

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, Si = 28.0,
Cl = 35.5, K = 39.0, Ca = 40.0

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

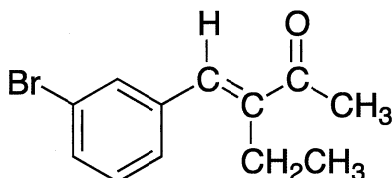
アボガドロ定数： $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$

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

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

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

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。

物質を構成する基本的な粒子を原子という。原子の直径は約(ア)メートルで、原子の種類によって大きさが異なる。また、原子1個の質量は約(イ)グラムで、ある原子1 molの質量は、その原子の原子量に質量の単位であるグラムを付けた値に等しい。

原子の中心には原子核があり、原子核には正の電荷をもつ陽子と電荷をもたない中性子が含まれている。原子核の周囲には負の電荷をもつ電子が取り巻いている。陽子1個の質量と中性子1個の質量は、ほぼ等しい。一方、電子1個の質量は、陽子1個や中性子1個の質量の約(ウ)倍である。

原子の種類を元素といい、多くの元素には(i)数種類の同位体が存在する。同位体の中には原子核が不安定で、放射線とよばれる粒子や電磁波を放出して別の原子核に変わるものがある。このように放射線を出すことにより他の安定な原子核に変化する現象を壊変という。また、放射線を出す同位体を放射性同位体という。放射性同位体が出す(ii)放射線は、構成粒子や性質の違いからいくつかの種類に分類される。(iii)放射性同位体が壊変してもとの量の半分の量になるのに要する時間を半減期という。

水素 H_2 や窒素 N_2 のように1種類の元素からできている純物質を単体という。同じ元素からなる単体で性質が異なるものどうしを互いに(iv)同素体であるという。ダイヤモンド、(v)黒鉛、フラーレンは、いずれも炭素Cの単体で互いに同素体である。

問1 (ア)～(ウ)にあてはまる最も適切な数値を下記の(あ)～(し)から選び、記号で答えよ。

(あ) 10^{-28} (い) 10^{-23} (う) 10^{-18} (え) 10^{-14} (お) 10^{-10} (か) 10^{-6}

(き) $\frac{1}{1840}$ (く) $\frac{1}{436}$ (け) $\frac{1}{4.18}$ (こ) 4.18 (さ) 436 (し) 1840

問2 下線部(i)について、酸素原子には ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O の3種類の同位体が存在する。これらの原子で互いに異なるものは何か。下記の(あ)～(お)から適切なものをすべて選び、記号で答えよ。

- (あ) 電子の数 (い) 陽子の数 (う) 原子番号 (え) 質量数
(お) 中性子の数

問3 下線部(ii)について、放射線の実体が ^4_2He の原子核の流れである放射線は何か。その名称を記せ。

問4 下線部(iii)について、 ^{14}C の半減期は 5730 年である。 $9.6 \times 10^{-12} \text{ g}$ の ^{14}C が一部壊変して、 $1.2 \times 10^{-12} \text{ g}$ になるのは何年後か。整数で答えよ。

問5 下線部(iv)について、炭素 C 以外にも同素体が存在する元素がある。そのような元素の例を一つあげて、元素記号とその元素の同素体の物質名を二つ記せ。

問6 下線部(v)について、黒鉛の単位格子の体積は $3.5 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$ である。また、黒鉛の密度は 2.3 g/cm^3 である。黒鉛の単位格子に含まれる炭素原子の数はいくつか。計算の過程も記し、小数第1位を四捨五入して整数で答えよ。

次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

17 族の元素はハロゲンとよばれ、(i)価電子 7 個をもつ電子配置をとる。ハロゲン元素の単体はいずれも二原子分子からなる。ハロゲン化水素の水溶液のうち、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素は強酸であるが、フッ化水素は弱酸なので、その（ア）度は小さい。(ii)フッ化水素の水溶液（フッ化水素酸）はガラスの主成分である二酸化ケイ素と反応するため、ガラスの加工や岩石の分析研究などに用いられている。

