

化 学

〔注意事項〕

1. 問題冊子が 1 冊，解答用冊子が 1 組配られていることを確認しなさい。
2. 監督者の指示があるまで，問題冊子および解答用冊子を開いてはいけません。
3. 問題冊子は 9 ページから，また，解答用冊子は，解答用紙 4 枚と下書用紙 4 枚からなっています。解答開始の合図があったら，すぐに両方の冊子を確認しなさい。落丁・乱丁および印刷の不鮮明な箇所などがあれば，手をあげて監督者に知らせなさい。
4. 各解答用紙には，受験番号を記入する欄が 2 箇所あります。各解答用紙にある 2 箇所の受験番号記入欄の両方に「**本学の受験番号**」を忘れずに記入しなさい。
(合計 8 箇所に受験番号を記入することになります。)
5. この問題冊子の 1 ページ目に「**解答に必要な注意事項**」が書いてあります。それをよく読んでから，解答しなさい。
6. **解答は，必ず別紙「解答用紙」の指定された場所(問題番号と一致した場所)に記入しなさい。指定された場所以外や，裏面への解答は採点対象外です。**
7. 解答用紙は，持ち帰ってははいけません。
8. 問題冊子と下書用紙は，持ち帰りなさい。

問題訂正

1. 科目等名 化学（前期日程）

2. 訂正箇所及び訂正内容

6 ページ Ⅲ 問1の1行目

〔誤〕 A～Dの構造式を書け、 ただし
A～Dは

〔正〕 A～Dの構造式を書け。 ただし、
A～Dは

補足説明

1. 科目等名 化学（前期日程）

2. 補足箇所及び補足内容

4 ページ Ⅱ 実験の条件についての補足

酸素の捕集においては、メスシリンダー内の水面と装置の水面とを常に同じ高さに保つものとする。

〔解答に必要な注意事項〕

1. SI 単位以外の単位の意味。

$$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 = 10^3 \text{ cm}^3$$

2. 問題の計算に必要な場合，次の原子量や定数を用いよ。

原子量：H = 1.0, C = 12, N = 14, O = 16

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

I 次の文を読んで、問1～問3に答えよ。

(配点率 25%)

質量数とは原子核の中の(A)と(B)の数の和である。「質量数が12の ^{12}C 1個の質量を12とする」という基準により求めた(A)の質量を(C)という。この値は、(A)の質量数にほぼ等しい。同じ(I)に属していても、原子核に含まれる(B)の数が違う(U)が存在する。これらの(U)を互いに同位体という。(E)を構成する各同位体の(C)に存在比をかけて求めた平均値を(オ)の原子量という。例えば、塩素の原子量は、質量数35と質量数(D)の同位体の近似的な存在比3:1から、35.5と求められる。

原子番号は(A)の数に等しく、中性原子での(E)の数に等しい。このため、質量数の異なる同位体の間では、化学的性質はほぼ同じである。逆にいえば、たとえ同一の質量数の(A)であっても、原子番号が異なればその性質は異なる。同位体の中には、原子核が不安定で、粒子や電磁波を出して壊れ、別の(A)に変わるものがある。これを壊変(または崩壊)という。このような同位体を(F)という。ある種の(F)は岩石ができた年代や、木材が伐採された年代の推定に利用できる。これは、原子核の壊変では(F)の物質量が半分になる時間は、元の物質量には依存しないからである。この時間のことを(G)という。

問1 (A)～(オ)には「元素」か「原子」のどちらかが入る。より適切な語句を書け。

問2 (A)～(G)にあてはまる語句または数値を書け。

問3 原子番号12以上の3種類のある元素を A_{I} 、 A_{II} 、 A_{III} とする。これらの3種類の元素すべてには、質量数40の同位体が存在し、それらを $^{40}\text{A}_{\text{I}}$ 、 $^{40}\text{A}_{\text{II}}$ 、 $^{40}\text{A}_{\text{III}}$ と表わす。以下の記述を読んで問(a)～(c)に答えよ。なお、質量数40は、すべて、その元素の原子番号の2倍以上の値である。

