

2020年度

理 科

R 2

化 学

〔問題ページ数〕

8 ページ

〔解答用紙枚数〕

8 枚

2月25日(火)

【前期日程】

理 学 部 (数学科, 化学科, 地球科学科)

農 学 部

地域創造学環 (選抜方法A)

13 : 40 ~ 15 : 00

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)

14 : 30 ~ 15 : 50

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。

【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, O 16, F 19, Si 28, S 32, Cl 35.5, Fe 56, Cu 64,
Ba 137

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 %)

物質には、固体、液体、気体という三つの状態があり、これらを物質の三態という。物質の状態は、原子、分子、イオンなどの粒子の熱運動の激しさとこれらの粒子間にはたらく引力との兼ね合いによって決まる。

固体では、構成粒子の相対的な位置が固定されるため、固体は一定の形を示す。一定の圧力のもとで固体を加熱すると、やがて粒子は一定の位置にとどまることができなくなり液体となる。この固体から液体への状態変化を融解、そのときの温度を融点とよぶ。固体を構成する粒子の間^(a)にはたらく引力の種類や大きさが物質により異なるため、物質の種類によってその融点は異なる。たとえば、原子どうしが共有結合で結びついたダイヤモンドや単体のケイ素の結晶は融点が非常に高い。このほか、粒子間がイオン結合や金属結合で結ばれたイオン結晶や金属結晶の物質の融点は相対的に高いものが多い。一方、ヨウ素など分子どうしが分子間力で結びついた分子結晶の融点は低い。

液体から気体への状態変化を蒸発とよぶ。液体を一定の圧力のもとで加熱していくと、ある温^(b)度で液体内部からも蒸発が起こるようになる。この現象を沸騰、そのときの温度を沸点とよび、分子からなる物質の沸点は、分子間力の種類によって大きく異なる。^(c)

問 1 下線部(a)に関して、次の(1)および(2)に答えよ。

- (1) 純物質からなる固体結晶を加熱し融解させると、加熱を続けてもすべての固体が融解するまで温度は一定に保たれる。その理由を簡潔に記せ。
- (2) イオン結晶であるヨウ化カリウム KI とフッ化カリウム KF の結晶はともに NaCl 型の構造をもつが、それぞれ 681°C と 860°C の融点を示す。この融点の違いはそれぞれの結晶における陽イオンと陰イオンの間の静電的な引力の大きさの違いに起因する。陽イオンと陰イオンの間の静電的な引力がヨウ化カリウムに比べフッ化カリウムで大きい理由を簡潔に記せ。

問 2 下線部(b)に関して、密閉した容器の中に液体を入れて一定温度に保持すると、時間経過とともに見かけの蒸発速度は次第に減少する。その理由を「蒸発」と「凝縮」の二つの語を用いて簡潔に記せ。

問 3 下線部(C)に関して、次に示す①～③の化合物の組み合わせについて、沸点が高いほうの化合物を推定して化学式で答えよ。また、それぞれの組み合わせにおける沸点の違いの説明として最も適切なものを下の(A)～(F)から一つずつ選び記号で答えよ。

- ① HF, HCl
- ② SiH₄, CH₄
- ③ SiH₄, HCl

- (A) 無極性分子どうしでは、小さい分子ほど強いファンデルワールス力がはたらくため。
- (B) 無極性分子どうしでは、大きい分子ほど強いファンデルワールス力がはたらくため。
- (C) 電気陰性度が特に大きい第2周期元素の水素化合物では、強い水素結合がはたらくため。
- (D) 電気陰性度が特に大きい第3周期元素の水素化合物では、強い水素結合がはたらくため。
- (E) 同程度の大きさの分子では、極性分子より無極性分子のほうが強い分子間力がはたらくため。
- (F) 同程度の大きさの分子では、無極性分子より極性分子のほうが強い分子間力がはたらくため。

問 4 ダイヤモンド 12 g の C-C 結合をすべて切断するのに必要なエネルギーが 708 kJ であるとすると、ダイヤモンド中の C-C 結合の結合エネルギー [kJ/mol] はいくらか。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、ダイヤモンドでは、各炭素原子は隣接する 4 個の炭素原子と結合しているものとする。

問 5 金属結晶である鉄は常圧下、1000 °C 付近では面心立方格子の結晶構造をとることが知られている。この結晶について、次の(1)～(3)に答えよ。ただし、鉄原子は球型であり、かつ結晶内で最も近いところに存在する鉄原子どうしは互いに接触しているものとする。また、単位格子の一辺の長さは 3.6×10^{-8} cm であるものとし、 $3.6^3 = 46.7$ 、 $\sqrt{2} = 1.4$ とする。

