

「化 学」

試験時間 90 分

配点 150 点

※物理と化学から 1 科目を選択し，解答しなさい。

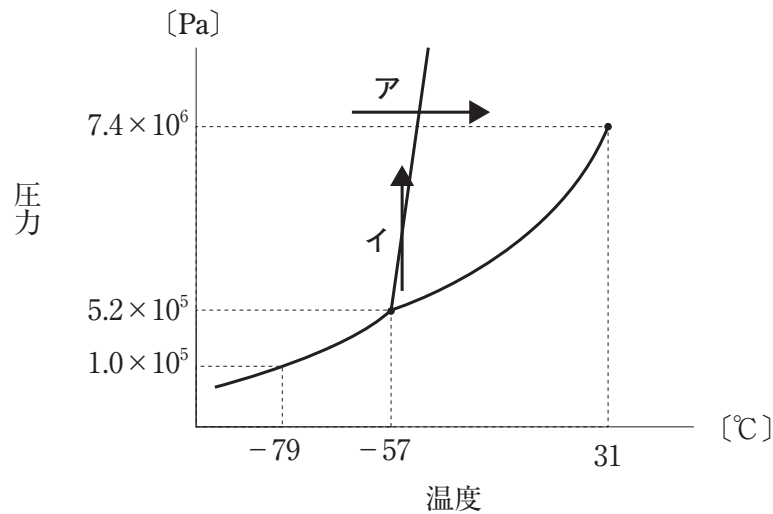
※選択解答する科目は，解答用紙にある「選択科目チェック欄」
に☑を記入しなさい。

【過去問題に関する追記】

「答え」のみ記入する解答と、「選択肢」や「構造式」
を記入する解答がある。

【1】 以下の各問いに答えよ.

- (1) 次の図は、二酸化炭素の状態図の概略図である. 状態図は3本の曲線によって、固体・液体・気体の3つの状態に分けており、それぞれの曲線上では、その曲線によって分けられる2つの状態が共存している. 図の矢印ア・イのように状態が変化するとき、一定物質量の二酸化炭素の体積はどのように変化するか. その組合せとして適切なものを下の①～④から選べ.



図

- ① ア … 大きくなる, イ … 大きくなる
- ② ア … 大きくなる, イ … 小さくなる
- ③ ア … 小さくなる, イ … 大きくなる
- ④ ア … 小さくなる, イ … 小さくなる

- (2) 次の①～⑤の原子のうち、陽子の数と中性子の数が等しいものをすべて選べ.

- ① ${}^1\text{H}$ ② ${}^{12}\text{C}$ ③ ${}^{18}\text{O}$ ④ ${}^{28}\text{Si}$ ⑤ ${}^{40}\text{Ca}$

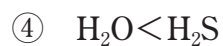
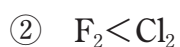
(3) 濃度未知の塩酸の濃度を中和滴定によって測定した。水酸化ナトリウム標準液はメスフラスコを用いて調製した。塩酸はホールピペットを用いてコニカルビーカーにはかりとり、そこに水酸化ナトリウム標準液をビュレットから滴下し、中和滴定を行った。次の①～⑤の実験器具の操作に関する文のうち、誤って実験前の塩酸の濃度が実際よりも大きく測定されてしまうものをすべて選べ。

- ① 塩酸をはかりとるホールピペットの内部を純水ですすいでから内部がぬれたまま使用する。
- ② はかりとった塩酸を加えるコニカルビーカーの内部を純水ですすいでから内部がぬれたまま使用する。
- ③ 水酸化ナトリウム水溶液を調製するメスフラスコの内部を純水ですすいでから内部がぬれたまま使用する。
- ④ 水酸化ナトリウム水溶液を滴下するビュレットの内部を純水ですすいでから内部がぬれたまま使用する。
- ⑤ 水酸化ナトリウム水溶液をビュレットの先端まで満たさずに滴定を始める。