〔記述1〕 A_{I} の単体は常温で気体であり、酸や塩基と反応しない。

〔記述2〕 A_{II} と A_{III} の単体は、ともに常温の水と反応する金属であり、その際に気体を放出する。同じ物質量の単体を同じ条件下で、水とそれぞれ完全に反応させた場合、 A_{II} の方が2倍量の気体を生成する。

〔記述3〕 $^{40}\text{A}_{\text{I}}$ は安定な同位体であり、 A_{I} の中で天然存在比は99.6%である。

〔記述4〕 $^{40}\text{A}_{\text{II}}$ は安定な同位体であり、 A_{II} の中で天然存在比は96.9%である。

〔記述5〕 $^{40}\text{A}_{\text{III}}$ の原子核は安定ではなく、非常にゆっくりと $^{40}\text{A}_{\text{I}}$ または $^{40}\text{A}_{\text{II}}$ に壊変する。

- (a) A_I , A_{II} , A_{III} にあてはまる元素記号および、その元素が含まれる族の名称を書け。
- (b) A_{II} の化合物について、次の問(i)~(iii)で表される化学反応の反応式を、 A_{II} を使って書け。
- (i) A_{II} の炭化物を水と反応させると気体が発生する。
 - (ii) (i)の反応後の水溶液に二酸化炭素を吹き込むと白色沈殿を生じる。
 - (iii) (ii)の反応で生じた沈殿に、さらに二酸化炭素を吹き込むと沈殿は溶解する。
- (c) A_{II} と A_{III} は地殻中にかなり豊富に含まれる元素である。記述5に示した $^{40}A_{III}$ は地球ができる以前に超新星内でつくられ、超新星爆発によって他の A_{III} の同位体とともに放出されたのち、地球創成時にとりこまれたものである。この $^{40}A_{III}$ は壊変によってゆっくりと減少しつつあるが、現在でも、なお天然に全 A_{III} の中で0.012%だけ存在している。 $^{40}A_{III}$ の量は12.5億年ごとに半分になっていく。この壊変により $^{40}A_{III}$ の89%は $^{40}A_{II}$ に変わり、残りの11%は $^{40}A_I$ に変わる。なお、天然に存在する A_{III} の他の同位体は安定であり、壊変しない。

ここに25億年前にできた岩石がある。岩石が生成した時点では岩石中に A_I はまったく含まれておらず、岩石中に含まれている $^{40}A_I$ はすべて $^{40}A_{III}$ の壊変によって生じ、そのまま岩石中に留まったものと考えられる。この岩石を分析したところ、1kgあたり A_{III} 0.60 molを含んでいた。

次の問(i)~(iii)に、計算過程も示して有効数字2桁で答えよ。

- (i) 25億年前には $^{40}A_{III}$ の存在比はすべての A_{III} に対して、いくらであったか、%表示で答えよ。
- (ii) 25億年間に壊変した $^{40}A_{III}$ の量を、この岩石1kgあたりの物質量[mol]として計算せよ。
- (iii) この岩石1kgあたりに含まれている $^{40}A_I$ の物質量[mol]を計算せよ。

Ⅱ 次の文を読んで、問1～問3に答えよ。

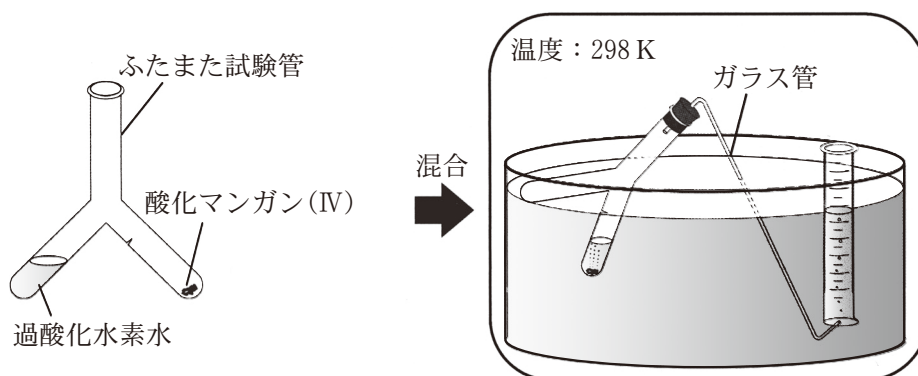
(配点率 25%)

