

2020年度

# 理 科

**R B**

化 学

〔問題ページ数〕

8 ページ

〔解答用紙枚数〕

7 枚

3月12日(木)  
【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 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, **1** ~ **4** 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, 声を出して読んではいけません。
- 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。

【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, N 14, O 16, S 32, Ar 40, Cu 64, Zn 65, Kr 84,

Ag 108, Xe 131

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 %)

元素の周期表で一番右の列である 18 族には，上からヘリウム He，ネオン Ne，アルゴン Ar，クリプトン Kr，キセノン Xe，ラドン Rn，オガネソン Og が並ぶ。オガネソンの性質はよくわかっていないが，ヘリウムからラドンまでの 18 族元素には化学結合をつくりにくいという性質があり，これらの元素は貴ガス(希ガス)とよばれている。

貴ガス原子の電子配置を見ると，最外殻電子の数は  原子が  個，他の貴ガス原子が  個であり，これらの電子配置は安定であるため，貴ガス原子は他の原子と結合をつくりにくい。貴ガス原子の電子配置が安定であることは，他の元素の化学結合を考える上で重要である。例えば，イオン結合による化合物  $\text{MgCl}_2$  では，Mg 原子が電子を  個失うことで貴ガス原子である  原子と同じ電子配置になり，Cl 原子は電子を  個受け取ることで  原子と同じ電子配置になって安定化している。また，共有結合でできた化合物  $\text{H}_2\text{O}$  では，電子を互いに共有することによって，H 原子は  原子と同じ電子配置に，O 原子は  原子と同じ電子配置になって安定化しているというように説明できる。

貴ガスには，化学反応性が低いことを活かしたさまざまな応用がある。例えば，ヘリウムは水素に次いで密度が低く，かつ不燃性であるため，風船や飛行船に使われる。アルゴンやクリプトンは電球などの封入ガスに用いられる。また，化学実験において，空気の成分と反応してしまうような物質を用いる際に，容器の中に空気のかわりにアルゴンを満たして実験することがある。これは，アルゴンが化学的に不活性であることに加えて，同じ温度・圧力のもとで比較したとき，アルゴンは空気よりも単位体積あたりの質量が大きい<sup>(a)</sup>ため，容器に吹き込めば下にたまって，容易に空気を追い出せることが理由である。

貴ガス元素は化学反応性に乏しいながら，化合物をつくる例もいくつか知られている。貴ガスの中で最も多くの化合物が知られているのはキセノンであり，フッ化物  $\text{XeF}_2$ ， $\text{XeF}_4$ ， $\text{XeF}_6$  や酸化物  $\text{XeO}_3$  などをつくる。三酸化キセノン  $\text{XeO}_3$  は爆発性が高い危険な物質である。酸性水溶液中で，三酸化キセノン  $\text{XeO}_3$  は強力な酸化剤としてはたらき，反応すると単体の Xe が生成する<sup>(b)</sup>。

貴ガス元素の単体はすべて単原子分子として存在し，極性をもたないので理想気体に近いふるまいを示す傾向がある。しかし，条件によっては理想気体からのずれを見いだすこともできる。温度 300 K で圧力を  $9.00 \times 10^5 \text{ Pa}$  まで高くしたときの，理想気体を含むいくつかの気体 1 mol

の体積を表1に示す。表1に示された実在気体はすべて理想気体より小さい体積をもっており、ここでは  の効果よりも分子間にはたらく引力の効果のほうが支配的であることがわかる。また、性質や構造の似た分子では、分子が大きくなるほど分子間の引力が強くなる傾向があることもわかる。他方、構造の似ていない分子、例えばCH<sub>4</sub>とArなどの比較は単純ではない。

表1 温度300 K、圧力 $9.00 \times 10^5$  Paにおける気体1 molの体積[L]

物質	理想気体	Ar	Xe	F <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	HCl	HBr	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
体積	<input type="text" value="(サ)"/>	2.756	2.64	2.762	2.41	2.63	2.58	2.73	2.58

問1 文章中の空欄  ~  に入る適切な数値または元素記号を記せ。なお、異なる空欄に同じものが入る場合もある。

問2 下線部(a)を証明せよ。ただし、空気は窒素と酸素の物質質量比4 : 1の混合物であるとし、その他の成分は無視する。また、ここで考える気体はすべて理想気体として扱えるものとし、解答中どこで理想気体の性質を用いたかがわかるように記述すること。

問3 下線部(b)について、XeO<sub>3</sub>の酸化剤としてのはたらきを表す、電子e<sup>-</sup>とイオンを含む化学反応式をつくれ。ただし、XeO<sub>3</sub>と生成物であるXe単体のほかに反応式に含まれる物質はH<sup>+</sup>およびH<sub>2</sub>Oのみである。また、この反応式において酸化数が変化する原子はXeのみである。

問4 文章中の空欄  には、理想気体からのずれを生む主な二つの要因のうち、下線部(c)で述べているものとは異なるもう一つの要因を述べる語句が入る。空欄  に入る適切な語句を10字前後で記せ。

問5 表1について、次の(1)および(2)に答えよ。

(1) 表1の空欄  に入る数値を求めよ。所定の欄に計算過程を示し、有効数字3桁で答えよ。気体定数は $8.31 \times 10^3$  L·Pa/(mol·K)とする。

(2) 表1と同じ条件下で、次の4種の気体物質を1 molあたりの体積が大きい順に並べるとどのような順序になるか。表1と下線部(c)および(d)を参考にして推定し、所定の欄に記せ。また、そのように推定した理由を簡潔に記せ。

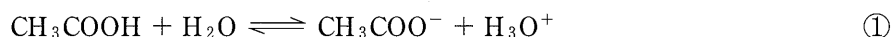
気体物質 : Kr, F<sub>2</sub>, HCl, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>

2 次の文章を読み、下の問いに答えよ。必要があれば次の数値を用いること。(配点 25%)

$$\log_{10} 2.0 = 0.30, \log_{10} 3.0 = 0.48$$

水溶液の酸性、塩基性の強弱は、溶液中の水素イオン濃度で決まり、その程度は pH を用いて表すことができる。25℃では、pH が 7 より小さければ酸性であり、7 より大きければ塩基性である。<sup>(a)</sup>酸、塩基のうち、水溶液中で濃度が高いときでもほぼ全部電離するものをそれぞれ強酸、強塩基という。一方、水溶液中で一部分だけ電離する酸、塩基をそれぞれ弱酸、弱塩基という。

弱酸である酢酸を水に溶かすと、水溶液中でその一部の分子だけが電離し、反応式①のような電離平衡が成立する。



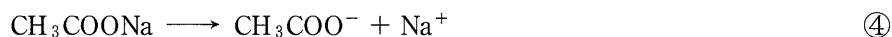
反応式①の平衡定数  $K_1$  は式②で表される。ここで、記号  $[A]$  は物質 A のモル濃度  $[\text{mol/L}]$  を表している。

$$K_1 = \frac{[\text{ア}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{イ}][\text{H}_2\text{O}]} \quad \text{②}$$

希薄水溶液では式②の中の水のモル濃度  $[\text{H}_2\text{O}]$ は、他の物質の濃度よりも十分大きく、常に一定とみなすことができる。<sup>(b)</sup>そこで  $K_1[\text{H}_2\text{O}]$  を  $K_a$  とし、 $\text{H}_3\text{O}^+$  を  $\text{H}^+$  と略記すれば、 $K_a$  を表す式③が得られる。<sup>(c)</sup> $K_a$  は電離定数とよばれる。

$$K_a = K_1[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{ア}][\text{H}^+]}{[\text{イ}]} \quad \text{③}$$

弱酸と強塩基からできた正塩、あるいは強酸と弱塩基からできた正塩の水溶液はともに中性を示さない。<sup>(d)</sup>酢酸ナトリウムは水溶液中で反応式④のようにほぼ完全に電離し、このとき生じる酢酸イオンは水と反応し反応式⑤のような平衡に達する。



反応式⑤の平衡定数  $K_2$  は式⑥で表される。

$$K_2 = \boxed{\text{オ}} \quad \text{⑥}$$

式③を導いたのと同様に考えて、 $K_2[\text{H}_2\text{O}]$  を  $K_b$  とおく。<sup>(e)</sup>この  $K_b$  は加水分解定数とよばれることがある。

