 0.52$ とする。

弱酸である酢酸とその塩の混合水溶液の性質を調べるために、 25°C で以下の操作を行った。ただし、 25°C における酢酸の電離定数 K_a は、 $2.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ とする。

操作 1 : 0.10 mol/L の酢酸水溶液 1000 mL を調製して**溶液 A** とした。

操作 2 : 1000 mL の**溶液 A** に 0.10 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 500 mL を加えた。これを**溶液 B** とした。

操作 3 : 1500 mL の**溶液 B** に 1.0 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 10 mL を加えた。

操作 4 : 1500 mL の純水に 1.0 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 10 mL を加えた。

問 1 酢酸水溶液のモル濃度を c [mol/L]、電離度を α とすると、 c と α を用いて K_a はどのように表せるか。

問 2 酢酸の電離度は 1 に比べて十分小さいとすると、 c と K_a を用いて H^+ のモル濃度 $[\text{H}^+]$ はどのように表せるか。

問 3 **操作 1** で調製した**溶液 A** の pH を、小数第 2 位を四捨五入して小数第 1 位まで 求めよ。

問 4 **操作 2** で調製した**溶液 B** の pH を、小数第 2 位を四捨五入して小数第 1 位まで 求めよ。ただし、**溶液 B** 中に生成した酢酸ナトリウムは、完全に電離していると考えられる。

問 5 **操作 3** で得られた溶液の pH を、小数第 2 位を四捨五入して小数第 1 位まで 求めよ。

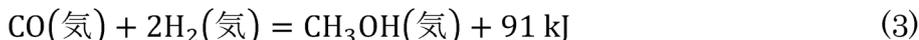
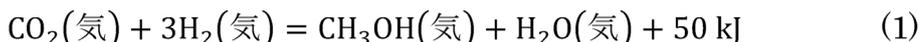
問6 操作3による溶液BのpHの変化量と、操作4による純水のpHの変化量はどちらが小さいか。(ア)～(ウ)から選び記号で答えよ。

(ア) 操作3 (イ) 操作4 (ウ) どちらも同じ

また、この理由をルシャトリエの原理にもとづいて4行以内で説明せよ。

次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

メタノールは、カーボンニュートラル社会の実現に向けて重要視される物質である。
CO₂ と H₂ からのメタノール合成には以下の反応が関与する。



これらの反応は、圧力、温度の条件を変化させると、正逆どちらかの反応が進むため、CO₂ から多くのメタノールを合成するには圧力・温度を制御する必要がある。

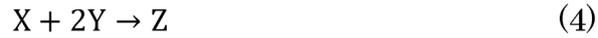
問1 式(1)の反応ではメタノールが、式(2)の反応では一酸化炭素が、それぞれ目的の生成物であるとする。平衡状態になっているとき、それぞれの反応において、生成物の量に関する以下の (ア) ~ (カ) から、正しいものをすべて選び記号で答えよ。

- (ア) 温度一定で圧力を大きくすると、生成物の量が増加する。
- (イ) 温度一定で圧力を小さくすると、生成物の量が増加する。
- (ウ) 温度一定で圧力を変化させても、生成物の量は変化しない。
- (エ) 圧力一定で温度を高くすると、生成物の量が増加する。
- (オ) 圧力一定で温度を低くすると、生成物の量が増加する。
- (カ) 圧力一定で温度を変化させても、生成物の量は変化しない。

問2 式(1)の平衡定数 K を表す式を各物質のモル濃度を用いて記せ。ただし、モル濃度は [O₂] のように記すこと。

問3 1.00 L の密閉容器に 0.600 mol の CO₂ と 1.30 mol の H₂ を入れてある温度に保ち、式(1)の反応のみが生じて平衡に達したとき、容器内に 0.100 mol の H₂ が存在した。すべての物質が気体として存在するものとし、容器内に存在する CO₂ およびメタノールの物質量 [mol] を有効数字 2 桁でそれぞれ求めよ。また、このときの反応の平衡定数 K を求め、単位とともに有効数字 2 桁 で記せ。