(4) ある有機化合物 4.00 g を内容積 1.00 L の丸底フラスコに入れ、フラスコの先端を小さな穴があいたアルミニウム箔でおおった。フラスコ全体を加熱して 127℃ に保ったところ、内部の有機化合物は完全に気化し、フラスコ内部はこの有機化合物の蒸気のみで満たされた。フラスコを 27℃ まで冷却すると、フラスコ内の有機化合物の蒸気はもれなく凝縮し、2.35 g の有機化合物がフラスコ内に残った。この有機化合物の分子量として適切なものを次の①～⑥から選べ。ただし、27℃ での有機化合物の飽和蒸気圧は無視するものとし、大気圧は 1.0×10^5 Pa、気体定数は $R = 8.3 \times 10^3$ Pa·L/(K·mol) とする。

- ① 35 ② 42 ③ 55 ④ 68 ⑤ 78 ⑥ 133

(5) 次の①～⑤のうち，2つの物質の沸点を不等号によって表したものとして適切なものをすべて選べ．



(6) 162 g のセルロース $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_n$ に無水酢酸と氷酢酸，少量の濃硫酸を完全に作用させると，トリアセチルセルロース $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OCOCH}_3)_3]_n$ が生成する．トリアセチルセルロースをおだやかに加水分解したところ，エステル結合の一部が加水分解されて 250.2 g のアセチルセルロースが得られた．このとき，トリアセチルセルロースのエステル結合のうち加水分解されたものは何％か．適切なものを次の①～⑥から選べ．ただし，原子量は $\text{H}=1.0$ ， $\text{C}=12$ ， $\text{O}=16$ とする．



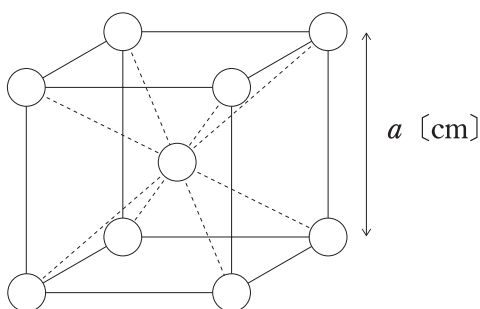
【2】 次の文章〔A〕〔B〕を読み、以下の各問いに答えよ。

〔A〕

鉄 Fe は地殻中に多く存在する元素であり、地球の中心部にある核の構成元素でもある。鉄は天然には主に赤鉄鉱 Fe_2O_3 や磁鉄鉱 Fe_3O_4 からなる鉄鉱石として産出し、鉄鉱石を高炉（溶鉱炉）内でコークスから生じる一酸化炭素で還元していくと鉄の単体が得られる。

- (1) 一酸化炭素によって Fe_2O_3 と Fe_3O_4 が還元されて Fe を生成する反応の化学反応式をそれぞれ記せ。
- (2) 酸化鉄以外の不純物を 18.0 % 含む鉄鉱石 10.0 kg を、コークスから生じる一酸化炭素によって完全に還元したところ、5.88 kg の純粋な鉄が得られた。得られた Fe の物質質量は何 mol か。有効数字 3 桁で記せ。ただし、原子量は $\text{O} = 16.0$, $\text{Fe} = 56.0$ とし、この鉄鉱石に含まれていた酸化鉄は Fe_2O_3 と Fe_3O_4 のみとし、不純物には Fe は含まれていないものとする。
- (3) (2) のとき、この鉄鉱石に含まれていた Fe_2O_3 と Fe_3O_4 の物質質量比 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_3\text{O}_4$) を最も簡単な整数比で記せ。

- (4) 純鉄の結晶構造は常温で体心立方格子となる。鉄の原子半径が 1.24×10^{-8} cm のとき、図に示された単位格子の一辺の長さ a は何 cm か。有効数字3桁で記せ。ただし、原子は完全な球体であり、結晶内で最も近い距離に位置する原子どうしは互いに接しているものとする。また必要であれば $\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$ を用いること。

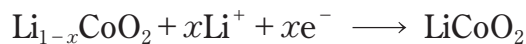
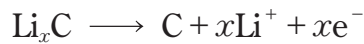


図

- (5) (4)のとき、鉄の結晶の密度は何 g/cm^3 か。有効数字2桁で記せ。ただし、原子量は $\text{Fe} = 56$, アボガドロ定数は $N_A = 6.0 \times 10^{23}/\text{mol}$ とし、必要であれば $1.24^3 = 1.9$ を用いよ。

[B]

スマートフォンやデジタルカメラなどに利用されているリチウムイオン電池は二次電池であり、小型・軽量だが起電力が約 3.7 V と高電圧である。電極にはリチウムを含む黒鉛 Li_xC とコバルト酸リチウム $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ を使用したものが多く、放電時には次のように反応する。



