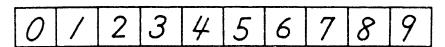
# 理科

(化 学)

120 分

### 注 意 事 項

- 1. 試験開始の合図までこの問題冊子を開かないこと。
- 2. 本問題冊子は18ページ、答案用紙は1ページである。
- 3. 答案用紙の右上枠内には、**受験番号**を記入し、左上段の枠内には、受験番号の **下2桁**の数字を忘れずに記入すること。
- 4. 解答はすべて答案用紙の所定欄に記入すること。
- 5. 答案用紙に記入する受験番号および解答の数字の字体は、下記の例にならい、 明瞭に記入すること。

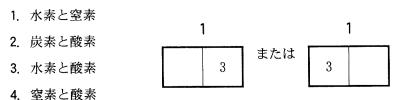


6. 解答上の注意は、裏表紙に記載してあるので、この問題冊子を裏返して必ず読むこと。ただし、問題冊子を開いてはいけない。

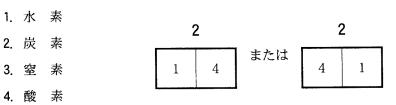
化学の問題は大きな3つのグループ、第I問(問題 $1\sim3$ )、第I問(問題 $4\sim6$ )、第I問(問題 $1\sim3$ )から構成されている。

**注意 I** 問題 1 の問 i , 問題 2 の問 ii , 問題 3 の問 i , 問題 4 の問 i , 問題 6 の問 i , 問題 7 の問 i ~問iii , 問題 9 の問 v については , <u>1 つまたは 2 つの正解</u>がある。答案用紙の各問題番号の下の枠の中に , 正解の番号を<u>数字</u>で記入せよ。

解答例: 1 水はどんな元素からできているか。

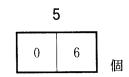


解答例: 2 水を構成している元素は、つぎのうちどれか。



注意 **II** その他の問題については答案用紙の問題番号の下の枠の中に、0から9までの適当な数字を1枠に1つ記入せよ。

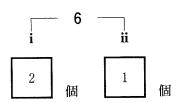
解答例: 5 ベンゼン分子は何個の炭素原子で構成されているか。



解答例: 6 つぎの問に答えよ。

問i 水分子には何個の水素原子が含まれているか。

問ii 水分子には何個の酸素原子が含まれているか。



### **第 I 問** (50 点満点)

問題 1 の間 i 、問題 2 の間ii 、問題 3 の間 i については、1 つまたは 2 つの正解がある。答案用紙の各問題番号の下の枠の中に、正解の番号を数字で記入せよ。その他の間については、答案用紙の問題番号の下の枠の中に、0 から 9 までの適当な数字を1 枠に 1 つ記入せよ。

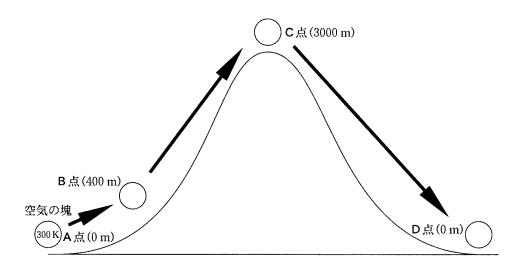
**1** 容積を変えることで圧力を一定に保つ容器の中に、エタン、エチレン、アセチレンの混合気体が入っている。各気体の物質量の総和は 1.00 mol である。25 ℃ でこの容器に水素と白金触媒を加えて十分に長い時間反応させたところ、反応後の25 ℃ における容積は水素を加えた直後の容積の  $\frac{5}{8}$  に減少した。つぎに容器内の白金触媒を取り除き、 $\binom{1}{8}$  十分な量の酸素を加えて完全燃焼させたところ、1850 kJ の発熱があった。一方、 $\binom{1}{8}$  水素を加える前の混合気体を完全燃焼させると、1400 kJ の発熱があることがわかっている。つぎの間に答えよ。ただし、白金触媒の体積は無視でき、気体はすべて理想気体としてふるまうものとする。また、エタン、エチレン、アセチレン、水素の燃焼熱はそれぞれ 1560, 1410, 1300, 290 kJ/mol とする。