問4 以下の式(4)の反応に関して、以下の**実験1**と**実験2**の結果が得られた。



実験1 : 温度一定で X のモル濃度を 2 倍にすると、反応速度は 2 倍になった。

実験2 : 温度一定で X のモル濃度を 0.5 倍に、Y のモル濃度を 1.5 倍にすると、反応速度は 0.75 倍になった。

この反応の反応速度 v を、反応速度定数 k 、X と Y のモル濃度 $[X]$ 、 $[Y]$ で表す式を導出せよ。導出過程も記せ。

問5 反応速度式の反応速度定数 k と絶対温度 T との間に以下の式(5)の関係が成り立つことが知られている。

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (5)$$

ここで、 R は気体定数、 E は活性化エネルギー、 A は比例定数である。両辺の自然対数をとると、以下の式(6)が得られる。

$$\log_e(k) = -\frac{E}{RT} + \log_e A \quad (6)$$

式(1)の反応において、さまざまな温度における k を求めたところ、図1のグラフが得られた。このグラフから 500 K のときの $\log_e(k)$ の値を読み取り、解答欄に記せ。また、 E [J/mol] を求めよ。それぞれ有効数字2桁で答えよ。

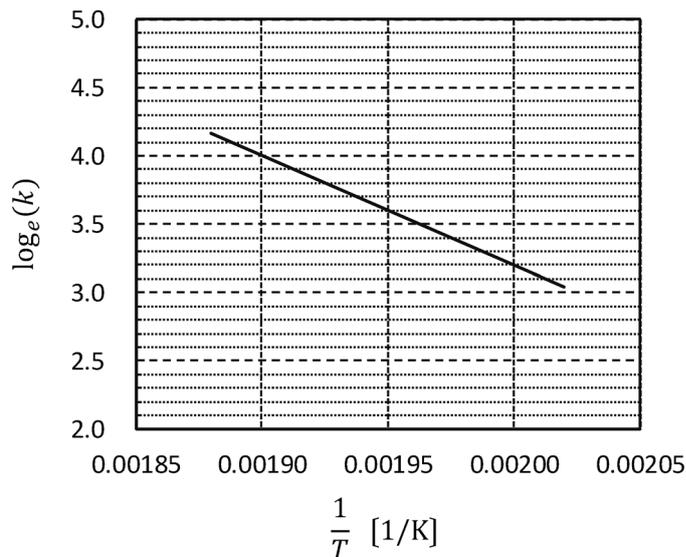


図1

〔I〕 糖類について、次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

単糖類の一つであるグルコースは、デンプンなどを構成する糖として、広く存在している。また、グルコースは、水溶液中では、**図1**に示すように、二種類の環状構造と鎖状構造とが平衡状態で存在する。グルコースの鎖状構造の（ア）基は還元性を有する。そのため、グルコースの水溶液は銀鏡反応を示し、このとき（ア）基は（イ）基に変化する。

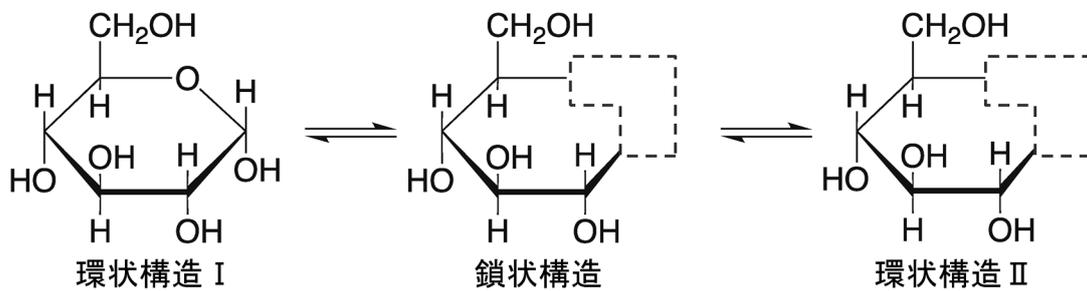


図1

二糖類は、2分子の単糖類が脱水縮合し、（ウ）結合とよばれるエーテル結合によって結合した構造をもち、**図2**に示したような化合物が知られている。これらの中で、化合物（エ）は、水溶液中で開環せず、その水溶液は還元作用を持たない。

