

問 題 訂 正

「化学」

訂正箇所	問題 6 1 4 ページ 問 5 上から 2 行目
誤	化合物 X に含まれる . . .
正	化合物 X <u>1 分子</u> に含まれる . . .

令和 7 年度 入学試験問題

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, Si = 28.1, Cl = 35.5,
Ca = 40.1, Ag = 108

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

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

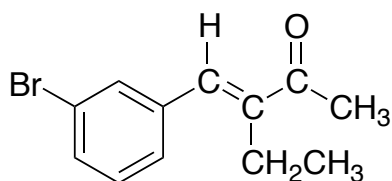
理想気体のモル体積 (0 °C, $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$) : 22.4 L/mol

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

次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

金は、化学的に安定で、電気伝導性も大きく、電子部品材料としての利用価値も高い。また、イオン化傾向が小さく、濃硝酸や熱濃硫酸にも溶けない。しかし、(i)王水（濃硝酸と濃塩酸の混合溶液）には（ ア ）されて溶ける。(ii)金の単体は金属結晶で、面心立方格子の結晶構造をとる。

銀は、展性・延性が金に次いで大きく、装飾品や食器として利用される。塩酸や希硫酸とは反応しないが、熱濃硫酸や硝酸とは反応し銀イオンを生じる。(iii)銀イオンが塩化物イオンと反応し、（ イ ）色沈殿を生じる反応を利用して、溶液中の塩化物イオン濃度を、硝酸銀水溶液による滴定で定量できる。このとき、指示薬としてクロム酸カリウムを加えておくと、滴定の終点付近で赤褐色の（ ウ ）が沈殿し始め、終点を判定できる。この滴定は、中性条件下で行う必要がある。酸性条件下で滴定を行うと、溶液中で二クロム酸イオンが生成する。二クロム酸イオンと銀の塩は、（ ウ ）よりも水への溶解度が高く、滴定の終点を判断するのが難しくなる。一方、塩基性条件下で滴定を行うと、(iv)銀イオンが（ ウ ）以外の沈殿を生じる。そのため、この場合も、滴定が困難になる。

問 1 （ ア ）、（ イ ）にあてはまる最も適切な語句を答えよ。

問 2 下線部(i)に関して、王水における濃硝酸と濃塩酸の体積比を整数で答えよ。

問 3 下線部(ii)に関して、金の原子半径を r [cm]、原子量を m 、アボガドロ定数を N_A [/mol] とすると、金の密度 [g/cm³] はいくらか。 r, m, N_A を用いて表せ。ただし、解答に根号を用いる場合には開かず、根号のまま記せ。

問 4 ある金属 M は体心立方格子の結晶構造をとり、原子半径は金と同じで、原子量は金の2分の1とする。金属 M の密度は金の何倍であるか。解答は分数を用いてよい。ただし、解答に根号を用いる場合には開かず、根号のまま記せ。

問 5 下線部(iii)の反応をイオン反応式で記せ。

問 6 (ウ) にあてはまる適切な化学式を答えよ。

問 7 下線部(iv)の反応をイオン反応式で記せ。

次の文章を読み，以下の問いに答えよ。

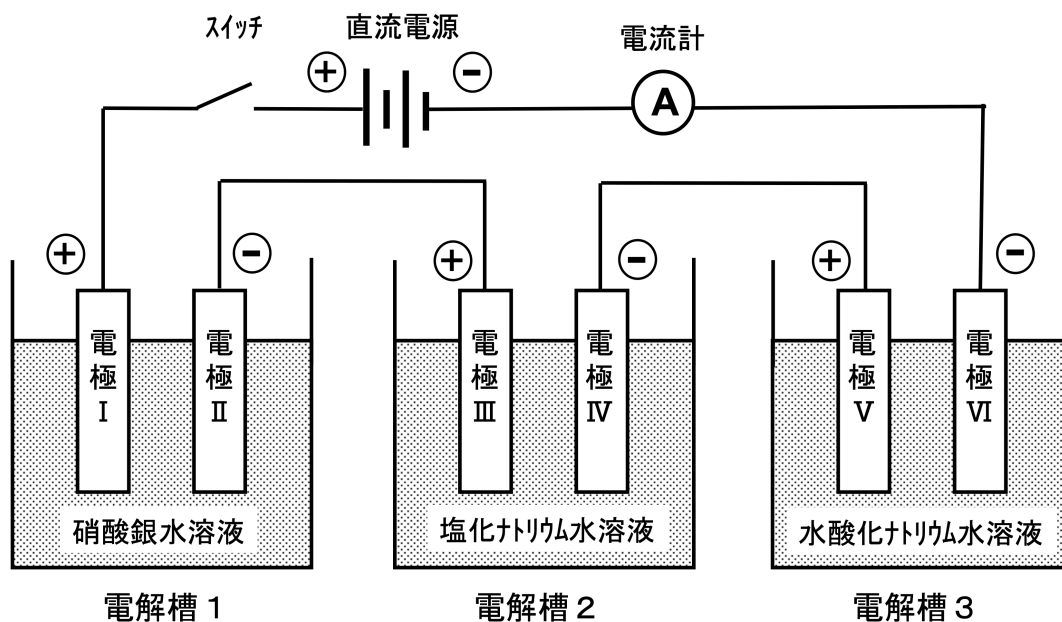


図 1

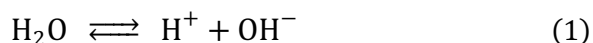
十分な量の硝酸銀水溶液，塩化ナトリウム水溶液，水酸化ナトリウム水溶液を入れた 3 つの電解槽を図 1 のように直流電源と電流計につなぎ，スイッチを入れて 0.500 A で 10808 秒間電気分解した。なお，指示がある場合を除き，すべての電極は白金板とする。また，各水溶液の蒸発は無視できるものとする。

- 問 1 この回路に流れた電気量は何 C か，整数で記せ。
- 問 2 電極 I の反応を，電子 e^- を含むイオン反応式で示せ。
- 問 3 電極 II で析出した銀は何 g か，有効数字 2 桁で答えよ。
- 問 4 電極 III および電極 IV で主に発生する気体を化学式で記せ。

- 問 5 電極Ⅲおよび電極Ⅳの近傍において、水溶液の pH が変化した。それぞれの電極近傍における pH がどのように変化したかを、化学反応式を示した上で、それぞれ 2 行以内 で説明せよ。
- 問 6 電極Ⅴでの反応を、電子 e^- を含むイオン反応式で記せ。
- 問 7 電極Ⅴから発生した気体は、 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $1.01 \times 10^5\text{ Pa}$ で何 L か、有効数字 2 桁 で記せ。なお、発生する気体は理想気体として振る舞い、水溶液には溶解せず、水蒸気圧は、無視できるものとする。
- 問 8 電解槽 3 では、水溶液の質量が変化した。そのときの質量変化は何 g か、増加には + を、減少には - の符号を付けて 有効数字 2 桁 で記せ。
- 問 9 電解槽 1 の電極Ⅰと電極Ⅱのどちらも白金板から銀板に変えて、この電気分解を行った。このとき、正しいものをすべて選び数字で答えよ。
- ① 電極Ⅰから水素が発生した。
 - ② 電極Ⅱから酸素が発生した。
 - ③ 硝酸銀水溶液の濃度が減少した。
 - ④ 硝酸銀水溶液の濃度が増加した。
 - ⑤ 硝酸銀水溶液の濃度は変化しなかった。
 - ⑥ 電極Ⅰの質量が増加した。
 - ⑦ 電極Ⅱの質量が増加した。

次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

水はわずかに電離して、(1)式のような電離平衡の状態になっている。



H^+ 、 OH^- 、 H_2O のモル濃度 $[\text{mol/L}]$ をそれぞれ $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{OH}^-]$ 、 $[\text{H}_2\text{O}]$ とすると、水の電離定数 K は(2)式で表すことができる。