ヨウ素は常温では黒紫色の結晶で、特有の臭気を持つ。不純物を含むヨウ素をゆっくり加熱すると、ヨウ素が（イ）し、気体となる。この気体を冷却すると純粋なヨウ素の結晶が得られる。ヨウ素は水には溶けにくい、（ウ）水溶液にはよく溶けて褐色の水溶液になる。

(iii)塩素は、酸化マンガン (IV) を入れたフラスコに濃塩酸を加え、加熱すると得られる（図 1）。フラスコ内より発生した気体は容器 X を通り、(iv)二つの洗気びん Y と Z を順に通った後に、塩素のみが下方置換によって捕集される。一方、工業的には、陽極側と陰極側とを（エ）膜で仕切り、(v)塩化ナトリウム水溶液を電気分解することで得られる。

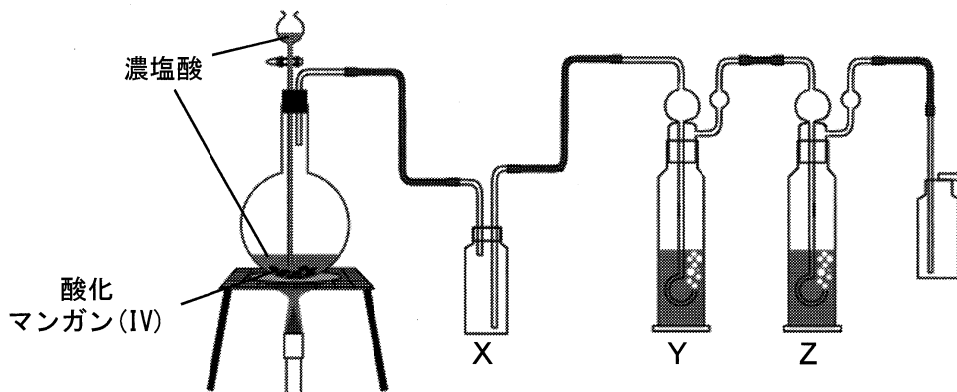


図 1

問 1 （ア）～（エ）にあてはまる適切な語句を記せ。

問 2 下線部(i)について、1 価の陰イオンになると Kr と同じ電子配置をもつ原子を元素記号で記せ。

- 問3 下線部(ii)について、この反応を化学反応式で記せ。
- 問4 ある濃度のフッ化水素酸 100 mL に、二酸化ケイ素のみからなるガラス 5.00 g を浸して反応させたところ、反応後のガラスの質量は 3.50 g に減少した。このとき、用いたフッ化水素酸のモル濃度 [mol/L] を求め、有効数字2桁で答えよ。ただし、フッ化水素酸中のフッ化水素はすべてガラスと反応したものとする。
- 問5 下線部(iii)について、この反応を化学反応式で記せ。
- 問6 図1の容器 X にはどのような役割があるか。1行で説明せよ。
- 問7 下線部(iv)について、洗気びん Y と Z に入れる液体の名称を答えよ。また、それらを用いる理由をそれぞれ1行で説明せよ。
- 問8 下線部(v)について、陽極と陰極で起こる反応を電子 e^- を含むイオン反応式で記せ。

3

硝酸カリウム、硫酸銅(II)、塩化カリウムの水への溶解度曲線を図1に示す。
 図1を参照して、以下の問いに答えよ。ただし、硫酸銅(II)の式量は160とする。

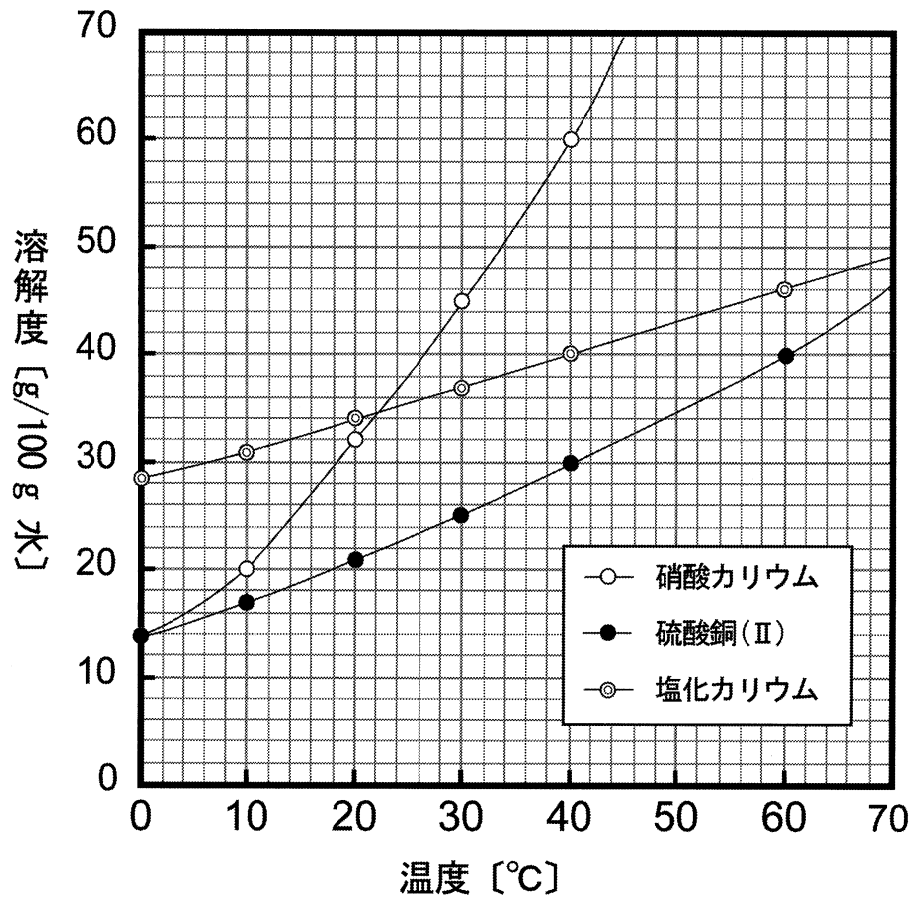


図1

- 問1 60°Cで26.0gの硝酸カリウムを水100gに溶解させた。この溶液を冷却すると何°Cで飽和溶液になるか。有効数字2桁で答えよ。
- 問2 20°Cで硝酸カリウムの飽和水溶液を調製した。この硝酸カリウム飽和水溶液の質量モル濃度 [mol/kg] を求め、有効数字2桁で答えよ。

- 問3 40 °Cの飽和硝酸カリウム水溶液 200 g を 10 °Cまで冷却したとき、硝酸カリウムの析出量 [g] を求め、有効数字2桁で答えよ。また、考え方と計算過程を簡潔に記せ。
- 問4 0.500 mol の硝酸カリウム、硫酸銅(II)、塩化カリウムのうち、40 °Cの水 100 g に完全に溶解するものはどれか。すべて選び、化学式で答えよ。
- 問5 70 °Cにおいて、70.0 g の硫酸銅(II)を含む水溶液が 250 g ある。この溶液を 70 °Cから 30 °Cに冷却したところ、硫酸銅(II)五水和物が析出した。析出した硫酸銅(II)五水和物の質量 [g] を求め、有効数字2桁で答えよ。
- 問6 塩化カリウム 25.0 g と硝酸カリウム 5.00 g の混合物に水 100 g を加え、溶解させた。この水溶液を 6 °Cに保ったまま、10.0 g の塩化カリウムを析出させるには、水を何 g 蒸発させるとよいか、有効数字2桁で答えよ。また、このとき硝酸カリウムは析出するかどうか、解答欄の適切な方を丸で囲んで示せ。ただし、塩化カリウムと硝酸カリウムの水への溶解は互いに影響しないものとする。