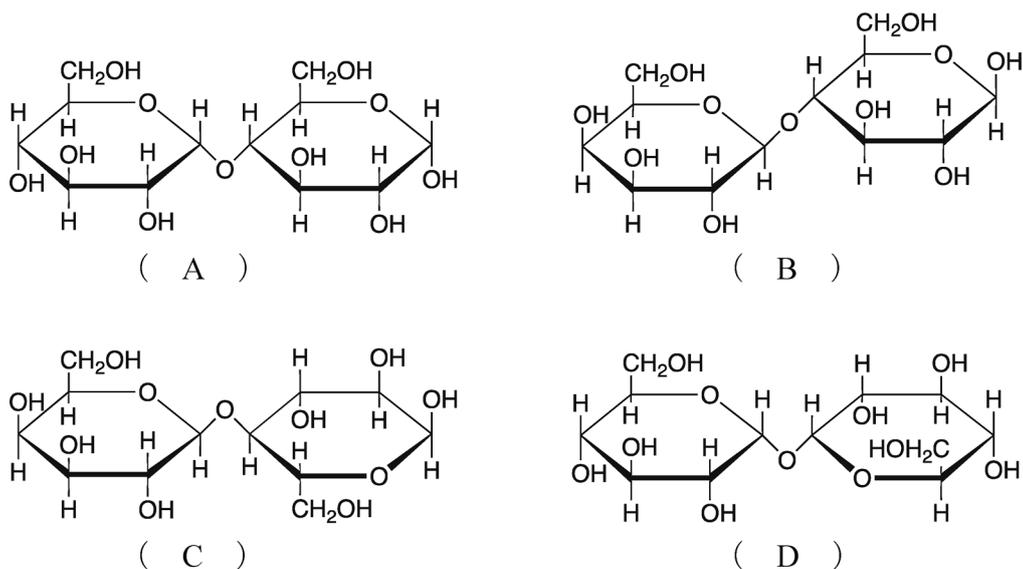


図2

- 問1 (ア)～(ウ)に適切な語句を入れ、文章を完成させよ。
- 問2 図1の環状構造Ⅰの書き方にならって、鎖状構造、環状構造Ⅱの欠けている部分を追加し、解答欄の図を完成させよ。
- 問3 文章中の(エ)にあてはまる二糖の構造を図2の(A)～(D)から選び、記号で答えよ。
- 問4 6.48 g のデンプン (分子式 $(C_6H_{10}O_5)_n$) を酵素によって、加水分解する実験を行った。その結果、分子量 342 の二糖が 1.71 g 生じていた。この実験では、酵素によりこの二糖のみが生じたとすると、何 g のデンプンが残っているか。有効数字 2 桁で答えよ。
- 問5 植物の光合成は、水と二酸化炭素のみを原料としてグルコースと酸素のみが合成される反応である。この反応の反応式を記せ。ただし、グルコースは $C_6H_{12}O_6$ と記述すること。

〔Ⅱ〕 化合物 **A**, **B**, **C** は, $C_{10}H_{10}$ の分子式を持つベンゼンの 1 置換体である。ただし, これらは $C=C=C$ の構造を含まない。また, ベンゼン環以外の環構造を含まない。これらの化合物に関し, 次の**実験 1**～**実験 5**を読んで, 以下の問いに答えよ。

実験 1 : 白金触媒存在下, 化合物 **A**, **B**, **C** に対して, それぞれ水素を付加させたところ, いずれからも同じ化合物が得られた。

実験 2 : 化合物 **A**, **B** を分析したところ, 互いに立体異性体の関係にあった。

実験 3 : 化合物 **C** を分析したところ, アルキンであることが分かった。

実験 4 : 触媒を用いて, 化合物 **C** に水を付加させた。その結果, 用いた化合物 **C** と同じ物質の水が反応し, 2 つの化合物の混合物 **D** が得られた。