問 1 文章中の空欄について、次の(1)および(2)に答えよ。

- (1) 空欄 (ア) ~ (エ) に入る適切な化学式を記せ。ただし、(ウ) と (エ) の解答の順序は問わない。また、異なる空欄に同じものが入る場合もある。
- (2) 空欄 (オ) に入る適切な式を、関係する物質のモル濃度を用いて表せ。

問 2 濃度が  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L の硫酸水溶液の、pH 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。ただし、この水溶液中の硫酸は 2 段階目まで完全に電離しているものとし、水の電離で生じる  $H^+$  の濃度は十分に小さく、無視できるものとする。

問 3 硫酸の溶解熱は 95.3 kJ/mol である。硫酸 0.98 g を同じ温度の水に溶かして 100 g とするときの、温度上昇 (K) 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。ただし、この水溶液 1.00 g の温度を 1.00 K 上げるのに必要な熱量は 4.2 J とし、発生した熱はすべて水溶液の温度上昇に使われるとする。

問 4 下線部(a)に関連して、25 °C の純水の pH が 7 になる理由を「水のイオン積」という語句を用いて説明せよ。ただし、水のイオン積は 25 °C で  $1.0 \times 10^{-14}(\text{mol/L})^2$  である。

問 5 下線部(b)に関連して、25 °C の純水における水のモル濃度  $[H_2O]$  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。ただし、25 °C の純水の密度は  $1.00 \text{ g/cm}^3$  である。

問 6 下線部(c)について、次の(1)および(2)に答えよ。

- (1) ある酢酸水溶液のモル濃度を  $c$ 、また、平衡時の酢酸イオンのモル濃度を  $ca$  としたとき、酢酸の電離定数  $K_a$  を  $a$  と  $c$  を用いて表せ。また、所定の欄に計算過程をあわせて示せ。ただし、水の電離で生じる  $H^+$  は無視できるものとする。
- (2) ある希薄水溶液中では平衡時に、未電離の  $CH_3COOH$  と電離して生じた  $CH_3COO^-$  のモル濃度が同じであった。この水溶液の pH を求めよ。ただし、酢酸の電離定数  $K_a$  を  $10^{-4.7} \text{ mol/L} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  とする。所定の欄に計算過程を示し、有効数字 2 桁で答えよ。

問 7 下線部(d)について、次に示す㊸~㊻の塩の水溶液が、酸性、中性、塩基性のいずれを示すかを答えよ。

- ㊸ 硝酸アンモニウム      ㊹ 硝酸ナトリウム      ㊻ 炭酸ナトリウム

問 8 下線部(e)について、 $K_h$  を水のイオン積  $K_w$  と酢酸の電離定数  $K_a$  を用いて表せ。また、所定の欄に導出過程を記せ。

3 次の文章を読み、下の問いに答えよ。(配点 25 %)

建造物の鉄筋・鉄骨や鉄道のレールなど身のまわりのさまざまなものに用いられている鉄は、酸化物を含む鉱石を原料とし、主にコークスから生じた一酸化炭素を利用した還元反応によって生産されている。窓枠や飲料缶などに用いられている (ア) は、鉄と比較して (イ) が大きい。そのため上記のような手法では還元反応によって生産することが困難であるが、酸化物を融解させて電気分解することで単体を得ることができる。ただし、実際には原料の鉱石から得られた (a) 酸化物を、融解した氷晶石に溶解させた状態で電気分解することにより生産されている。また、電線や調理器具などに用いられている銅を生産する際には、まず黄銅鉱(銅と鉄の硫化物を含む鉱石)から粗銅とよばれる比較的純度の低い銅にした後、さらに高純度の銅を得るために不純物 (b) として含まれる亜鉛、ニッケル、金、銀などを電気分解を用いて取り除いている。

このようにして得られた金属を実際使用する際には、さびなどによる腐食を考慮しなければならない。古い鉄釘<sup>くぎ</sup>などを見てもわかるように、普通の鉄は湿った空气中で内部まで腐食が進行するため、ペンキなどで塗装したり他の金属でめっきしたりすることによって腐食を抑制している。それに対して、(ア) ではそのような処理を行わなくても内部まで腐食することは通常 (c) ほとんどない。また、銅を長く風雨にさらすと、特徴的な色のさびである緑青<sup>ろくしょう</sup>が表面に生じる。緑青中の陰イオンとしては、水、酸素および大気中の (ウ) に由来する水酸化物イオンと炭酸イオンが主であったが、最近では大気汚染などの影響で硫酸イオンが含まれるようになってきている。

鉄や (ア) などと異なり、銅は (イ) が小さいため希塩酸や希硫酸と反応しない。しかし、銅は酸化力の強い硝酸や熱濃硫酸とは反応して溶け、その際に酸は還元されて気体を発生 (d) する。硝酸の場合には希硝酸と濃硝酸で発生する気体が異なる。また、これらの反応ではいずれの場合も銅(II)イオンが生じる。一般に銅(II)イオンを含む水溶液に (エ) を少量ずつ加えていくと青白色の沈殿を生じるが、さらに過剰に加えると沈殿は溶解し深青色を示す。 (e)

問 1 本文中の空欄 (ア) ~ (エ) に入る最も適切な語を記せ。

問 2 下線部(a)について、この酸化物をそのまま融解させるのではなく、融解した氷晶石に溶解させる理由を、この酸化物の性質と関連づけて簡潔に説明せよ。

問 3 下線部(b)に関連した実験について、次の(1)および(2)に答えよ。

- (1) 硫酸酸性の硫酸銅(II)水溶液中に純粋な銅の板 A と不純物として亜鉛と銀のみを含んだ純度の低い銅の板 B を入れ、それぞれを陰極、陽極として 0.3 V の低電圧で電気分解を行った。その際、陽極からイオンとして水溶液中に溶出する銅以外の金属は、亜鉛と銀のいずれであると考えられるか。元素記号で記せ。

(2) 設問(1)の実験において、銅(II)イオンの濃度が0.500 mol/Lとなるように調製した硫酸酸性の硫酸銅(II)水溶液1.00 Lを用いて電気分解を行ったところ、陽極の下方に0.25 gの沈殿が生じた。また、陰極表面には新たに51.2 gの純粋な銅が析出し、水溶液中の銅(II)イオンの濃度は0.450 mol/Lに減少していた。この結果から、最初の純度の低い銅の板Bにおける銅の純度は質量パーセントで何%であったと考えられるか。所定の欄に計算過程を示し、有効数字2桁で答えよ。ただし、不純物は均一に混じっているものとする。また、この過程において気体の発生はなく、溶液の体積は変化しないものとする。

問 4 下線部(c)について、その理由を簡潔に記せ。

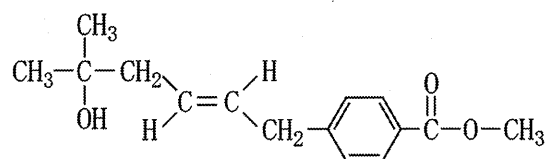
問 5 下線部(d)について、次の(1)および(2)に答えよ。

(1) 希硝酸と濃硝酸それぞれの場合について気体が発生する化学反応式を記し、それぞれの気体を捕集する方法として、水上置換、上方置換、下方置換の中で最も適しているものの名称を記せ。また、それらの方法を用いる理由を、発生する気体の性質と関連づけながら、それぞれについて二つずつ答えよ。

(2) 純粋な銅を希硝酸に完全に溶かした際に発生した気体をすべて捕集したところ、温度27℃、圧力 $1.00 \times 10^5$  Paで24.9 mLの体積を占めた。設問(1)の反応式にしたがって完全に反応が進行したとき、この反応により溶けた純粋な銅の質量[g]を求めよ。所定の欄に計算過程を示し、有効数字2桁で答えること。ただし、発生した気体は理想気体とみなすことができ、溶液への溶解は無視できるものとする。また、水の蒸気圧も無視できるものとする。なお、気体定数を $8.3 \times 10^3$  L·Pa/(mol·K)として計算すること。

問 6 下線部(e)における変化の化学反応式を記せ。

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%)



ある有機化合物が炭素，水素，酸素からなることがわかっている場合，次の方法によりその化合物の組成式を容易に明らかにすることができる。すなわち，化合物の質量を精密にはかり，これを完全燃焼させ，発生した二酸化炭素と水の質量を正確に測定する。これらの質量から化合物中に存在する各元素の物質量の比を求め，化合物の組成式を決定する。

炭素，水素，酸素のみからなる化合物 A～E 259 mg をそれぞれ完全燃焼させると，いずれも二酸化炭素 616 mg，水 315 mg を生じた。化合物 A～E は分子量 74 であり，互いに構造異性体の関係にあった。化合物 A～D の沸点は，それぞれ 99℃，117℃，108℃，および 83℃ であった。化合物 A～D に単体のナトリウムを作用させるといずれも同じ気体が発生したが，化合物 E ではその気体は生じなかった。化合物 A を濃硫酸とともに 165℃ で加熱すると，主に 3 種類のアルケンが生じた。一方，化合物 C と化合物 D をそれぞれ濃硫酸とともに 165℃ で加熱すると，いずれからも同じアルケンが生じた。化合物 A に，二クロム酸カリウムの希硫酸溶液を加えておだやかに加温すると，中性の化合物 F が生じた。化合物 F をフェーリング液とともに加熱しても，変化は生じなかった。一方，化合物 B と化合物 C に二クロム酸カリウムの希硫酸溶液を加えておだやかに加温すると，それぞれ化合物 G と化合物 H が生じた。さらに酸化すると，化合物 G と化合物 H からそれぞれ酸性を示す化合物 I と化合物 J が生じた。化合物 G と化合物 H をフェーリング液とともに加熱するとそれぞれ赤色沈殿が生じたが，化合物 I と化合物 J ではいずれも変化はみられなかった。化合物 D を二クロム酸カリウムの希硫酸溶液とともにおだやかに加温しても，変化はなかった。

問 1 化合物 A～E に共通する分子式を記せ。また，所定の欄に求め方を記せ。

問 2 下線部(a)について，このとき起きた反応の化学反応式を記せ。なお，化合物中の炭化水素基を R- と表せ。

問 3 化合物 A～D の構造式をそれぞれ記せ。なお，不斉炭素原子があれば，その原子に\*を付けよ。



問 4 化合物 E について、次の(1)~(3)に答えよ。

- (1) 上の文章の情報のみから、化合物 E として考えられる化合物は複数存在する。これらは互いに構造異性体の関係にある。化合物 E として考えられる化合物の数を答えよ。
- (2) 化合物 A~D には含まれず、化合物 E に含まれる特徴的な結合の名称を記せ。
- (3) 化合物 E を特定するために沸点を測定すると 34 °C であった。化合物 E と同じ分子式をもつ化合物 A~D の沸点が 83~117 °C の範囲であるのに対し、化合物 E の沸点が低い理由を述べよ。

問 5 下線部(b)について、次の(1)および(2)に答えよ。

- (1) 化合物 A から生成した異性体の関係にある 3 種類のアルケンの構造式を記せ。
- (2) 化合物 B を濃硫酸とともに 165 °C で加熱した場合でもアルケンが生じたが、135 °C で加熱すると、アルケンではない化合物 K が得られた。化合物 K の構造式を記せ。

問 6 化合物 A~J のそれぞれを水酸化ナトリウム水溶液とヨウ素とともに 70 °C で加熱すると、黄色沈殿を生じたものがあつた。黄色沈殿を生じた化合物の記号をすべて記せ。

問 7 化合物 I とメタノールを試験管内で混合し、濃硫酸を数滴添加した後、80 °C で 10 分間反応させると化合物 L が生じた。この反応液を冷却後、炭酸水素ナトリウムの飽和水溶液で中和したところ、反応液が二層に分離した。化合物 L を含む上層を新しい試験管に移したところ、果実のような芳香があつた。化合物 I とメタノールから化合物 L が生成する反応の化学反応式を構造式を用いて記せ。