

2021年度

# 理 科

R B

## 【 化 学 】

3月12日(金)  
【後期日程】

理 学 部 (化学科, 生物科学科, 創造理学コース)  
工 学 部 (電子物質科学科, 化学バイオ工学科,  
数理システム工学科)

農 学 部

9 : 40 ~ 11 : 00

### 注 意 事 項

#### 試験開始前

- 1 監督者の指示があるまで、問題冊子、解答用紙に手を触れてはいけません。
- 2 監督者の指示に従い、出願時に選択した科目の問題冊子、解答用紙であるかどうかを確かめ、全部の解答用紙（8枚）に受験番号を記入しなさい。
- 3 出願時に選択した科目と解答した科目が異なる場合は採点されません。

#### 試験開始後

- 4 この問題冊子は、9ページあります。はじめに、問題冊子、解答用紙を確かめ、枚数の不足や、印刷の不鮮明なもの、ページの落丁・乱丁があった場合は、手をあげて監督者に申し出なさい。
- 5 問題は、 ~  の全てを解答しなさい。
- 6 解答はすべて解答用紙に記入しなさい。
- 7 問題は、声を出して読むてはいけません。
- 8 各問ごとの配点は、比率(%)で表示してあります。

#### 試験終了後

- 9 問題冊子は、必ず持ち帰りなさい。

# 問題訂正

科目 理科（化学）

訂正箇所

問題 2

4 ページ 問 5 問題文

(誤) 下線部 (e) に関連して、… 下の(1)および(2)に答えよ。

(正) 下線部 (e) に関連して、… 下の(1)および(2)に答えよ。ただし、逆反応の影響及び酸素の水への溶解は無視してよい。

【注意】 必要ならば，次の数値を用いること。

原子量：H 1.0, C 12.0, N 14.0, O 16.0, Ca 40, Cl 35.5

気体定数： $8.3 \times 10^3 \text{ L}\cdot\text{Pa}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ，アボガドロ定数： $6.0 \times 10^{23}/\text{mol}$

1 次の文章を読み，下の問いに答えよ。(配点 25 %)

二酸化炭素  $\text{CO}_2$  は常温常圧で気体の物質であるが，常圧下で  $-78.5 \text{ }^\circ\text{C}$  以下にすると固体になる。 $\text{CO}_2$  の固体はドライアイスとよばれる。ドライアイスの密度は  $1.6 \text{ g cm}^{-3}$  であり，これは氷より大きい<sup>(a)</sup>が黒鉛より小さい。ドライアイスは比較的安価な冷却剤として，生鮮食品の冷凍保管や輸送などによく用いられる。ドライアイスが物体を冷却できるのは，主として固体から気体に変化するときに熱を吸収することによる。より手軽な冷却剤として氷があるが，氷は融解するときの吸熱によって物体を冷却する。同じ物質で比較すると，ドライアイスのほうが氷よりも吸収する熱量が大きいので冷却能力が高い。これは， $\text{CO}_2$  分子の分子間力が  $\text{H}_2\text{O}$  分子より強いからというわけではない。実際，固体から気体への変化において比較すると， $\text{CO}_2$  より  $\text{H}_2\text{O}$  のほうが単位物質あたりの吸熱量が大きい<sup>(b)</sup>ので， $\text{H}_2\text{O}$  のほうが分子間力が大きい<sup>(c)</sup>ことが分かる。一方，規則的に並んだ分子の配列を崩すには分子どうしの結びつきを一部だけ切断すればよいので，分子の配列を崩すのに必要なエネルギーは，分子を完全に引き離すためのエネルギーに<sup>(d)</sup>比べるとかなり小さい。そのため，同じ物質で比べると，一般に融解熱は蒸発熱や昇華熱に比べてかなり小さい<sup>(e)</sup>。そこで，ドライアイスが分子間力の大小関係を逆転して氷よりも高い冷却能力をもつのは，その冷却が昇華によるものであることが主な理由であると考えられる。

一方，高濃度の二酸化炭素を吸入すると窒息や酸欠の危険性があるため，ドライアイスを使用する際には換気に注意する必要がある。また，気体になるときに体積が 700~800 倍になる<sup>(f)</sup>ので，ガラスびんやペットボトルなどの容器で密閉保存すると，容器が破裂する可能性があり，非常に危険である。

問 1 次の熱化学方程式①~③を参考にして，下の(1)~(4)に答えよ。各反応熱の温度による変化は無視するものとする。



- (1) ドライアイス  $2.20 \text{ cm}^3$  が昇華するとき吸収する熱量 [kJ] を求めよ。ドライアイスの密度には下線部(a)を用い，所定の欄に計算過程を示し，有効数字 2 桁で答えよ。
- (2) 下線部(b)を，式①~③を用いて示せ。
- (3) 下線部(c)について， $\text{H}_2\text{O}$  が  $\text{CO}_2$  に比べて大きな分子間力をもつ理由を簡潔に記せ。
- (4) 下線部(d)で述べられていることから下線部(e)が結論できる理由を，物質の三態(固体・液体・気体)と粒子の運動の様子との関係に着目して記せ。

問 2 固体二酸化炭素の単位格子は立方体で、次の図1左に示すような構造をしている。また、見やすくするために、同じ単位格子においてC原子のみを描いたものを図1右に示す。これらを参考にして、下の(1)および(2)に答えよ。

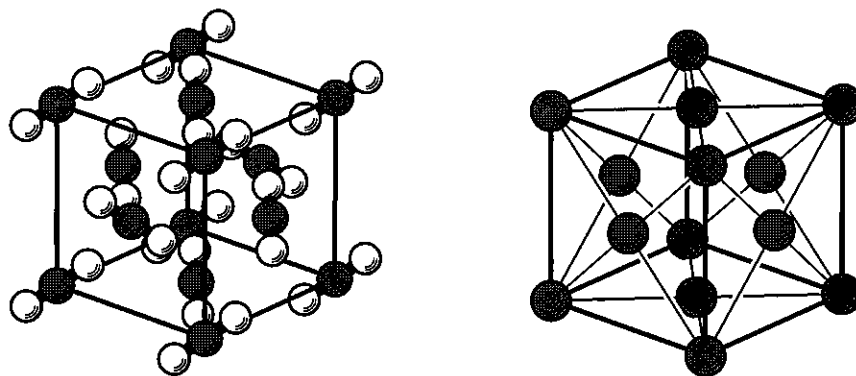


図1 常圧、150 Kにおける固体二酸化炭素の単位格子。右は、C原子のみを示す。太線は単位格子の辺、細線は各面の対角線を示す。

- (1) 下線部(a)にもとづいて、図1の単位格子の一辺の長さ[cm]を求めよ。所定の欄に計算過程を示し、有効数字2桁で答えよ。必要であれば、 $\sqrt{183} = 14$ 、 $\sqrt{92} = 9.6$ 、 $\sqrt[3]{183} = 5.7$ 、 $\sqrt[3]{92} = 4.5$ とせよ。
- (2) 図1の単位格子の中で、隣接する2個の分子の配置関係を拡大したものを次の図2に示す。原子間の距離を見ると、表1に示すように、C-C間やO-O間に比べてO-C間が近くなっている。このような配置が安定になる原因として、 $\text{CO}_2$ 分子のO原子とC原子の間に引力がはたらいっていることが考えられる。この引力が生じる理由を考え、「電気陰性度」という語を用いて説明せよ。

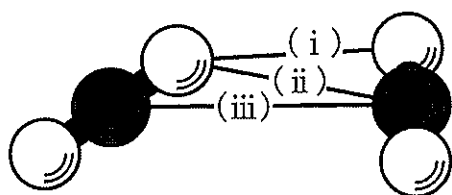


図2 固体二酸化炭素中における隣接する分子の配置

表1 固体二酸化炭素中の隣接する2分子の間の最も短い原子間距離

(i) O-O	$3.18 \times 10^{-8} \text{ cm}$
(ii) O-C	$3.11 \times 10^{-8} \text{ cm}$
(iii) C-C	$3.98 \times 10^{-8} \text{ cm}$

問 3 下線部(f)を、計算によって示せ。ただし、計算を簡単にするため、 $\text{CO}_2$ が気体になった後は250 K、 $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ の条件におかれるものとし、 $\text{CO}_2$ はこの条件では理想気体としてあつかえるとする。固体の密度には下線部(a)を用いよ。

2

次の文章を読み、下の問いに答えよ。(配点 25 %)

酸化還元反応は私たちの身の回りで広く用いられている。鉄の製錬では、溶鉱炉(高炉)中で、赤鉄鉱(主成分  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )や磁鉄鉱(主成分  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )などに含まれる鉄酸化物が、一酸化炭素により<sup>(a)</sup>  $\text{FeO}$  を経て  $\text{Fe}$  へと還元される。鉄の製錬以外にも、金属のさまざまな酸化還元反応が電池や<sup>(b)</sup> めっきなどに利用されている。

非金属元素の単体や化合物の酸化還元反応は殺菌や漂白、食品の酸化防止などに利用されてい<sup>(c)</sup> る。紙や繊維の漂白剤として用いられる二酸化硫黄や過酸化水素は、反応する相手により酸化剤<sup>(d)</sup> にも還元剤にもなる。水溶液として市販されている過酸化水素は、熱や光により分解し水と酸素<sup>(e)</sup> を生成するため、冷暗所で保存する必要がある。

問 1 下線部(a)について、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  および  $\text{FeO}$  中の  $\text{Fe}$  原子の酸化数をそれぞれ答えよ。

問 2 下線部(b)について、それぞれ異なる金属 A~E は、カリウム、銅、亜鉛、銀、スズのいずれかである。これらの金属について、次のような実験結果(ア)~(カ)を得た。この結果をもとに、金属 A~E を特定したうえで、下の(1)~(5)に答えよ。

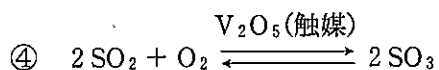
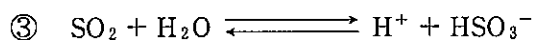
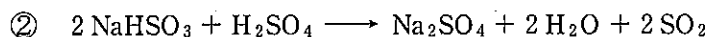
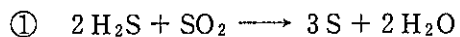
- (ア) A は常温の水と反応して水素を発生したが、他の金属では発生しなかった。
- (イ) B は希塩酸には溶けなかったが、熱濃硫酸には溶解した。
- (ウ) B と C を電極として希硫酸に入れて電池をつくると C が負極となった。
- (エ) D のイオンを含む水溶液に B を入れたところ、D が析出した。
- (オ) D は希塩酸には溶けなかったが、濃硝酸には溶解した。
- (カ) 表面に C をめっきした鉄板と E をめっきした鉄板を比較すると、表面に傷をつけた場合、E をめっきしたほうが鉄の腐食が速くなった。

- (1) (ア)の反応を化学反応式で記せ。
- (2) (イ)の熱濃硫酸との反応を化学反応式で記せ。
- (3) (ウ)の負極で起こる反応を、イオンおよび電子を含む反応式で記せ。
- (4) (エ)の反応を、イオンを含む反応式で記せ。
- (5) (オ)の濃硝酸との反応を化学反応式で記せ。

問 3 下線部(c)について、次の(1)および(2)に答えよ。

- (1) 次の(i)および(ii)の反応を化学反応式で記せ。
  - (i) ヨウ素溶液に硫化水素を通じると、褐色の溶液が白色(または淡黄色)に濁った。
  - (ii) ヨウ化カリウム水溶液にオゾンを通じると、無色の溶液が赤褐色になった。
- (2) 設問(1)に示した二つの反応が起こることから、ヨウ素、硫黄およびオゾンの酸化剤としてのはたらきの強さを推定し、最も強い酸化剤と最も弱い酸化剤の物質名を記せ。

問 4 下線部(d)について、二酸化硫黄が関与する次の反応のうち、酸化還元反応をすべて選び、番号で記せ。



問 5 下線部(e)に関連して、触媒存在下、過酸化水素の分解反応の反応速度を求めるため図 1 に示すような装置を組み立て、次の実験を行った。下の(1)および(2)に答えよ。

【実験】

1.013 × 10<sup>5</sup> Pa において反応温度を 27 °C に保ち、1.0 mol/L の過酸化水素水 5.0 mL へ触媒として粉末状の酸化マンガン(IV)を少量加え、反応開始後に発生した酸素を捕集した。集めた気体の体積を、一定時間ごとに記録した。

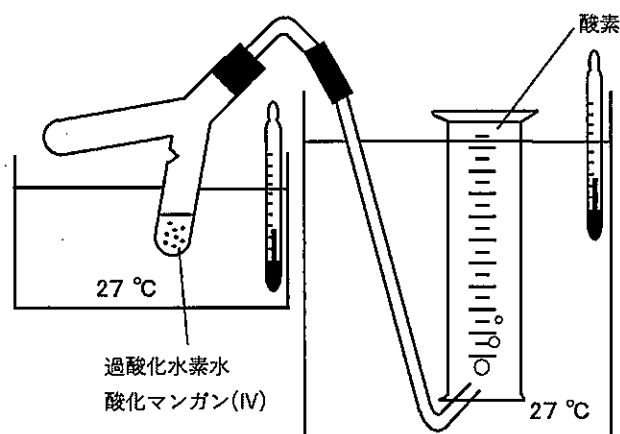


図 1 組み立てた実験装置

- (1) メスシリンダーの目盛りから気体の体積を読み取る際、水槽の水面とメスシリンダー内の水面の高さを一致させる。その理由を簡潔に述べよ。
- (2) 反応時間と発生した酸素の物質量の関係を表すと、図2の点線のグラフが得られた。他の条件を変えずに、次の(あ)~(う)の条件で実験した。それぞれについて得られるグラフとして最も近いものを図中の(a)~(f)の記号で答えよ。また、そのグラフを選んだ理由を、発生する酸素の物質量と反応速度の観点から簡潔に述べよ。ただし、過酸化水素の分解反応の反応速度 $v$ は、反応速度定数を $k$ 、過酸化水素水の濃度を $[H_2O_2]$ として、 $v = k[H_2O_2]$ で表される。
- (あ) 過酸化水素水の体積は変えず、濃度を2倍にした。
- (い) 反応温度を $10^\circ C$ 上げた。
- (う) 粉末状の触媒から同じ質量で塊状(塊)の触媒へ変更した。

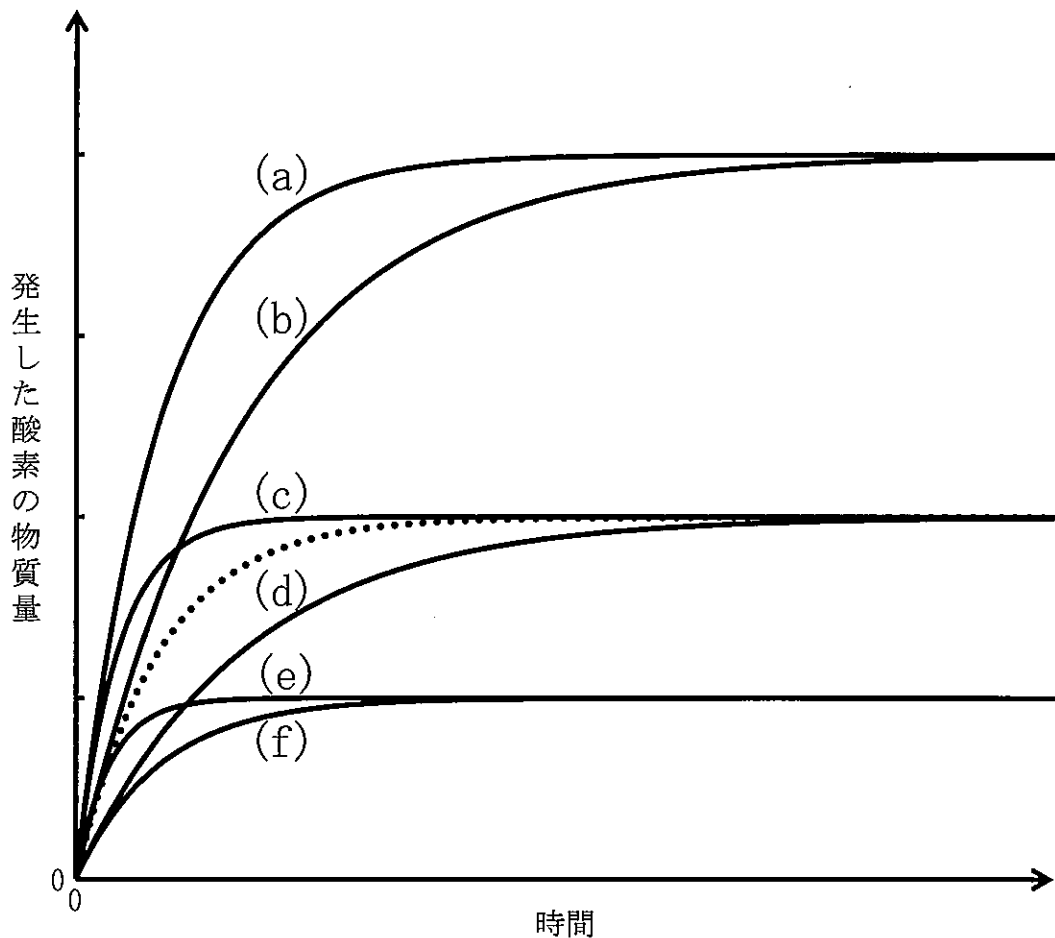


図2 反応時間と発生した酸素の物質量の関係

3 次の文章を読み、下の問いに答えよ。(配点 25 %)

カルシウムとマグネシウムは同じ 2 族元素であるが、その単体や化合物の性質はかなり異なる。例えば、 は炎色反応を示すが、 は示さない。 の水酸化物は水に少し溶けて強い塩基性を示すが、 の水酸化物は水にほとんど溶けず、弱塩基である。

カルシウムの単体は天然には存在せず、地殻中では化合物として存在している。酸化カルシウムにコークス(炭素)を混ぜて強熱しても単体のカルシウムは得られず、炭素との化合物が生じる。カルシウム塩の水溶液を電気分解した場合も、陰極で単体のカルシウムは得られないため、<sup>(a)</sup> 熔融塩電解(融解塩電解)などによって製造される。

カルシウムを含む物質は、私たちの生活に広く利用されている。例えば、塩化カルシウムは融雪剤や凍結防止剤として、<sup>(b)</sup> さらし粉の水溶液は漂白剤や殺菌剤として用いられている。また、酸化カルシウムは吸湿性が<sup>(c)</sup>高く、乾燥剤として用いられることが多い。他の 2 族元素の利用<sup>(d)</sup>として、胃や腸の X 線撮影の造影剤に用いられる硫酸バリウムなどがある。

問 1 文章中の空欄  ~  には Ca または Mg のいずれかが入る。適切なものを元素記号で答えよ。

問 2 下線部(a)の理由を簡潔に記せ。

問 3 下線部(b)について、塩化カルシウムを散布すると路面が凍りにくくなる理由には、塩化カルシウムの水への溶解による発熱以外に、もう一つ理由がある。その理由を簡潔に記せ。

問 4 下線部(c)について、その理由をさらし粉に含まれるイオンとその性質にもとづいて説明せよ。

問 5 下線部(d)について、水とエタノールの混合溶液 1000 g(水の質量パーセント濃度は 1.80 %)に酸化カルシウムを加えて水を完全に除いた。水と反応した酸化カルシウムの質量[g]を求めよ。所定の欄に計算過程を示し、有効数字 2 桁で答えよ。

問 6  $2.0 \times 10^{-2}$  mol/L の塩化バリウム水溶液に固体の硫酸ナトリウムを加えたところ、硫酸バリウムの沈殿が生じた。99.9 % のバリウムイオンが硫酸バリウムとして沈殿したときの水溶液中の硫酸イオンのモル濃度[mol/L]を求めよ。所定の欄に計算過程を示し、有効数字 2 桁で答えよ。なお、硫酸ナトリウムを加えたことによる温度および体積の変化は無視できるものとし、硫酸バリウムの溶解度積  $K_{sp}$  は  $9.2 \times 10^{-11}$  (mol/L)<sup>2</sup> とする。



問 7 カルシウム化合物を用いて、次の実験を行った。下の(1)~(3)に答えよ。

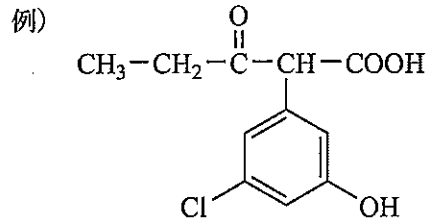
【実験】

炭酸カルシウムと炭化カルシウムを固体状態で一つの容器にとり、この混合物に十分な量の水を加えたところ、気体 A が発生した。この反応が完全に終わったことを確認したのち、発生した気体 A の体積を測定したところ、 $0^{\circ}\text{C}$ 、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  で  $672 \text{ mL}$  であった。続いて、この容器に  $2.00 \text{ mol/L}$  の塩酸を  $100 \text{ mL}$  加えたところ、気体 B が発生し、無色透明の溶液が得られた。このときの水溶液は酸性を示した。この酸性水溶液を完全に中和させるためには、 $1.00 \text{ mol/L}$  の水酸化ナトリウム水溶液  $40.0 \text{ mL}$  が必要であった。

- (1) この実験で、気体 A が生成する反応を化学反応式で記せ。
- (2) この実験で、気体 B が生成する反応を化学反応式で記せ。
- (3) 塩酸とカルシウム化合物との反応は完全に進行したものとして、この実験で生成した気体 B の物質質量[mol]を求めよ。所定の欄に計算過程を示し、有効数字 2 桁で答えよ。なお、気体 A および気体 B の、水への溶解およびカルシウム化合物との反応は無視できるものとし、気体  $1 \text{ mol}$  の占める体積を  $0^{\circ}\text{C}$ 、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  で  $22.4 \text{ L}$  とする。

4

次の文章を読み、下の問いに答えよ。構造式は次の例にならって記せ。(配点 25%)



ベンゼンに濃硫酸と濃硝酸の混合物(混酸)を加えて加温すると、ベンゼンの一置換体(ベンゼンの水素原子 1 個が別の原子または原子団に置き換わった化合物)である化合物 A が生成する。

化合物 A を金属触媒を用いて水素で還元すると化合物 B が得られる。一方、ベンゼンに濃硫酸<sup>(a)</sup>を加えて加熱することによって生成する化合物を水酸化ナトリウム水溶液に入れると、原子団 X<sup>(b)</sup>をもつベンゼンの一置換体 C が得られる。ベンゼンの代わりに化合物 B を用いて同様の反応を行うと、原子団 X と化合物 B の置換基を p(パラ)の位置にあわせもつベンゼンの二置換体 D が生成する。化合物 D を水に溶かし、氷水で冷やしながら亜硝酸ナトリウムを加えた後、塩酸をゆっくりと加えると化合物 E が生成し、さらに水酸化ナトリウム水溶液に溶かした 2-ナフトールを加えると赤橙色の合成染料が得られる。一方、化合物 E の生成後に 2-ナフトール<sup>(c)</sup>を加えることなく加温し、水酸化ナトリウムを加えて水溶液を塩基性にする<sup>(d)</sup>と化合物 F が生成する。化合物 F はフェノールからも合成できる。フェノールはクメンの酸化物であるクメンヒドロペルオキシド<sup>(e)</sup>から合成するのが一般的であるが、化合物 C をアルカリ融解後に弱酸で処理する方法によっても得られる。

ベンゼン環をもつ化合物は、染料のほかに繊維の原料にも利用されている。アミノ基を 2 個もつ化合物とテレフタル酸  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$  を縮重合<sup>(e)</sup>させるとさまざまな合成繊維ができる。テレフタル酸には官能基の位置の違いによる構造異性体が存在し、そのうちのひとつである化合物 G を加熱すると、加熱前よりも分子量が 18.0 だけ小さくなった化合物 H が生成する。

問 1 化合物 A, B, D, F, G, H の構造式を記せ。

問 2 下線部(a)について、化合物 A と化合物 B の混合物を溶質とするジエチルエーテル溶液を分液ろうとに入れ、ある水溶液を加えて振り混ぜると、化合物 B だけが水層に移動した。どのような水溶液を加えたと考えられるか。次の選択肢(ア)~(エ)のうちから最も適切なものを一つ選び、記号で記せ。また、その水溶液を加えて振り混ぜたときに化合物 B が水層に移動する理由を簡潔に記せ。

(ア) 水酸化ナトリウム水溶液

(イ) 炭酸水素ナトリウム水溶液

(ウ) 塩化ナトリウム水溶液

(エ) 希塩酸

問 3 下線部(b)について、合成洗剤の主成分として用いられる化合物は原子団 X をもち、油脂のけん化によって得られるセッケンとは異なる性質を示す。次の(1)~(3)に答えよ。

- (1) ある官能基に水酸化ナトリウムを作用させると原子団 X になる。この官能基の名称を記せ。
- (2) 原子団 X をもち化合物を主成分とする合成洗剤の水溶液は中性であるが、セッケンの水溶液は塩基性を示す。セッケンの水溶液が塩基性を示す理由を反応式を用いて簡潔に記せ。なお、セッケンは R-COONa で表せ。
- (3) セッケンは、カルシウムイオンやマグネシウムイオンなどを多く含む硬水中で使用する と洗浄力が落ちてしまうが、原子団 X をもち化合物を主成分とする合成洗剤は硬水中で も洗浄力を保つ。この違いがあらわれる理由を簡潔に記せ。

問 4 下線部(c)について、この反応で発生するモル質量 35 g/mol 以下の気体の化学式を記せ。

問 5 下線部(d)について、クメンヒドロペルオキシドと同じ分子式  $C_9H_{12}O_2$  をもち、2 個のヒドロキシ基が異なる炭素原子に結合したベンゼンの一置換体のうち、不斉炭素原子をもたないものと不斉炭素原子を 2 個もつものの構造式をそれぞれ一つずつ記せ。

問 6 下線部(e)について、1 個のエーテル結合と 2 個のアミノ基をもち、モル質量が  $2.00 \times 10^2$  g/mol で分子式が  $C_nH_mN_2O$  ( $n$  と  $m$  は正の整数)である化合物 I を 0.830 g のテレフタル酸と縮合重合させたところ、鎖状のポリアミド系合成繊維 J と水が生成した。得られた合成繊維 J の全量を完全燃焼させたところ、二酸化炭素 4.40 g が生成した。なお、この実験ではテレフタル酸の全量が縮合重合し、それに必要とされる十分な量の化合物 I が用いられたものとする。次の(1)および(2)に答えよ。ただし、テレフタル酸の分子量を 166、二酸化炭素の分子量を 44.0 とする。

- (1) 合成繊維 J の繰り返し単位 1 個に含まれる炭素原子の数を求めよ。計算過程を所定の欄に示し、整数値で答えよ。
- (2)  $n$  と  $m$  の値をそれぞれ求めよ。また、所定の欄にそれぞれの求め方を示せ。