実験 5 : 混合物 **D** に, 塩基性条件下でヨウ素を反応させても, ヨードホルムの生成は認められなかった。

問 6 化合物 **A**, **B** として考えられる 2 つの化合物の構造式を, 異性体の違いが分かるように記せ。

問 7 混合物 **D** に含まれる 2 つの化合物の構造式を記せ。

次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

ジエチルエーテルに、安息香酸、フェノール、アニリン、クメンを溶かした混合溶液がある。この混合溶液から各化合物を分離するために**実験 1**～**実験 4**を行った。

実験 1 : 混合溶液に塩酸を加えてよく振り混ぜ、水層 (I) とエーテル層 (I) に分離した。その後、(i)水層 (I) に水酸化ナトリウム水溶液を加えると、化合物 A が遊離した。

実験 2 : エーテル層 (I) に水酸化ナトリウム水溶液を加えてよく振り混ぜ、水層 (II) とエーテル層 (II) に分離した。その後、エーテル層 (II) の溶媒を蒸発させると化合物 **B** が得られた。

実験 3 : 水層 (II) に二酸化炭素を十分に通じたのち、ジエチルエーテルを加えてよく振り混ぜ、水層 (III) とエーテル層 (III) に分離した。その後、エーテル層 (III) の溶媒を蒸発させると化合物 **C** が得られた。

実験 4 : (ii)水層 (III) に塩酸を加えると、化合物 D が遊離した。

問 1 化合物 **A**～**D** を構造式で記せ。

問 2 下線部(i)および(ii)の反応をそれぞれ化学反応式で記せ。

問 3 **実験 3** において、化合物 **C** と **D** が分離できる理由を3行以内で記せ。

問 4 クメンの酸化によって生じた過酸化物を酸で分解することでフェノールと (ア) を得る方法はクメン法と呼ばれる。(ア) にあてはまる化合物を構造式で記せ。

問5 フェノールはヒドロキシ基に対してオルトとパラの位置で置換反応が起こりやすい。したがって、フェノールにホルムアルデヒドと適切な触媒を加えて加熱すると、フェノールの2つのオルト位と1つのパラ位でホルムアルデヒドがそれぞれのフェノールを架橋するため、図1に示すような網目構造をとるフェノール樹脂が得られる。

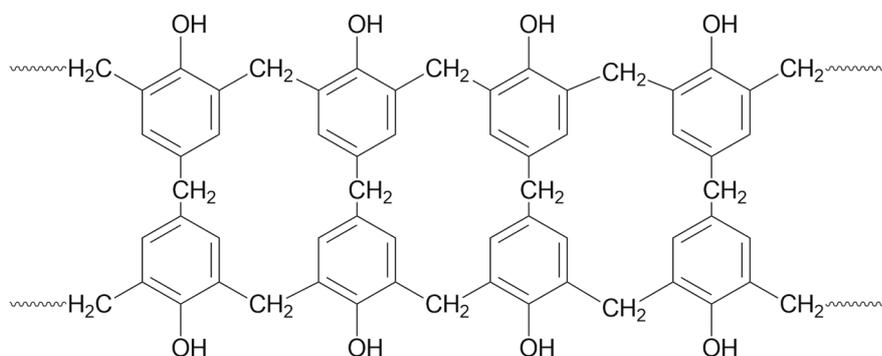


図1 フェノール樹脂の構造

- (1) 図1の構造のフェノール樹脂が合成されたとき、1.00 mol のフェノールに対して、反応したホルムアルデヒドは何 mol か。有効数字2桁で答えよ。
- (2) フェノール 282 g とホルムアルデヒドとが反応して図1に示されるフェノール樹脂が生成するとき樹脂の質量は何 g か。整数で答えよ。ただし、末端の官能基は考慮しないものとする。