#### 問i つぎの記述のうち、正しいものはどれか。

- 1. エタン, エチレン, アセチレンを完全燃焼させると, 生成する二酸化炭素 1 mol あたりの発熱量が一番大きいものはアセチレンである。
- 2. エタン, エチレン, アセチレンを完全燃焼させると, 生成する水 1 mol あ たりの発熱量が一番大きいものはエタンである。
- 3. エタン, エチレン, アセチレンを完全燃焼させると, 消費される酸素 1 mol あたりの発熱量が一番大きいものはアセチレンである。
- 4. 下線(ア)と(イ)で示した燃焼で生成する二酸化炭素の物質量は(ア)の方が多い。
- 5. 下線(ア)と(イ)で示した燃焼で消費される酸素の物質量は(ア)の方が多い。

問ii	下線⑦で示した燃焼で生成した水の物質量はいくらか。解答は小数点以下第
	2位を四捨五入して、下の形式により示せ。
	mol
問iii	下線(イ)で示した燃焼で生成する水の物質量はいくらか。解答は小数点以下第 2位を四捨五入して、下の形式により示せ。
	mol

2 フェーン現象は、水蒸気を多く含んだ空気が山の斜面にそって上昇する際に雨が降り、山を越えて下降する際に気温が高くなる現象である。この現象をある空気の塊を使って考える。この空気の塊はまわりの空気と混じり合わないで上昇、下降する。また、まわりの空気と熱のやりとりをせず、まわりの空気の温度の影響を受けない。空気の塊は上昇すると膨張し、その温度が下がる。空気の塊が上昇する際、ある地点で水蒸気が飽和蒸気圧に達する。さらに上昇すると水蒸気が凝縮して水滴となり、空気の塊から分離する。空気の塊は下降すると圧縮され、その温度が上がる。



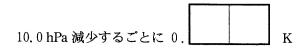
空気の塊が、つぎの条件に従って、図のようにA点からD点に移動したとする。下の問に答えよ。ただし、窒素、酸素、水蒸気はそれぞれ理想気体として取り扱い、気体定数は $83.1\,hPa\cdot l/(K\cdot mol)$ 、各元素の原子量は、H=1、N=14、O=16とする。

- ア) A点において, 空気の塊は 80.0 mol の窒素, 20.0 mol の酸素, 3.00 mol の水蒸気からなり, 温度は 300 K である。A点とD点における空気の塊の 圧力は 1000 hPa である。
- イ) 空気の塊は高さ 400 m のB点で飽和蒸気圧に達し、3000 m のC点を越え、D点まで下降する。水蒸気の凝縮はB点からC点で起こる。
- ウ) 空気の塊の圧力は、100 m 上昇(下降)するごとに 10.0 hPa 減少(増加)する。
- エ) 水蒸気の凝縮を伴わない場合, 空気の塊の温度は, 圧力が 10.0 hPa 減少 (増加)するごとに 1.00 K 下がる(上がる)。

問i B点における水の飽和蒸気圧はいくらか。解答は小数点以下第1位を四捨五入して、下の形式により示せ。



問ii 空気の塊がB点からC点に上昇する際, 1.00 mol の水蒸気が凝縮し,凝縮熱がすべて空気の塊を温めるために使われたとする。このとき圧力が10.0 hPa減少するごとに空気の塊の温度はいくら下がるか。解答は小数点以下第3位を四捨五入して,下の形式により示せ。ただし,水蒸気の凝縮熱は温度によらず45.0 kJ/mol とする。また,この空気の塊全体の温度を1.00 K上げるのに必要な熱量は,空気の塊の温度と水蒸気含有量によらず3.00 kJとする。



問iii つぎの記述のうち、誤っているものはどれか。

- 1. D点での空気の塊の密度は、C点での空気の塊の密度より大きい。
- **2. A**点での空気の塊に含まれる水蒸気の物質量が 3.0 mol の場合と 2.5 mol の場合を比べると、**D**点での空気の塊の温度は、2.5 mol のときの方が低い。
- 3. C点の高さを 3000 m から 3500 m にすると、D点での空気の塊の温度は高くなる。
- **4. A**点での空気の塊の温度を 300 K から 2 K 下げると, **D**点での空気の塊の温度も 2 K 下がる。
- 5. 標準状態で、乾燥した空気と水蒸気を含んだ空気を比較すると、水蒸気を 含んだ空気の方が密度は小さい。