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (2)$$

ここで、 $[\text{H}_2\text{O}]$ は $[\text{H}^+]$ や $[\text{OH}^-]$ に比べて非常に大きいため、一定とみなしてよい。そのため、 $K[\text{H}_2\text{O}]$ を K_w とおくと、(3)式が成り立ち、 $[\text{H}^+]$ と $[\text{OH}^-]$ の積は一定の値となる。

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w \quad (3)$$

この K_w を水のイオン積という。水の電離反応は吸熱反応であるため、 K_w は温度によって変化する。また、純水以外の中性の水溶液や、酸性や塩基性の水溶液でも、(3)式は成り立ち、 K_w は温度が変わらなければ常に一定に保たれる。

塩酸中の全ての H^+ は、水の電離によって生じる H^+ と HCl の電離によって生じる H^+ の総和で表すことができる。しかし、塩酸中での水の電離度は、純水中での水の電離度よりも小さいため、塩酸の濃度がある程度大きければ、水の電離によって生じる H^+ を無視して、塩酸中の全ての H^+ のモル濃度 $[\text{H}^+]_{\text{全}}$ を求めることができる。

問1 ある温度において、 $K_w = 1.44 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ であった。この温度における純水中の $[\text{H}^+]$ は何 mol/L か、有効数字2桁で答えよ。

問2 温度を上げると、 K_w はどのように変化するか。理由を含めて2行以内で説明せよ。

- 問 3 25.0 °Cにおける純水中の $[\text{H}_2\text{O}]$ は何 mol/L か、有効数字 2 桁で答えよ。ただし、25.0 °Cにおける純水の密度は 1.00 g/cm^3 とする。
- 問 4 25.0 °Cにおける純水中での水の電離度 α_1 はいくらか、有効数字 2 桁で答えよ。ただし、25.0 °Cにおいて $K_w = 1.00 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ とする。
- 問 5 以下の文章は、モル濃度が x [mol/L] の塩酸 A 中の、水の電離度 α_2 の計算方法を説明したものである。(ア)～(ウ)には $x, \alpha_2, [\text{H}_2\text{O}]$ を用いた文字式を、(エ)には $x, [\text{H}_2\text{O}], K_w$ を用いた文字式をそれぞれ入れて文章を完成させよ。

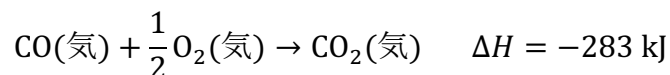
『塩酸 A 中の $[\text{H}^+]_{\text{全}}$ は (ア) [mol/L] であり、塩酸 A 中の全ての OH^- のモル濃度 $[\text{OH}^-]_{\text{全}}$ は (イ) [mol/L] である。HCl の電離によって生じる H^+ が非常に多く、 $\alpha_2[\text{H}_2\text{O}] \ll x$ であるとき、塩酸 A 中の $[\text{H}^+]_{\text{全}}$ は、(ウ) [mol/L] と近似することができる。これらの値と(3)式を用いると、 $\alpha_2 =$ (エ) となる。』

- 問 6 以下の文章は、モル濃度が y [mol/L] の非常に希薄な塩酸 B 中の $[\text{H}^+]_{\text{全}}$ の計算方法を説明したものである。(オ)、(カ)には y, z を用いた文字式を、(キ)、(ク)には y, K_w を用いた文字式をそれぞれ入れて文章を完成させよ。

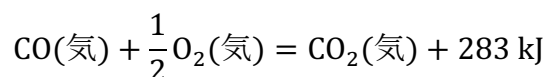
『水の電離で生じる H^+ と OH^- のモル濃度を z [mol/L] とすると、塩酸 B 中の $[\text{H}^+]_{\text{全}}$ は (オ) [mol/L]、塩酸 B 中の $[\text{OH}^-]_{\text{全}}$ は (カ) [mol/L] である。これらの値と(3)式を用いると、 $z =$ (キ) となる。 $4K_w \gg y^2$ であるとき、塩酸 B 中の $[\text{H}^+]_{\text{全}}$ は (ク) [mol/L] と近似できる。』

次の文章を読み，以下の問いに答えよ。

一酸化炭素と酸素が反応し，二酸化炭素が生成する反応式は，反応エンタルピー ΔH を用いて，次式のように書くことができる。



また，反応熱を加えた化学反応式を熱化学方程式といい，次式のように書くこともできる。



反応熱を Q とすると，反応エンタルピー ΔH と反応熱 Q との間には次式の関係がある。

$$\Delta H = -Q$$

表 1 および表 2 にさまざまな物質の生成エンタルピーおよび燃焼エンタルピーを示す。

表 1 物質の生成エンタルピー (25 °C)

	炭酸カルシウム(固)	酸化カルシウム(固)	水(気)	メタン(気)
ΔH [kJ/mol]	-1210	-634	-242	-75.0

表 2 物質の燃焼エンタルピー (25 °C)

	炭素(黒鉛)
ΔH [kJ/mol]	-394

セメントはコンクリートの原料として用いられ、重要な建設資材であるが、製造時に二酸化炭素を生じることから、カーボンニュートラル社会を実現するために技術検討がなされている。セメントは酸化カルシウムと二酸化ケイ素とを混合させることで製造され、(i)酸化カルシウムは炭酸カルシウムを高温中において熱分解させることで二酸化炭素とともに生成される。

技術検討の例として、セメントの代替材料である γ -C2S がある。 γ -C2S は2つの酸化カルシウムと1つの二酸化ケイ素が結合したカルシウム化合物“ $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ” (ケイ酸二石灰)であり、 γ -C2S を用いて製造したコンクリートを二酸化炭素と反応させると、一般的なコンクリートと同等以上の強度を発揮することが可能である。(ii) γ -C2S は炭酸カルシウムと二酸化ケイ素とを反応させることで二酸化炭素とともに生成される。ただし、一般的なセメントよりも、 γ -C2S を用いてコンクリートを製造するほうが二酸化炭素の排出量を削減することができる。また、炭酸カルシウムの代わりに(iii)水酸化カルシウムを二酸化ケイ素と反応させ γ -C2S を生成させた場合、コンクリート製造時の二酸化炭素の排出量をさらに削減することができる。

一方、上記の方法によってコンクリートを生成させても、原料およびエネルギー由来の二酸化炭素が生じるため、触媒を用いて(iv)二酸化炭素と水素とを反応させることで水と燃料であるメタンを製造するメタネーション技術の実証が進んでいる。なお、実験室においてメタンは酢酸ナトリウムに水酸化ナトリウムを加えて加熱することで得られ、メタンが水に溶けにくいことから、(v)水上置換により捕集される。

問1 カルシウムおよびカルシウム化合物に関する記述として正しいものをすべて選び、記号で答えよ。

- (ア) カルシウムと水を反応させることで生じる水溶液にフェノールフタレイン溶液を加えたとき、呈色する。
- (イ) 酸化カルシウムは乾燥剤としては使われない。
- (ウ) 塩化カルシウムは融雪剤として使われる。
- (エ) 炭酸カルシウムに塩酸を加えたとき、塩素が発生する。

問2 下線部(i)の反応において、25 °Cで炭酸カルシウム 1 mol 当たりの反応エンタルピー ΔH [kJ/mol] を表1および表2のデータを用いて有効数字2桁で求めよ。