次の文章を読み、以下の問いに答えよ。ただし、気体定数を R [Pa・L/(K・mol)] とし、気体はすべて理想気体としてふるまうものとする。

無色の気体である四酸化二窒素 N_2O_4 が分解して、赤褐色の気体である二酸化窒素 NO_2 が生成する反応は可逆反応であり、式(1)で表される。

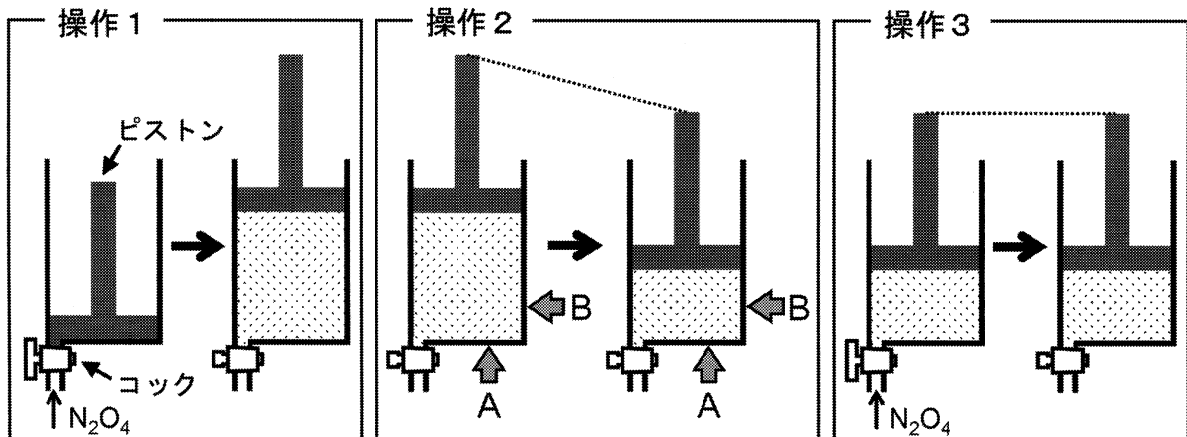


なめらかに動くピストンによって容積を変えることができ、なおかつ、内部の気体の色を外部から観測できる容器がある。この容器を用いて、圧力 P [Pa] の実験室において、容器内の気体の温度を常に T [K] に保ったまま、以下の操作 1～3 を行った。

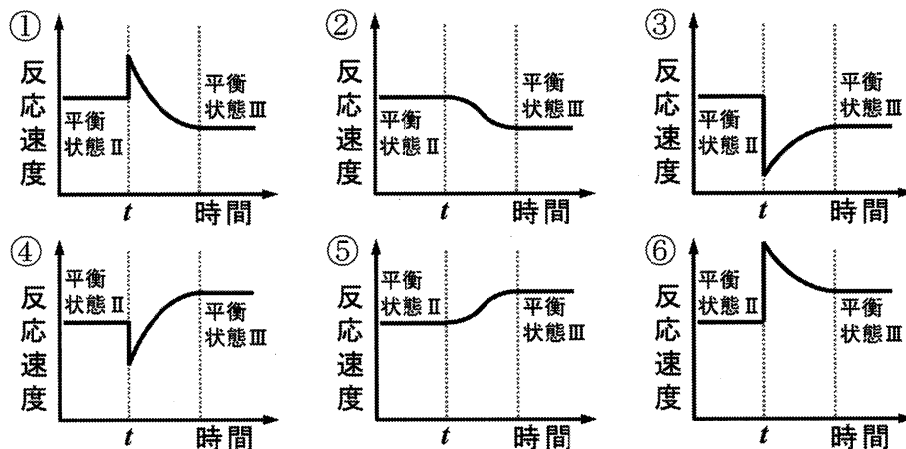
操作 1 : 圧力 P [Pa] かつ温度 T [K] で体積 V_0 [L] の N_2O_4 を容器内に加えてコックを閉め、ピストンを固定せずに放置した。その後、平衡状態 I に達するまで待ってから、気体の体積を測定すると V_1 [L] であった。

操作 2 : 操作 1 の後、A 方向 (下) もしくは B 方向 (横) から気体の色を観測しながら、ピストンを押して容器内の気体を圧縮し、ピストンを固定した。(i) ピストンを押した直後は平衡が移動しておらず、色の濃さに変化は見られなかったが、しばらくすると、色の濃さに変化が見られた。その後、平衡状態 II に達するまで待った。