- **3** 金属の単体の結晶に関するつぎの問に答えよ。ただし、ある原子の中心から他の原子の中心までの距離を原子間距離といい、結晶中で、ある原子から最も近い位置にある原子を最近接原子、最近接原子までの距離を最近接原子間距離という。また、アボガドロ数は  $6.02 \times 10^{23}$ 、平方根および立方根(三乗根)の値は本問題末尾の表のとおりとする。
  - 問i つぎの記述のうち、誤っているものはどれか。
    - 1. 面心立方格子では単位格子あたりの原子の数は4個である。
    - 2. 体心立方格子では単位格子あたりの原子の数は2個である。
    - 3. 面心立方格子の単位格子の一辺の長さは、最近接原子間距離の $\sqrt{2}$  倍である。
    - **4**. 体心立方格子の単位格子の一辺の長さは、最近接原子間距離の√3 倍である。
    - 5. 面心立方格子では1つの原子に対する最近接原子の数は8個である。
    - 6. 体心立方格子では1つの原子に対する最近接原子の数は8個である。

問ii つぎの表に示す金属の結晶を、最近接原子間距離が短いものから順に並べる と、銀は何番目になるか。

金	属	結晶構造	モル質量 M(g/mol)	結晶の密度 D(g/cm³)	M/D (cm <sup>3</sup> /mol)
リチ	ウム	体心立方格子	6. 94	0. 536	12. 9
アルミニウム		面心立方格子	27. 0	2. 70	10.0
鉄		体心立方格子	56. 0	7. 81	7. 17
銀		面心立方格子	108	10. 5	10. 3

問iii 問ii の4種類の結晶の最近接原子間距離のうち、最大のものは最小のものの何倍か。解答は小数点以下第2位を四捨五入して、下の形式により示せ。



### 平方根, 立方根(三乗根)表

	2, 00	3, 00	4.00	5, 00	6.00	7. 00	8. 00	9. 00	10.0
平方根	1.41	1. 73	2.00	2. 24	2. 45	2.65	2, 83	3, 00	3, 16
立方根	1. 26	1. 44	1. 59	1.71	1.82	1. 91	2.00	2, 08	2. 15

### 第 Ⅱ 問 (50 点満点)

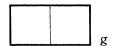
問題 4 の問 i 、問題 6 の問 i については、 1 つまたは 2 つの正解がある。答案用紙の各問題番号の下の枠の中に、正解の番号を数字で記入せよ。その他の問については、答案用紙の問題番号の下の枠の中に、0 から 9 までの適当な数字を 1 枠に 1 つ記入せよ。

### 4 遷移元素に関するつぎの問に答えよ。

**問i** つぎの操作  $1 \sim 6$  のうち、下線で示した原子の酸化数が反応によって減少するものはどれか。

- 1. クロム酸カリウム水溶液に硫酸を加える。
- 2. 二クロム酸カリウム水溶液に水酸化ナトリウムを加える。
- 3. 酸化マンガン(N)に塩酸を加える。
- 4. 酸化マンガン(N)に過酸化水素水を加える。
- 5. 硫酸で酸性にした硫酸鉄(Ⅱ)水溶液に過酸化水素水を加える。
- 6. 硫酸鉄(Ⅱ)水溶液中にニッケル板をつるす。

問 ii 窒素ガスを充たした加熱炉の中で、酸化鉄(III)と黒鉛を反応させた。その結果、すべての酸化鉄(III)が完全に還元され、炭素を含み、質量パーセントで純度 98.0% の鉄 200 g が生成した。このとき、一酸化炭素と二酸化炭素が物質量比 37:13 で発生した。一酸化炭素と二酸化炭素になった黒鉛の質量はいくらか。解答は小数点以下第 1 位を四捨五入して、下の形式により示せ。ただし、各元素の原子量は、C=12、O=16、Fe=56 とする。



— 7 —

## (下書き用紙)

5 つぎの文を読み、下の問に答えよ。

単体Aおよび化合物B~Dはいずれも元素Xを含み、常温常圧で気体である。また、それぞれつぎの性質を示す。

Aは無色、無臭で常温では化学的に安定である。

Bは無色、無臭で水にほとんど溶けない。(ア)空気中ですぐに酸化されCを生成する。

Cは赤褐色で、水と反応しBと化合物 Eを生成する。

Dは無色で特有の刺激臭をもち、水によく溶け弱塩基性を示す。工業的にはAと水素から合成される。<sub>の</sub>Dを酸化するとBと水が生成する。

- 問i Xの酸化数が増加する順に $A \sim E$ を並べたとき、AおよびCはそれぞれ何番目か。
- 問ii ある量のDを原料として、つぎの一連の反応を行った。まず、下線(か)の反応を行い、DをBと水に変換した。つぎに、生成したBに下線(ア)の反応を行い、Cを得た。その後、得られたCをすべて用いて、酸素のない条件下で下線(イ)の反応を行い、生成したBを除去してEの水溶液を得た。この水溶液に水を加えて正確に1.001にした。そのうちの10.0 mlをとり、濃度0.100 mol/lの水酸化バリウム水溶液を用いて滴定したところ、中和するのに87.0 mlを要した。

原料として用いたDの物質量,および一連の反応で消費した酸素の物質量は それぞれいくらか。解答は小数点以下第2位を四捨五入して,下の形式により 示せ。

Dの物質量:		mol
酸素の物質量:		mol

### (下 書 き 用 紙)

- 6 イオン結晶に関するつぎの間に答えよ。
  - **問i** つぎの記述のうち、誤っているものはどれか。
    - 1. イオン結晶は、一般に硬いがもろい。
    - 2. イオン結晶は陽イオンと陰イオンから構成されているので、水によく溶ける。
    - 3. イオン結晶を融解するとイオンが動きやすくなるので、電気を通しやすく なる。
    - 4. ともに NaCl 型構造をもつ NaF 結晶と MgO 結晶では、イオンの価数の大きな MgO 結晶の方が高い融点をもつ。
    - 5. NaF 結晶と MgO 結晶を構成するイオンはすべて同じ電子配置をとり、その大きさは元素の原子番号が大きいものほど大きい。
  - 問证 KCI 結晶を気体状の陽イオン  $K^+$ と陰イオン  $CI^-$ にする反応は、つぎの熱化学方程式で表される吸熱反応である。

$$KCl(固) = K^{+}(気) + Cl^{-}(気) + Q$$

このときの熱量 Q はいくらか。解答は有効数字 3 桁目を四捨五入して,下の形式により示せ。

ただし、 $KCI(\mathbb{D})$ の生成反応と  $K(\mathbb{D})$ の昇華は、それぞれつぎの熱化学方程式で与えられる。

$$K(B) + (\frac{1}{2}) Cl_2(気) = KCl(B) + 437 kJ$$
  
 $K(B) = K(気) - 89 kJ$ 

また、Cl₂(気)の結合エネルギーは240 kJ/mol, K(気)のイオン化エネルギーは419 kJ/mol. Cl(気)の電子親和力は349 kJ/mol である。

$$Q = \times 10^2 \,\mathrm{kJ}$$

# (下書き用紙)

### 第Ⅲ問 (50 点満点)

問題7の問i~問iii,問題9の問vについては,1つまたは2つの正解がある。答案用紙の各問題番号の下の枠の中に,正解の番号を数字で記入せよ。その他の問については,答案用紙の問題番号の下の枠の中に,0から9までの適当な数字を1枠に1つ記入せよ。

### **7** つぎの文を読み、下の問に答えよ。

純物質としてもっとも古くから大量に得られていた有機化合物の一つに化合物 A がある。4世紀にはすでに結晶化された化合物 A が甘味料として使用されていたといわれている。サトウキビから化合物 A を取り出す産業も14世紀以降盛んに行われてきた。19世紀になってサトウキビ以外の原料から甘味料を得る試みがなされ、ブドウ汁から化合物 B が単離された。化合物 B が 脱水縮合した構造をもつものにデンプンやセルロースがある。セルロースは、半透膜、写真用フィルムなどの機能性材料の原料としても使われている。

### 問i つぎの記述のうち、正しいものはどれか。

- 1. 化合物Aに希硫酸を作用させると転化糖が得られる。
- 2. 化合物 A はフェーリング液を還元する。
- 3. 化合物 A はヨウ素デンプン反応により呈色する。
- 4. 化合物 A は水溶液中で 3 種類の異性体として存在する。
- 5. アミロペクチンを酸で加水分解すると、化合物 A が得られる。
- 6. 化合物Bの発酵によって二酸化炭素とエタノールが生じる。
- 7. ヒトは化合物 B を体内でアミロースという多糖に変換して貯蔵している。

問ii つぎの高分子化合物 1 ~ 5 のうち,下線の反応形式で重合した構造をもたないものはどれか。

- 1. ポリエチレンテレフタラート
- 2. ポリエチレン
- 3. ナイロン66
- 4. タンパク質
- 5. ポリ塩化ビニル

問诫 つぎの記述のうち、誤っているものはどれか。

- 1. 水への溶解性の違いからデンプンと化合物 B を区別できる。
- 2. 熱水への溶解性の違いからデンプンとセルロースを区別できる。
- 3. ニンヒドリン反応により化合物 A と化合物 B を区別できる。
- 4. チンダル現象の有無により、デンプン水溶液と化合物Bの水溶液を区別できる。
- 5. 化合物 A と化合物 B を 1 g ずつ、それぞれ 1 kg の水に溶かした溶液の凝固点は同じである。
- 6. デンプンと化合物Aの混合水溶液をセロハン膜でできた袋に入れて, ヨウ素ヨウ化カリウム水溶液の入ったビーカーに浸すと, 袋内の水溶液だけが青紫色になる。

- 8 化合物A~Cは分子量が160以下で、ベンゼン環をもち、炭素、水素、酸素、窒素以外の原子を含まない。つぎの記述①~⑩を読み、下の問に答えよ。ただし、「分液操作」とは、水および水と混ざり合わない有機溶媒とを分液漏斗の中でよく振り混ぜた後、有機溶媒の層(有機層)と水の層(水層)を別々に取り出すことをいう。また、各元素の原子量は、H=1、C=12、N=14、O=16とする。
  - ① 化合物 A~Cを含むジエチルエーテル溶液に十分な量の水酸化ナトリウム 水溶液を加えて、分液操作を行った。
  - ② ①の水層に二酸化炭素を十分通じた後,ジエチルエーテルを加えて分液操作を行った。
  - ③ ②の有機層からジエチルエーテルを蒸発させ、化合物 A を得た。
  - ④ ①の有機層に十分な量の希塩酸を加えて分液操作を行った。
  - ⑤ ④の有機層からジエチルエーテルを蒸発させ、化合物 B を得た。
  - ⑥ ④の水層に水酸化ナトリウム水溶液を加えて塩基性にした後,ジエチルエーテルを加えて分液操作を行った。
  - (7) ⑥の有機層からジエチルエーテルを蒸発させ、化合物 C を得た。
  - ⑧ 化合物Aおよび化合物Bを無水酢酸と反応させてエステル化すると、それ ぞれ化合物D、化合物Eを生成した。
  - ⑨ 化合物Dおよび化合物Eをそれぞれ 20.5 mg 完全燃焼させると、どちらの場合にも二酸化炭素 55.0 mg および水 13.5 mg だけを生成した。
  - ⑩ 化合物 C 108 mg を十分な量の無水酢酸と反応させると、化合物 F 192 mg を生成した。
  - 問i 化合物Aを構成している炭素と水素の数はそれぞれいくつか。
  - 問ii 化合物Bの構造として可能なものはいくつあるか。ただし、光学異性体は考慮しないものとする。

問iii 化合物 A および化合物 C はつぎの式に示すように、下の<ア群>の中の化合物を原料として、<イ群>の中の2つの反応操作を順に利用することによりそれぞれ合成することができた。原料 I 、原料 II および反応1~反応4として適切なものはどれか。番号で答えよ。

#### <ア群>

- 1. トルエン
- 2. *m*-キシレン
- 3. クメン
- 4. フェノール
- 5. カークレゾール
- 6. クロロベンゼン
- 7. ニトロベンゼン
- 8. ベンゼンスルホン酸
- 9. 安息香酸