問3 問2の解答をもとに、下線部(i)の反応は、発熱反応か、吸熱反応かを記せ。また、その理由を20字以内で記せ。

- 問 4 下線部(ii)の反応の化学反応式を記せ。ただし、この反応において、 γ -C₂S 以外にカルシウムおよびケイ素を含む化合物は生成しないものとする。
- 問 5 下線部(iii)の反応の化学反応式を記せ。ただし、この反応において、 γ -C₂S 以外にカルシウムおよびケイ素を含む化合物は生成しないものとする。
- 問 6 γ -C₂S を 1000 kg 製造する際、炭酸カルシウムの代わりに水酸化カルシウムを用いると、二酸化炭素の排出量を何 kg 削減できるか、有効数字 2 桁で求めよ。ただし、下線部(ii)または(iii)の反応のみが進行するものとする。
- 問 7 下線部(iv)の反応において、25 °C で 1 mol のメタンを生成させるときの反応エンタルピー ΔH [kJ/mol] を表 1 および表 2 のデータを用いて有効数字 3 桁で求めよ。
- 問 8 下線部(v)に関して、水に溶けないある気体 0.530 g を水上置換で捕集したところ、27.0 °C、 1.04×10^5 Pa で、気体の体積は 300 mL であった。この気体の分子量を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、気体を理想気体とし、27.0 °Cにおける水の蒸気圧を 4.00×10^3 Pa とする。

次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

有機化合物には、同じ分子式で表されるさまざまな異性体が存在する。たとえば、一般式 C_nH_{2n+2} で表される飽和炭化水素のアルカンには、 n が 4 以上で (i)炭素原子のつながり方の違いによる構造異性体が存在する。また、アルカンの水素原子が他の原子や官能基に置換されることで、さらに多数の構造異性体が生成する。

一般式 C_nH_{2n} で表されるアルケンには、 n が 4 以上で (ii)シス-トランス (幾何) 異性体が存在する。このアルケンに対して臭素を作用させると (ア) 反応が進行し、臭素の赤褐色が消失することから、アルカンと区別することができる。

一般式 C_nH_{2n-2} で表されるアルキンでは、(ア) 反応によって高分子化合物の原料となる単量体が得られる。しかし、触媒存在下でアセチレンと水を反応して得られる (イ) は不安定であり、(ウ) に異性化することから、(イ) を単量体として用いることはできない。そこで、(iii)アセチレンと酢酸を反応して得られる単量体を重合し、得られた重合体を水酸化ナトリウムで加水分解することで、(イ) の重合体にあたる高分子化合物を得ることができる。

一般式 $C_nH_{2n+2}O$ で表される有機化合物には、アルケンに対する水の (ア) 反応などで合成される (エ) と、その構造異性体である (オ) が存在し、同じ分子式の場合、一般に (エ) の方が (オ) よりも沸点が高くなる。これらの構造異性体については、さまざまな分析手法を用いることで、構造を決定することができる。

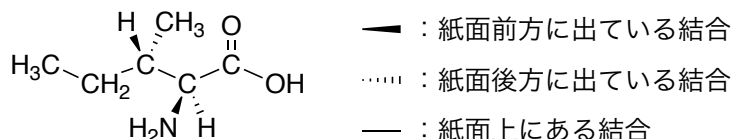
問 1 (ア) ～ (オ) に最も適切な語句を記し、文章を完成させよ。

問 2 下線部(i)について、分子式が C_5H_{12} および $C_5H_{11}Cl$ で示される有機化合物の構造異性体の数をそれぞれ答えよ。ただし、立体異性体は区別しないものとする。

問 3 下線部(ii)について、分子式が C_4H_8 で示されるアルケンのシス異性体 **A** およびトランス異性体 **B** の構造式を、シスとトランスの違いが分かるように 記せ。

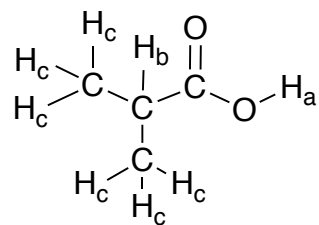
- 問 4 問 3 の異性体 **A**, **B** の混合物に臭素を反応させると、鏡像異性体の関係にある立体異性体 **C**, **D** と、それらとは異なる立体異性体 **E** の 3 種類の立体異性体が生じた。立体異性体 **E** の構造式を、記入例にならって、立体構造がわかるように、水素原子と臭素原子を解答欄の炭素鎖に書き加えて完成させよ。