- (1) 単位格子には鉄原子が何個含まれているか答えよ。
- (2) 鉄原子の原子半径 [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。
- (3) 結晶の密度 [g/cm³] 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。

2 次の文章を読み、下の問いに答えよ。(配点 25%)

無色の気体である四酸化二窒素 N_2O_4 は、常温で一部が解離して褐色の二酸化窒素 NO_2 になり、次のような化学平衡の状態に達する。



また、この反応の熱化学方程式は、次式のように表される。



ここで、気体のモル濃度 [mol/L] を体積 1 L あたりの気体の物質量 [mol] とすると、濃度平衡定数 K_c は、 N_2O_4 のモル濃度 $[\text{N}_2\text{O}_4]$ と NO_2 のモル濃度 $[\text{NO}_2]$ を用いて、

$$K_c = \boxed{\text{ア}}$$

と表すことができる。また、この濃度平衡定数 K_c 以外に、成分気体の分圧を用いた平衡定数が使われることもある。この平衡定数のことを圧平衡定数 K_p という。

ピストン付きの無色透明な密閉容器に、物質量 n [mol] の N_2O_4 のみを入れて一定時間静置すると、式①で表される化学平衡の状態に達した。このとき、 N_2O_4 が解離して NO_2 になった割合を α ($0 < \alpha < 1$) とすると、 N_2O_4 の物質量は、 $n(1 - \alpha)$ [mol]、 NO_2 の物質量は、 $\boxed{\text{イ}}$ [mol] となる。また、このときの全圧を P [Pa] とすると、 N_2O_4 の分圧は、 $\boxed{\text{ウ}}$ [Pa]、 NO_2 の分圧は、 $\boxed{\text{エ}}$ [Pa] となる。

この容器内で N_2O_4 と NO_2 が平衡状態にあるとき、次の実験を行い、容器の側面から観察を行った。

【実験 1】

温度一定の状態では体積を小さくして容器内の圧力を高くすると、容器内の色が一時的に濃くなった後、徐々に薄くなった。

【実験 2】

圧力一定の状態では容器内の温度を上昇させると、容器内の色が濃くなった。

問 1 実験 1 および実験 2 について、ルシャトリエの原理にもとづいて、次の(1)および(2)に答えよ。

- (1) 実験 1 において、容器内の色が薄くなる理由を簡潔に説明せよ。
- (2) 実験 2 において、容器内の色が濃くなる理由を簡潔に説明せよ。

問 2 文章中の空欄について、次の(1)~(3)に答えよ。

- (1) 空欄 $\boxed{\text{ア}}$ に入る式を、 $[\text{N}_2\text{O}_4]$ と $[\text{NO}_2]$ を用いて表せ。
- (2) 空欄 $\boxed{\text{イ}}$ に入る式を、 n と α を用いて表せ。
- (3) 空欄 $\boxed{\text{ウ}}$ および空欄 $\boxed{\text{エ}}$ に入る式を、 P と α を用いて表せ。

問 3 下線部について、次の(1)および(2)に答えよ。

(1) 式①の平衡の圧平衡定数 K_p が、 $\frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}P$ と表せることを示せ。

(2) ある温度における圧平衡定数 K_p の値は、 $3.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ であった。 N_2O_4 と NO_2 からなる混合気体の全圧が $2.25 \times 10^5 \text{ Pa}$ のとき、 α の値を求めよ。所定の欄に計算過程を示し、有効数字 3 桁で答えよ。

問 4 平衡状態での各成分気体の分圧に対して、理想気体の状態方程式が成り立つ。式①の平衡の圧平衡定数 K_p を、濃度平衡定数 K_c および気体定数 R 、絶対温度 T を用いて表せ。また、所定の欄に導出過程を記せ。

問 5 NO_2 を 50°C 程度の温水と反応させると、硝酸が生じるとともに気体が発生する。この反応について、次の(1)および(2)に答えよ。

(1) この反応の化学反応式を記せ。

(2) この反応を一段階として含む、アンモニアから工業的に硝酸を合成する方法を何というか。その名称を記せ。

3 次の文章を読み、下の問いに答えよ。(配点 25 %)

火山地帯を歩いていると、噴気口周辺に黄色い物質が付着しているのを見かけることがある。この黄色い物質は単体の硫黄である。単体の硫黄には、斜方硫黄や単斜硫黄のほか、弾力性がある などの同素体が存在する。硫黄は安定な単体として存在する一方で、多くの元素と反応して化合物をつくる。硫黄と水素からなる化合物 A は常温で気体であり、自然界では火山ガスに含まれていることが多いが、実験室では硫化鉄(Ⅱ)に希硫酸を加えて発生させることができる。化合物 A は強い ^(a) としてはたらき、ヨウ素と反応させると単体の硫黄が生成する。また、金属イオンを含む水溶液に化合物 A を通じると、沈殿を生成することがある。ほとんどの場合、この沈殿は化合物 A から生じた陰イオンである イオンと金属イオンとが反応して生成したものである。

硫黄を空気中で燃焼させると化合物 B の気体を生じる。化合物 B は、ヨウ素ヨウ化カリウム水溶液の色を無色にする一方で、化合物 B の水溶液に化合物 A を吹き込むとその水溶液が白濁するように、 としても としてもはたらく物質である。化合物 B を原料として硫酸を製造することができる。工業的に硫酸を製造する工程では、まず酸化バナジウム(V)を触媒として化合物 B を空気中の酸素で酸化して化合物 C をつくる。次に化合物 C を濃硫酸に吸収させて、 を製造し、これを希硫酸と混合して濃硫酸としている。このような複雑な工程で濃硫酸を製造するのは、化合物 C と水との反応が非常に激しく危険だからである。濃硫酸と希硫酸では性質が大きく異なるため、その用途も異なっている。

(c) 硫酸イオンを含む化合物には、水に溶けやすいものもあれば、水にはほとんど溶けないものもある。化合物の水への溶けやすさの違いを利用して、水溶液中に含まれているイオンの量を求める方法がある。この方法を利用して、粗製の硫酸銅(Ⅱ)五水和物(不純物を含む硫酸銅(Ⅱ)五水和物)の純度を求めるために、次のような実験を行った。

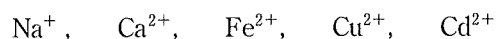
【実験】

粗製の硫酸銅(Ⅱ)五水和物 2.60 g をはかりとり、これを純水に完全に溶解させた後、少量の塩酸を加えて酸性とした。この水溶液に塩化バリウム水溶液を十分に加えたところ、白色沈殿を生じた。^(d)生じた沈殿をすべてろ過により分離し、完全に乾燥させた。乾燥後の沈殿の質量を正確に測定したところ、2.33 g であった。

問 1 文章中の空欄 ~ に入る適切な語を記せ。

問 2 下線部(a)の反応を化学反応式で記せ。

問 3 下線部(b)に関し、次の金属イオンを一種類ずつ含む水溶液について、酸性、中性、塩基性のいずれの条件でも沈殿が生じるものには○を、塩基性から中性の水溶液の場合にのみ沈殿するものには△を、水溶液の pH に関係なく沈殿を生じないものには×を、それぞれ所定の欄に記すとともに、沈殿が生じる場合にはその沈殿の色を記せ。



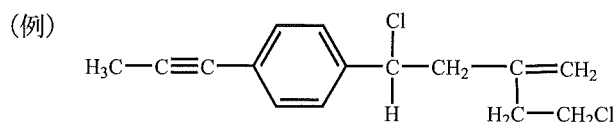
問 4 下線部(c)に関し、濃硫酸を用いたときに起こる次の①～③の反応の化学反応式を記せ。

- ① スクロースに加えると、スクロースが炭化する。
- ② 塩化ナトリウムと混合して加熱すると、刺激臭のある気体が発生する。
- ③ 銅を入れて加熱すると、刺激臭のある気体を発生しながら銅が溶ける。

問 5 【実験】について、次の(1)～(3)に答えよ。

- (1) 下線部(d)の反応を化学反応式で記せ。
- (2) 乾燥後の沈殿(化合物)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 3 桁で答えよ。なお、生じた沈殿は水和物ではなく、また、その組成は単一であるものとする。
- (3) この実験で用いた粗製の硫酸銅(Ⅱ)五水和物の純度(質量百分率)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。ただし、粗製の硫酸銅(Ⅱ)五水和物を溶解させた水溶液中の硫酸イオンはすべて沈殿したものとするとともに、不純物と塩化バリウムとは反応せず沈殿も生じないものとする。また、ろ過の操作などにおける沈殿の損失はないものとする。

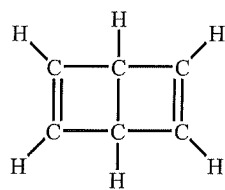
- 4 次の文章を読み、下の問いに答えよ。構造式は次の例および下の構造 E~G を参考にして記せ。(配点 25 %)



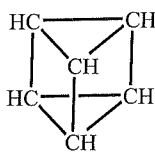
有機化合物は主として炭素と水素から構成された化合物である。炭素原子は何個でもつながって鎖状や環状の分子になれること、酸素や窒素、塩素や臭素など他の多くの元素の原子とも結合できること、単結合だけでなく二重結合や三重結合を容易に形成することなどの特徴を合わせもっている。このため分子を形づくる上での多様性が高く、構造異性体の数は分子に含まれる原子の数が増えると膨大な数になる。

化合物 A と化合物 B はいずれも分子式 C_3H_6 の炭化水素であり、互いに構造異性体の関係にある。化合物 A と化合物 B はいずれも室温で臭素と反応し、化合物 A からは化合物 C が、また化合物 B からは化合物 D が生成する。化合物 C と化合物 D の分子式はいずれも $C_3H_6Br_2$ である。化合物 C は不斉炭素原子をもつが化合物 D は不斉炭素原子をもたない。

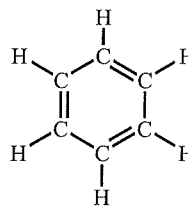
ベンゼンは分子式 C_6H_6 の炭化水素であり、1825 年にファラデーによって発見された。芳香族性とよばれる特異な性質を示すことで注目されたが、その分子構造は長いあいだ解明されなかった。ベンゼンは比較的小さな分子ではあるが、共有結合を表す線(価標)が水素からは 1 本、炭素からは 4 本出ているような構造に限定しても、^(a)分子式 C_6H_6 で表される構造異性体が 200 種類以上も考えられるからである。 可能な C_6H_6 の分子構造の例を下の図に示す。構造 E はデュワーが 1867 年に提案したもので、二つの二重結合と二つの環をもつ構造である。また三角柱型の構造 F はラーデンプルクによって 1869 年に提案された。構造 E や構造 F は正しいベンゼンの構造ではなかったが、ベンゼンの構造異性体として有機化学者たちの興味を集め、それぞれ 1963 年と 1973 年に実際の化合物として合成され、性質が調べられた。これら二つの化合物の炭素原子間の結合角は一般的な安定分子における結合角よりかなり小さく、この歪み^{ひず}のため不安定である。この二つの化合物は加熱により異性体であるベンゼンに変化するが、これは歪んだ炭素原子間の単結合が切れるためである。



構造 E



構造 F



構造 G

これら二つの他にもいくつかの構造が提案されていたが、ケクレによって1865年に提案された構造 G が現在認められているものに近い。この構造 G は、6 個の炭素原子が一つの環をつくり、それぞれの炭素原子に1 個の水素原子が結合し、炭素原子間には単結合と二重結合が交互に配列したものである。しかし、構造 G には3 個の二重結合があるにもかかわらず、実際のベンゼンは、二重結合をもつ化合物に特有のハロゲンとの付加反応を起こしにくい。^(b) また、ベンゼンは触媒存在下ではハロゲンと付加反応とは違った様式での反応を起こす。^(c) これらの問題は完全には解明されずに残されたままだった。

後になって実際のベンゼンの炭素原子間結合には単結合と二重結合の区別がなく、6 個の結合はすべて同じ長さであることがわかった。このため、ベンゼンの臭素による二置換体、すなわちベンゼンの2 個の水素原子をそれぞれ臭素原子で置き換えた化合物(分子式 $C_6H_4Br_2$)^(d) はオルト、メタ、パラの3 種類しかない。また、ナフタレンの臭素による一置換体(分子式 $C_{10}H_7Br$)^(e) は2 種類である。

問 1 化合物 A~D の構造式を記せ。

問 2 下線部(a)に示した条件に合う分子式 C_6H_6 の構造異性体のうち、構造 E~G 以外のものを4 種類考えて、その構造式を記せ。ただし、その構造式の化合物が実際に存在するかどうかは考えなくてよい。

問 3 下線部(b)に関して、ベンゼンは紫外線照射下では塩素と反応して、化合物 H を生じる。化合物 H は以前は農薬として使用されていた。その構造式を記せ。ただし、立体異性体については考えなくてよい。

問 4 下線部(c)で述べられているように、触媒があるとベンゼンと塩素は付加反応とは違った様式で反応する。その反応様式の名称と必要な触媒の物質名を記せ。また、その反応を構造式を用いた化学反応式で記せ。

問 5 下線部(d)をふまえて、ベンゼンの臭素による三置換体(分子式 $C_6H_3Br_3$)すべての構造式を記せ。

問 6 下線部(e)について、次の(1)および(2)に答えよ。

(1) ナフタレンの臭素による一置換体2 種類の構造式を記せ。

(2) ナフタレンの臭素による二置換体(分子式 $C_{10}H_6Br_2$)は全部で何種類あるか。その数を記せ。