### <イ群>

- 1. 過マンガン酸カリウムの塩基性水溶液と反応させる。
- 2. スズおよび塩酸を用いて還元した後,水酸化ナトリウム水溶液を作用させる。
- 3. 濃硫酸を作用させ加熱する。
- **4.** 触媒(H₃PO₄)を用いてプロペンと反応 させる。
- 5. 希硫酸を作用させ加熱する。
- 6. 高温・高圧で二酸化炭素と反応させた後、酸性にする。
- 7. 塩酸に溶かして氷で冷却し、亜硝酸ナトリウム水溶液を作用させる。
- 8. 濃硫酸と濃硝酸の混合物を作用させ加熱する。
- 9. 固体の水酸化ナトリウムと混合して高温で融解した後、酸性にする。

**9** ドイツの A. Butenandt は、カイコ蛾の雌が放出し、雄を誘引する物質(性フェロモンと呼ばれる)の研究を 1930 年代から始め、50 万匹の雌のカイコ蛾からボンビコールと命名した性フェロモンを約 6 mg 単離・精製して、1959 年にその推定構造を発表した。ボンビコールの構造決定に関するつぎの文を読み、下の間に答えよ。ただし、各元素の原子量は、H=1、C=12、N=14, O=16 とする。なお、この問題文は Butenandt の実験を忠実に再現したものではない。

Butenandt は、精製の途中でボンビコールがヒドロキシ基をもつことに気がつき、ボンビコールを橙赤色で結晶化しやすい p-ニトロフェニルアゾ安息香酸のエステルに導き、再結晶を繰り返し、融点  $95\sim96$   $^{\circ}$  の純粋な結晶を得ている。ボンビコールの p-ニトロフェニルアゾ安息香酸エステルは、分子内に不斉炭素をもたず、また三重結合ももっていなかった。このエステルを加水分解すると定量的にボンビコールが得られた。

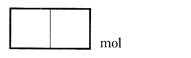
p-ニトロフェニルアゾ安息香酸 (分子式 C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 分子量 271)

得られたボンビコール 1.19 mg をパラジウム触媒の存在下で水素と完全に反応させたところ、1.21 mg の生成物 A が得られた。1.21 mg の生成物 A を完全燃焼させたところ、3.52 mg の二酸化炭素と 1.53 mg の水だけが得られた。

一方,ボンビコールのp-ニトロフェニルアゾ安息香酸エステル 4.91 mg を過マンガン酸カリウム水溶液と反応させたところ,p-ニトロフェニルアゾ安息香酸エステル基を含む 1 価のカルボン酸  $\mathbf{B}$  が 4.41 mg, 2 価のカルボン酸  $\mathbf{C}$  が 0.90 mg, 1 価のカルボン酸  $\mathbf{D}$  が 0.88 mg 得られた。このときの反応では,下図のような炭素-炭素二重結合が酸化的に切断され,他の官能基は影響を受けなかった。

$$R-CH = CH-R' \xrightarrow{KMnO_4} R-COOH + HOOC-R'$$

問i 1 mol の生成物 A を完全燃焼するために必要な酸素の物質量はいくらか。解 答は小数点以下第1位を四捨五入して、下の形式により示せ。



問ii 1 mol のボンビコールと反応する水素の物質量はいくらか。

**問iii** ボンビコールを構成している炭素と水素の数は、それぞれいくつか。

問iv 1価のカルボン酸Bを構成している炭素の数はいくつか。

問v ボンビコールとして考えられる構造に関するつぎの記述1~6のうち,正しいものはどれか。ただし、幾何異性体は考慮しないものとする。

- 1. 環構造をもつ。
- 2. メチル基 $(CH_3-基)$ の数が1つであるとすると、考えられる構造は1つである。
- 3. メチル基 $(CH_3-基)$ の数が2つであるとすると、考えられる構造は2つである。
- **4.** メチル基 $(CH_3$ -基)の数が3つであるとすると、考えられる構造は3つである。
- 5. 第一級アルコールであるとすると、考えられる構造は1つである。
- 6. 第三級アルコールであるとすると、考えられる構造は3つである。