〔実験〕 下図に示すような温度を一定に保つことのできる実験装置内に、ふたまた試験管を用意し、 1.0 mol/L の過酸化水素水 10 mL と少量の酸化マンガン(IV)を入れた。次に、ふたまた試験管内の圧力が装置内の圧力と同じ $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ となるように、ふたまた試験管内およびガラス管内を酸素で満たし、装置内の温度を 298 K に保持した。その後、過酸化水素水と酸化マンガン(IV)を試験管内で素早く混合したところ、過酸化水素の分解反応が開始した。発生した酸素を(i)置換により捕集したところ、反応開始から 60 秒 後に、その体積は 25 mL となった。さらに、反応開始から 660 秒 経過後には、ふたまた試験管の水溶液中の過酸化水素の濃度は、 0.1 mol/L となった。

以上の実験において、水溶液中の過酸化水素の分解速度 v は、式(1)に示すとおり、反応速度定数 k [/s]と水溶液中の過酸化水素濃度 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ [mol/L]の積で表される。ここで、分解速度 v は、 1 L 中において、 1 秒 あたりに分解される過酸化水素の物質質量 [mol/(L·s)]と定義する。

$$v = k[\text{H}_2\text{O}_2] \quad (1)$$

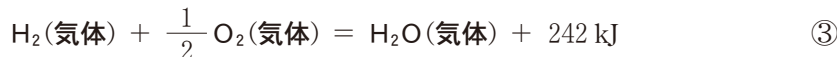
ただし、混合前の過酸化水素の分解、温度変化や反応にともなう水溶液の体積変化、発生した酸素の水への溶解は無視できるほど小さい。また、メスシリンダー内に捕集した酸素については気体の状態方程式が成立するものとし、その際、水蒸気圧は無視できるものとする。



問1 次の問(a)～(e)に答えよ。

- (i)に入る最も適した語句を書け。
- 過酸化水素の分解反応を化学反応式で書け。
- 物質が変化するとき生じる熱(反応熱)は、変化する前の状態と変化した後の状態だけで決まり、変化の過程には無関係である。この法則は何と呼ばれているか書け。

(d) 次に示す熱化学方程式①～④を用いて、1.0 mol の過酸化水素(液体)が分解する際に生じる反応熱[kJ/mol]を計算し、有効数字2桁で答えよ。また、この反応は発熱反応か、吸熱反応か書け。



(e) 硫酸で酸性にした水溶液中において、過酸化水素は、過マンガン酸カリウムとの酸化還元反応によっても分解する。反応の前後における Mn の酸化数を書け。また、この反応において酸化剤および還元剤のはたらきを示す反応式を、電子 e^- を含むイオン反応式で書け。

問 2 実験について、次の問(a)～(d)に答えよ。

(a) 酸化マンガン(IV)の役割について、次の文中の(あ)～(え)に最も適した語句を記入せよ。

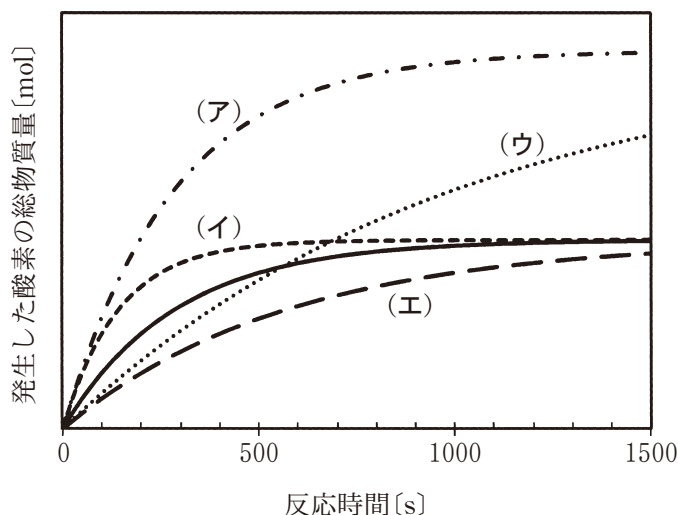
反応の前後でそれ自身は変化せず、反応の(あ)を減少させ、(い)を大きくすることができる物質を(う)という。酸化マンガン(IV)は、水溶液に溶解せず、反応物と混合しない状態ではたらく。このような(う)は、特に(え)と呼ばれる。

(b) 反応開始 60 秒後の過酸化水素の濃度[mol/L]を求めよ。ただし、計算過程を示し、有効数字2桁で答えよ。

(c) 式(1)は、反応開始 60 秒間の過酸化水素の平均濃度 $[\overline{\text{H}_2\text{O}_2}]$ と平均分解速度 \bar{v} との間においても成立する。298 K における反応速度定数 k [1/s] を求めよ。ただし、計算過程を示し、有効数字2桁で答えよ。

(d) 反応開始 60 秒後の過酸化水素の分解速度は、660 秒後の分解速度の何倍か。有効数字2桁で答えよ。

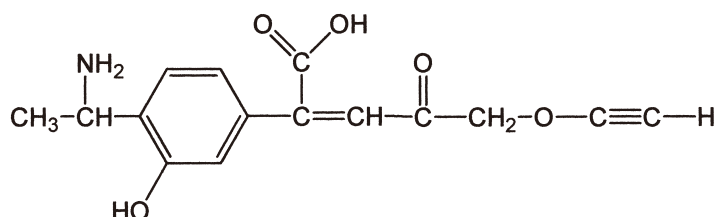
問 3 装置内の温度を 308 K に保持して同じ実験を行ったところ、反応速度定数 k [1/s] が 2.0 倍となった。発生した酸素の総物質質量[mol]をあらわす曲線として最も適したものを下図の(ア)～(エ)の中から1つ選べ。ただし、298 K で行った実験において発生した酸素の総物質質量を実線で示す。



III エステルに関する次の問1と問2に答えよ。有機化合物の構造式は、記入例にならって書け。

(配点率 25%)

構造式の記入例



問1 次の実験1～4に示した実験結果にあてはまるエステルA～Dの構造式を書け、ただしA～Dはいずれも環状構造をもたず、分子式C_mH_nO₂で表される分子量100未満の化合物である。

〔実験1〕 1 molのAに、適切な触媒を用いて水素を付加させると、1 molの水素が消費された。また、Aを加水分解して得られるカルボン酸は臭素水を脱色した。

〔実験2〕 Bに実験1で使用した触媒を用いて、水素を付加させる反応を試みたが、水素はまったく付加しなかった。Bを加水分解して得られるアルコールを酸化するとケトンが生成した。

〔実験3〕 Cを加水分解すると、カルボン酸Xとアルデヒドが生成した。このアルデヒドを酸化すると、カルボン酸Xになった。

〔実験4〕 Dに実験1で使用した触媒を用いて、水素を付加させる反応を試みたが、水素はまったく付加しなかった。Dを加水分解するとカルボン酸Xとアルコールが生成した。このアルコールに、ヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて反応させると、特異臭をもつ黄色沈殿が生成した。また、このアルコールを酸化するとカルボン酸Xになった。

問2 安息香酸とエタノールからエステルを合成する方法の概略は以下の通りである。これに関する次の問(a)～(d)に答えよ。

丸底フラスコに安息香酸とエタノールを入れ、少量の濃硫酸と数粒の沸騰石を加え、還流冷却器をつけて、フラスコの内容物を湯浴で1時間沸騰させる。未反応のエタノールの大部分を蒸留でのぞき、^①残った反応溶液を水に投入する。ジエチルエーテル(エーテル)を加えてよく振りまぜ、静置して、二層に分離させる。水層を捨て、^②エーテル層に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、よく振り、静置して、二層に分離させる。水層を捨て、^③エーテル層を飽和食塩水と振りまぜた後、エーテル層を三角フラスコに移し、粒状の無水塩化カルシウムを少量加えて、しばらく放置する。塩化カルシウムをろ過で除き、エーテルを蒸発させると特徴ある匂いの液体としてエステルが得られる。

- (a) 下線部①について、ここで起こる反応を化学反応式で書け。有機化合物の構造は構造式で示せ。
- (b) 下線部②と③の実験操作では図1に示した実験器具を用いる。次の問(i)と(ii)に答えよ。
- (i) この実験器具の名称を書け。
- (ii) 下線部②の操作で、エーテル層は図1のAまたはBのどちらであるか、記号で答えよ。

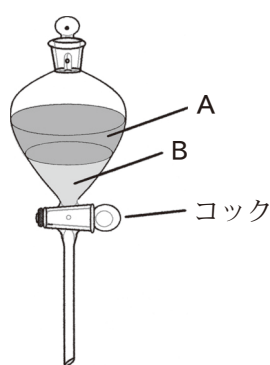


図1

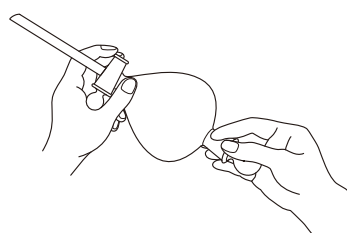


図2

- (c) 下線部③について、次の問(i)と(ii)に答えよ。
- (i) この操作は未反応の安息香酸を除去するために行う。この操作により安息香酸で起こる反応を化学反応式で書け。有機化合物の構造は構造式で示せ。
- (ii) 図1の実験器具を使用する際には図2のように持って振りまぜ、時々、コックを開ける必要がある。コックを開ける理由を書け。
- (d) ここで示したような、酸触媒を用いるカルボン酸とアルコールからのエステル合成反応は平衡反応である。この平衡反応について、次の問(i)と(ii)に答えよ。
- (i) 各化学種の濃度を、[カルボン酸]、[アルコール]、[エステル]、ならびに他の平衡に参与する物質があれば、その物質名を[]内に示して[物質名]と表し、これらを用いて平衡定数 K を書け。
- (ii) この平衡反応を適切な溶媒を用いて、カルボン酸とアルコールをともに含む溶液で行った。カルボン酸の反応前の濃度(初濃度)を 1.0 mol/L とした場合、平衡に達した際の溶液中のエステル濃度を 0.90 mol/L にしたい。必要なアルコールの初濃度 [mol/L] を、計算過程を示して有効数字2桁で答えよ。ただし、反応の平衡定数 K は 4.0 とする。また、反応を通じて溶液は均一で、その体積は一定であるものとする。

- IV 次の文を読んで、問1～問4に答えよ。ただし、重合体の重合度は十分に大きく、末端について考慮する必要はないものとする。数値は、有効数字2桁で答えよ。(配点率25%)

高分子とは、非常に多数の原子が共有結合することによってできた巨大な分子のことである。高分子化合物のうち、天然に存在せず、人工的につくられたものを合成高分子化合物といい、低分子量の分子である(ア)を多数結合させてつくられる。この反応過程を重合といい、重合で生じる高分子を重合体という。重合には、(ア)どうしの間で水のような簡単な分子がとれて結合する(イ)重合や、(ア)がもつ不飽和結合を開きながら反応が進む(ウ)重合のほか、環状構造をもつ(ア)が環の結合をほどこしながら重合する(エ)重合などがある。さらに、(イ)重合と(ウ)重合が組み合わさった、(オ)によってつくられる合成高分子化合物もある。

熱や圧力を加えて成形することができる合成高分子化合物のことを合成樹脂という。合成樹脂は、さらに熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂に分類される。一般に熱可塑性樹脂は(カ)状の構造をもつ高分子からなる。加熱することで様々なかたちに成形することができ、繊維として利用されるものもある。一方、熱硬化性樹脂は、重合度が低くて軟らかい段階で成形し、そののちに加熱することで(キ)状の構造が発達して硬化する。耐熱性が要求される材料として用いられる。