操作 3 : 操作 2 の後、時間 t においてピストンを固定したまま N_2O_4 を加えてコックを閉めた。その後、平衡状態 III に達するまで待った。



- 問1 操作1で容器に入れた N_2O_4 の物質は何 mol か、 P , V_0 , R , T を用いて表せ。
- 問2 平衡状態 I において、 N_2O_4 が分解した割合を α とするとき、 α を V_0 , V_1 を用いて表せ。
- 問3 平衡状態 I において、 N_2O_4 の分圧は何 Pa か、 α , P を用いて表せ。
- 問4 平衡状態 I における式(1)の反応の圧平衡定数 K_p を、 α , P を用いて 単位とともに 表せ。
- 問5 操作2において、気体の色を観測したのは A 方向と B 方向のどちらであったか、記号で答えよ。また、下線部(i)について、このとき気体を圧縮し気体の濃度が増加したにもかかわらず、気体の色の濃さに変化が見られなかったのはなぜか、理由を 2行以内 で記せ。
- 問6 操作3において、 NO_2 生成反応および N_2O_4 生成反応の反応速度は、時間とともにどのように変化するか。最も適切なものを①～⑥からそれぞれ一つずつ選び、数字で答えよ。ただし、これらの反応速度は、反応物の濃度増加に伴い大きくなるものとする。



- 問7 式(1)の平衡が右に移動する操作は次のうちどれか。①～④の中からすべて選び、数字で答えよ。

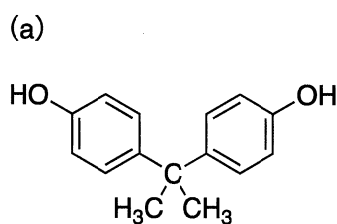
- ① 触媒を加える
- ② 圧平衡定数が大きくなるように温度を変化させる
- ③ 温度・体積一定で、アルゴンを加える
- ④ 温度・圧力一定で、アルゴンを加える

次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

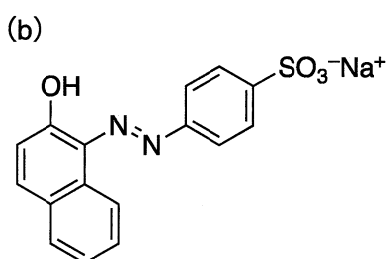
芳香族化合物は、高分子化合物や医薬品などに利用される重要な有機化合物である。たとえばフェノールは、工業的にはベンゼンとプロペンから（ア）法を用いて合成される。(i)フェノールと（ア）法の副生成物であるアセトンは、ポリカーボネートの構成成分であるビスフェノールA（図1(a)）の原料となる。一方、ナトリウムフェノキシドを高温・高圧下で二酸化炭素と反応させた後、希硫酸で処理することによって得られる（イ）を、少量の濃硫酸存在下でメタノールと反応させることで、消炎鎮痛剤である化合物Aが得られる。

アニリンは、（ウ）の還元によって合成され、色素や染料の原料となる。たとえば、(ii)アニリンの希塩酸溶液を0～5℃に冷やしながら亜硝酸ナトリウムと反応させて（エ）化した後、ナトリウムフェノキシドの水溶液に加えると、（エ）カップリングにより化合物Bが得られる。(iii)化合物Bの合成と同様の（エ）化およびカップリングを行うことで、オレンジII（図1(b)）が得られる。

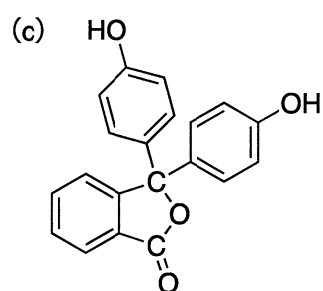
安息香酸は、トルエンを酸化することによって得られる芳香族カルボン酸であり、防腐剤などに用いられる。また、*p*-キシレンから同様の酸化反応で得られる化合物Cは、（オ）と縮合重合することで、ペットボトルや繊維の原料として用いられるポリエチレンテレフタレートとなる。一方、*o*-キシレンから同様の酸化反応を行った後に加熱して脱水することで得られる(iv)無水フタル酸を、適切な条件でフェノールと加熱することで、pH指示薬として用いられるフェノールフタレイン（図1(c)）が得られる。