立体構造の記入例



- 問 5 下線部(iii)について、アセチレンと酢酸を反応して得られる単量体を重合して重合体 **F** を得た。重合体 **F** 4.30 g を完全に加水分解するためには、水酸化ナトリウムは少なくとも何 g 必要か、有効数字 2 桁で答えよ。ただし、重合体 **F** の平均分子量は十分に大きいものとし、末端の官能基の影響は無視できるものとする。
- 問 6 分子式が $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ で示される有機化合物の構造異性体のうち、塩基性条件下でヨウ素を反応させると特異臭をもつ黄色沈殿を生じる化合物の構造式を記せ。ただし、立体異性体は区別しなくてよい。

- 問 7 核磁気共鳴分光法を用いると、有機化合物の中で異なる環境にある水素原子の種類と、それらの水素原子の数の比を推定できる。右に示す有機化合物の場合、3 種類の異なる環境にある水素原子 (H_a , H_b , H_c) の信号が観測され、それらの水素原子の数が $\text{H}_a : \text{H}_b : \text{H}_c = 1 : 1 : 6$ の比で存在する。



分子式が $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ で示されるある有機化合物を核磁気共鳴分光法によって測定した。このとき、2 種類の異なる環境にある水素原子の信号が観測され、それらの水素原子の数が 2 : 3 の比で存在した。この有機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。

化石燃料から得られる芳香族化合物には、 C_7H_8 で表される化合物 **A** がある。また、分子式 C_8H_{10} で表される 3 種類の芳香族化合物である **B, C, D** がある。これらは、さまざまな工業材料の原料になる。

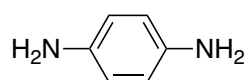
(i)化合物 **A** は、適切な触媒を用いて空気中で強く酸化すると、芳香族化合物 **E** となる。また、化合物 **A** を穏やかな条件で酸化すると、化合物 **F** となる。(ii)得られた化合物 **F** をアンモニア性硝酸銀水溶液に加えて温めたところ、反応容器の壁面に物質が付着した。

一方、化合物 **B, C, D** は、塩基性水溶液中で過マンガン酸カリウムと反応させた後、酸性にすると、それぞれ化合物 **G, H, I** となる。化合物 **G, H, I** は互いに異性体の関係である。

化合物 **G** は、強く加熱すると容易に脱水し化合物 **J** となるが、化合物 **H, I** は強く加熱してもそのような反応は起きない。また、化合物 **H** はパラ置換体であった。

(iii)化合物 **H** を *p*-フェニレンジアミン（下記構造式）と反応させると、直線状の高分子化合物 **X** が得られる。高分子化合物 **X** は他の合成繊維と比較して難燃性や耐熱性に優れており、引っ張り強度などの物理的な特性も優れているため、消防士の服や防弾チョッキなどの材料になっている。

p-フェニレンジアミンの構造式



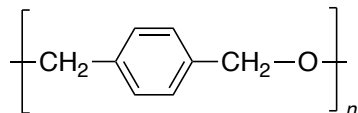
問 1 下線部(i)の反応式を記せ。

問 2 下線部(ii)の反応の名称を答えよ。また、化合物 **F** の構造式を答えよ。

問 3 化合物 **I** および **J** の構造式を記せ。

- 問 4 下線部(iii)で得られた高分子化合物 **X** の名称を記せ。また、その構造式を、下記の例に従って記せ。

構造式の記入例



- 問 5 高分子化合物 **X** について、その平均分子量が 1.19×10^4 であった。この高分子化合物 **X** に含まれるベンゼン環の平均個数を有効数字 2 桁で答えよ。
- 問 6 化合物 **H** 20.0 g と 1,4-ブタンジオール ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) を過不足なく重合させて、高分子化合物 **Y** を合成した。生成した高分子化合物 **Y** の重合度 n を測定したところ 250 であった。このとき、高分子化合物 **Y** の平均分子量を答えよ。また、高分子化合物 **Y** の重合過程で生成する水は何 g か。それぞれ有効数字 2 桁で答えよ。ただし、高分子化合物 **Y** の両末端の反応せずに残った置換基については考えなくて良い。