(x は 0 ~ 1 の実数であり、各原子の構成を整数比で表すことが難しいので、小数を用いて表す。)

放電や充電に伴い、正極と負極の間を Li^+ が移動するのが、リチウムイオン電池の特徴である。

(6) リチウムイオン電池の正極活物質と、放電によって生成する LiCoO_2 の Co の酸化数の組合せとして適切なものを次の①~⑥から選べ。

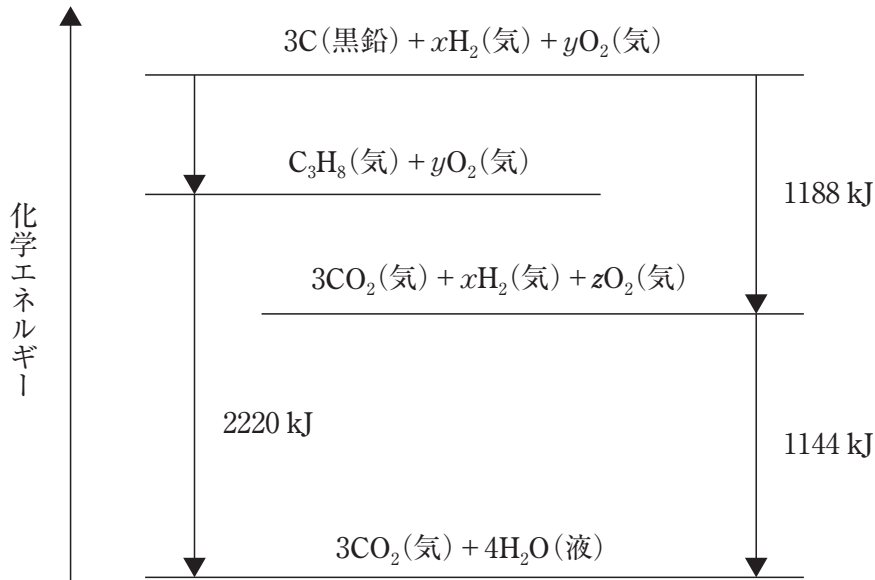


(7) あるリチウムイオン電池を 1.0 時間放電し、3.7 Wh (ワットアワー) の電力量を取り出した。このとき、負極と正極の間を移動した Li^+ の物質量は何 mol か。有効数字 2 桁で記せ。ただし、放電時、このリチウムイオン電池の電極間の電圧は 3.7 V で一定とし、ファラデー定数は $F=9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ とする。また、電力 [W] は電圧 [V] と電流 [A] の積によって求められ、電力量 [Wh] は電力 [W] と時間 [h] の積によって求められる。

【3】 次の文章〔A〕〔B〕を読み、以下の各問いに答えよ。

〔A〕

次の図はプロパン C_3H_8 1 mol の生成熱と燃焼熱の関係を示したものである。

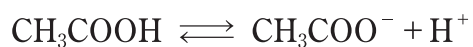


図

- (1) 図中の $x \sim z$ にあてはまる数を記せ。
- (2) 黒鉛の燃焼熱と水素の燃焼熱、プロパンの生成熱はそれぞれ何 kJ/mol か。それぞれ整数値で記せ。
- (3) エタンとプロパンの混合気体 310 g を完全燃焼したところ、15780 kJ の熱が発生した。この混合気体中のエタンとプロパンの物質質量比 ($C_2H_6 : C_3H_8$) を最も簡単な整数比で記せ。ただし、原子量は $H=1.0$, $C=12$ とし、エタン C_2H_6 の燃焼熱は 1560 kJ/mol とする。
- (4) (3)のとき、この混合気体を完全燃焼させるために最低限必要な酸素の体積は $27^\circ C$, 1.0×10^5 Pa において何 L か。有効数字 2 桁で記せ。ただし、気体定数は $R=8.3 \times 10^3$ Pa \cdot L/(K \cdot mol) とする。

[B]

酢酸を水に溶かすと、水溶液中でその一部が電離して電離平衡の状態となる。



酢酸の電離定数 K_a は水溶液中の物質のモル濃度 ($[\text{CH}_3\text{COOH}]$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$, $[\text{H}^+]$) を用いて次式で表され、25°C で $K_a = 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ である。ただし、水の電離は無視できるものとする。