ビスフェノールA



オレンジII



フェノールフタレイン

図1 化合物の構造式

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 化合物A、BおよびCの構造式を記せ。

問3 フェノールおよびアニリンの検出方法を記した文章として、最も適切なものを下記の①～⑤からそれぞれ一つずつ選び、数字で答えよ。

- ① アンモニア性硝酸銀水溶液を加えて温めると、銀が析出する
- ② さらし粉の水溶液を加えると、赤紫色に呈色する
- ③ フェーリング液を加えて温めると、赤色沈殿が生じる
- ④ 塩基性の条件下でヨウ素を反応させると、特異臭をもつ黄色沈殿が生じる
- ⑤ 塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えると、紫色に呈色する

問4 下線部(i)について、アセトン1分子とフェノールから図1(a)に示すビスフェノール A (分子式 $C_{15}H_{16}O_2$) を1分子得るためには、フェノールは何分子必要か、整数で答えよ。なお、ビスフェノール A を1分子得る際には、水1分子があわせて得られるものとする。

問5 下線部(ii)の反応の反応式を答えよ。また、下線部(ii)の反応後に反応液の温度が $5^\circ C$ 以上になると、得られた生成物がどのような反応を起こすか、反応式で答えよ。

問6 下線部(iii)について、図1(b)に示すオレンジⅡは、化合物 **B** の合成と同様の反応で、芳香族アミン **D** と化合物 **E** から合成される。このとき、**D**、**E** の構造式をそれぞれ示せ。ただし、**D**、**E** はいずれもナトリウム塩である。

問7 下線部(iv)について、無水フタル酸 (分子式 $C_8H_4O_3$) 1.48 g とフェノール 1.88 g を反応物として用いたところ、図1(c)に示されるフェノールフタレイン (分子式 $C_{20}H_{14}O_4$) 1.59 g が目的物として得られた。このとき、フェノールフタレインの収率 [%] を有効数字2桁で答えよ。なお、収率は、反応が完全に進行した場合に得られる目的物の質量に対する、実際に得られた目的物の質量の割合で、次の式で計算される。

$$\text{収率} [\%] = \frac{\text{実際に得られた目的物の質量} [g]}{\text{反応が完全に進行した場合に得られる目的物の質量} [g]} \times 100$$

また、この反応では、フェノールフタレインを1分子得る際に、水1分子があわせて得られるものとする。

次の文章を読み，以下の問いに答えよ。

天然ゴムの主成分はポリイソプレンと呼ばれる高分子化合物であり，(i)乾留するとおもにイソプレンが得られる。(ii)天然ゴムのポリイソプレンはイソプレン単位の二重結合がすべてシス形の立体構造をとるため，ゴムに力が加わっていないときは高分子の主鎖が柔軟に折れ曲がった形になる。ゴムに力を加えて引き伸ばすと分子全体が折れ曲がった形から伸びた形になるが，力を加えるのをやめると，分子の熱運動によってもとの形に戻る。このような性質は弾性と呼ばれ，(iii)分子の熱運動が激しくなるとゴムの弾性は大きくなる。しかし，天然ゴムは弾性が小さく，(iv)空気中で酸化されて徐々に弾性が失われる欠点がある。そこで，(v)天然ゴムに硫黄を加えて加熱するとゴム分子の構造が変化して，弾性や耐久性が大きくなる。この操作は加硫と呼ばれ，少量の硫黄を加えて加熱すると弾性ゴムが得られる。一方，(vi)硫黄の添加量を増やして加熱された天然ゴムはプラスチックのように硬いゴムになる。このように，天然ゴムに加える硫黄の量を変えて加硫することで，異なる性質のゴムをつくることができる。

問1 下線部(i)について，乾留の操作を正しく説明した文章を下記の (あ) ～ (お) から一つ選び，記号で答えよ。

- (あ) 反応性の高い物質を加えて加熱することで変質させる操作
- (い) 高温の空气中で加熱し，酸化によって成分を分解する操作
- (う) 空気を遮断して加熱し，分解した揮発成分などを単離する操作
- (え) 圧力を下げて加熱し，沸点の違いを利用して目的の成分を単離する操作
- (お) 常温常圧で化学的性質を変化させ，異なる物質に変質させる操作

問2 図1にイソプレンの構造式を示す。下線部(ii)の構造がわかるように，ポリイソプレンの構造式を例にならって記せ。ただし，平均重合度を n とする。

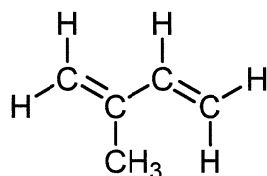
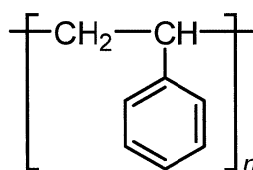


図1 イソプレンの構造式



構造式の例

問3 下線部(iii)について、図2に示した輪ゴムをドライヤーで温めたとき、輪ゴムで吊り下げられた重りの位置として最も適切なものを(a)～(c)から選択し、記号で答えよ。また、その理由について「分子の形」の語句を用いて2行以内で記述せよ。

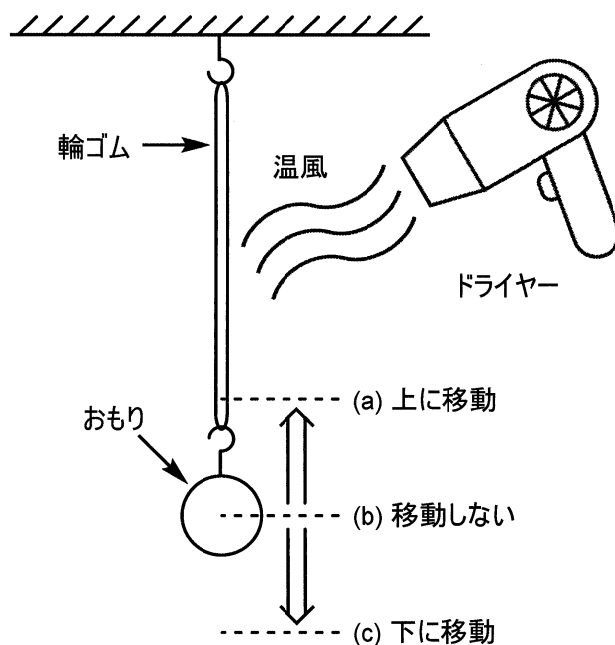


図2 輪ゴムで吊り下げられたおもり

問4 下線部(iv)について、ポリイソプレンの二重結合をすべてオゾン分解したとき、1分子内に2つのカルボニル基をもつ低分子化合物が生成した。この低分子化合物の構造式を記せ。ただし、高分子末端の構造は考慮しないものとする。なお、オゾン分解ではアルケンにオゾンを作用させ亜鉛で処理すると、ケトンあるいはアルデヒドが得られる。例えば図3のように、2-メチル-2-ブテンのオゾン分解によってアセトンとアセトアルデヒドが生成する。

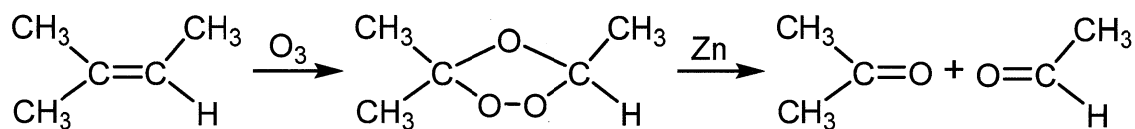


図3 2-メチル-2-ブテンのオゾン分解

- 問5 下線部(v)について、天然ゴムはどのような分子構造に変化するか。2行以内で記述せよ。
- 問6 下線部(vi)について、ある質量の天然ゴム **A** の乾留によって得られたイソプレン (C_5H_8) の体積は、 $57.0^\circ C$ 、 $1.245 \times 10^5 Pa$ で $66.0 L$ であった。一方、同じ質量の天然ゴム **A** に対して、その質量の 40% に当たる硫黄を加えて加熱したとき、黒色の硬いゴムが得られた。このとき加えた硫黄の質量は何 g か。有効数字2桁で求めよ。ただし、天然ゴム **A** はすべてポリイソプレンからなり、その乾留によってすべてイソプレンに分解するものとする。また、硫黄はすべて反応し、イソプレンは理想気体としてふるまうものとする。