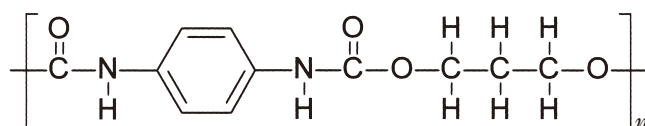
弾性を示す高分子化合物のことをゴムという。ゴム材料を合成するとき、より高い弾性や耐久性を得るために、別の物質を加えて反応させ、高分子どうしを結びつけることがある。とくに天然ゴムに対して、硫黄を用いて行うこの操作のことを加硫とよび、硫黄を数%加えると弾性ゴムとなる。さらに硫黄を数十%加えて長時間加熱すると架橋が進み、(ク)と呼ばれる固いプラスチック状の材料となる。

問1 上の文中の(ア)～(ク)にあてはまる最適な語句を書け。

問2 下線部①の重合によってつくられるナイロン66は、ヘキサメチレンジアミンおよびアジピン酸を原料とする熱可塑性樹脂であり、合成繊維として世界で初めて製品化された。ナイロン66に関して、次の問(a)～(c)に答えよ。

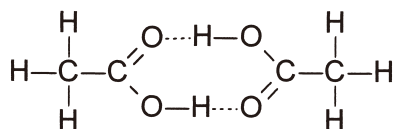
(a) 構造式の記入例1にしたがって、ナイロン66の構造式を書け。

構造式の記入例1



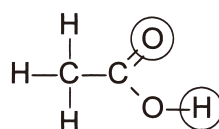
- (b) ナイロン 66 の分子は、水素結合などの分子間力によって規則正しく配列し、丈夫な結晶をつくる。左下図は、二つの酢酸分子が水素結合を形成し、二量体となっている例を示す。問(a)の答えで書いたナイロン 66 の構造式において、隣の分子と水素結合を形成する可能性のあるすべての原子を選び、構造式の記入例 2 にしたがって、○で囲んで示せ。

水素結合により二量体となった酢酸分子



……は水素結合をあらわす

構造式の記入例 2



水素結合を形成する原子をすべて○で囲む

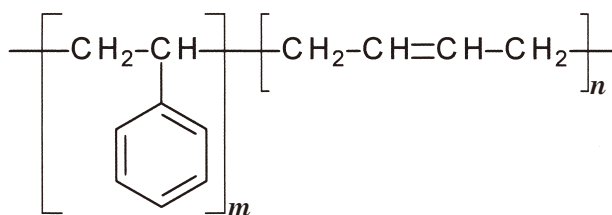
- (c) 113 g のナイロン 66 を得るために必要な、ヘキサメチレンジアミンおよびアジピン酸の質量(g)を求めよ。計算過程も示せ。ただし、用いた物質はすべて反応に使われるものとする。

- 問 3 下線部②の重合によってつくられるフェノール樹脂は、優れた耐熱性をもつ熱硬化性樹脂である。次の文章について、(ケ)～(セ)にあてはまる最適な語句を書け。

フェノール樹脂は、一般にフェノールと(ケ)を原料として、(コ)や(サ)とよばれる、成形可能な中間生成物を経由して合成される。そのうち(コ)は、(シ)触媒を用いて合成され、成形したのちにさらに加熱することでフェノール樹脂とする。一方、(サ)は(ス)触媒を用いて合成されるが、加熱しただけでは軟化するだけであり、(セ)を加えて加熱成形することでフェノール樹脂となる。

- 問 4 下線部③のゴムのひとつであるスチレン-ブタジエンゴム(SBR)は、スチレンおよびブタジエンを用いて共重合によって合成され、タイヤなどに広く用いられている。SBR の構造式は下図のように表される。 m および n は、ひとつの重合体を構成するそれぞれの繰り返し単位の重合度を示すが、各繰り返し単位は重合体中で無秩序にならんでいる。

ある SBR を 200 g とり、適切な触媒を用いて水素を添加したところ、標準状態で 56.0 L に相当する水素が消費された。このとき、ひとつの重合体に含まれるスチレン単位およびブタジエン単位のそれぞれの重合度 m および n の比率を、最も簡単な整数比で答えよ。計算過程も示せ。ただし、水素はブタジエン単位にある二重結合のみと、完全に反応したとして考えよ。



(以 上)