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

- (5) 25°C の酢酸水溶液の平衡時の $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ が c [mol/L] のとき、水溶液の pH を c と K_a を用いて記せ。
- (6) 25°C での酢酸の電離度が 0.30 のとき、酢酸水溶液の平衡時の $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ は何 mol/L か。有効数字 2 桁で記せ。

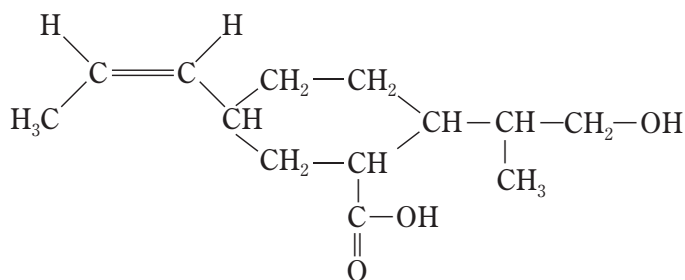
【4】 以下の各問いに答えよ.

炭素原子間に不飽和結合をもつ炭化水素を不飽和炭化水素といい，二重結合を1つ含むものをアルケン，三重結合を1つ含むものをアルキンという.

不飽和炭化水素は不飽和結合の炭素原子に他の原子や原子団が結合し，新たな単結合を生成する付加反応を起こしやすい. 例えばエテン（エチレン） C_2H_4 に水分子 H_2O が付加すると化合物 **A** が生成し，エチン（アセチレン） C_2H_2 に水分子が付加すると不安定な中間体（一次生成物）**B** を経て安定な化合物 **C** が生成する. また，プロペン C_3H_6 に水が付加すると化合物 **D** と **E** が生成する. このように付加反応によって2種類の化合物が生成するときは生成量の多い方を主生成物，少ない方を副生成物という. アルケンへの水分子の付加反応では，結合している水素原子の数が多い方の炭素原子に水素が結合し，結合しているアルキル基の数が多い方の炭素原子にヒドロキシ基が結合したものが主生成物となる. これをマルコフニコフ則といい，プロペンに水分子を付加した場合，化合物 **D** が主生成物となる. マルコフニコフ則はアルキンに水分子が付加したときに生成する主生成物と副生成物を予想する際にも適用できる. なお，化合物 **E** を適切な条件で酸化すると，銀鏡反応を示さない化合物 **F** が生成した.

(1) 化合物 **A** ~ **F** の構造式を例にしたがって記せ.

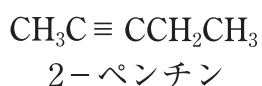
例)



(2) 分子式 C_4H_8 で表される化合物の異性体について，立体異性体を考慮してその構造式を(1)の例にしたがってすべて記せ.

(3) 分子式 C_4H_8 で表されるアルケンの異性体それぞれに対し、水分子が付加したときに生成する化合物の数は立体異性体も考慮すると合計で何種類か記せ。

(4) 2-ペンチンは下図の構造式で表される。



2-ペンチンに水分子が付加したときに生成する化合物の示性式として適切なものを次の①～⑥からすべて選べ。ただし、2-ペンチンへの水分子の付加ではエチンへの反応と同様に、不安定な中間体を経て安定な化合物が生成するものとする。

- | | |
|--|--|
| ① $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ | ② $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ |
| ③ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ | ④ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ |
| ⑤ $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | ⑥ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$ |

(5) 炭素数4以下の炭化水素で分子内に不飽和結合を1つ含む化合物 **G** に水分子を付加したところ、ヨードホルム反応に陽性の化合物 **H** が主生成物、ヨードホルム反応に陰性の化合物 **I** が副生成物として得られた。主生成物 **H** を元素分析したところ、質量百分率で C : 66.7%, H : 11.1%, O : 22.2% であった。化合物 **G** の示性式として適切なものを次の①～⑥から選べ。ただし、原子量は H = 1.0, C = 12, O = 16 とする。

- | | |
|--|---|
| ① $\text{CH}\equiv\text{CCH}_3$ | ② $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ |
| ③ $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ | ④ $\text{C}(\text{CH}_3)_2=\text{CH}_2$ |
| ⑤ $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$ | ⑥ $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ |