

化 学

解答上の注意事項

数値の解答は、各問の解答形式に指定されている桁数に従うこと。

例1：解答欄が指数表記の場合、370, 37, 3.7, 0.037は、各々、 $\boxed{3}.\boxed{7}\times 10^{\boxed{2}}$,
 $\boxed{3}.\boxed{7}\times 10^{\boxed{1}}$, $\boxed{3}.\boxed{7}\times 10^{\boxed{0}}$, $\boxed{3}.\boxed{7}\times 10^{-\boxed{2}}$ と解答する。

例2：解答欄が2桁の場合、7は $\boxed{0}\boxed{7}$, 37は $\boxed{3}\boxed{7}$ と解答する。

例3：解答欄が3桁の場合、7は $\boxed{0}\boxed{0}\boxed{7}$, 37は $\boxed{0}\boxed{3}\boxed{7}$,
307は $\boxed{3}\boxed{0}\boxed{7}$ と解答する。

原子量および定数などは特にことわりのない限り以下の値を使用すること。

原子量 H: 1.00 C: 12.0 N: 14.0 O: 16.0 Na: 23.0 Al: 27.0 S: 32.1

Cl: 35.5 K: 39.0 Ca: 40.1 Cu: 63.5 Zn: 65.4 Ag: 108 I: 127

気体定数： $8.31 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ または $8.31 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/(\text{K}\cdot\text{mol})$

$1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$, 273 K(標準状態)における1 mol の気体の体積: 22.4 L

必要であれば、以下の値を用いよ。

$$\log_{10} 2 = 0.301, \log_{10} 3 = 0.477, \log_{10} 5 = 0.699$$

I 以下の問1～3に答えよ。〔解答欄 ア ~ サ 〕

問1 二酸化炭素と二酸化ケイ素は同じ14族元素の酸化物であるが、異なる点が多い。常温で二酸化炭素は气体であるが、二酸化ケイ素は融点が1600℃の固体である。また、二酸化炭素の結晶はアであるが、二酸化ケイ素の結晶はイである。結晶中で、二酸化炭素は1個の炭素原子が2個の酸素原子と結合しているが、二酸化ケイ素は1個のケイ素原子がウ個の酸素原子と結合している。

(1) 空欄ア, イに当てはまる語を①～⑤の中からそれぞれ選べ。

- ① アモルファス ② イオン結晶 ③ 共有結合の結晶
④ 金属結晶 ⑤ 分子結晶

(2) 空欄ウに当てはまる数字をマークせよ。

(3) 下記の記述①～⑥の中から、アの特徴を述べているものを3つ選べ。 エ

- ① 昇華性を持つものが多い。
② 融解すると電気伝導性をもつ。
③ 固体は電気伝導性をもたない。
④ 引っ張ると伸びる性質がある。
⑤ 結晶表面は光をよく反射して光沢がある。
⑥ 他の結晶に比べて融点が低いものが多い。

問 2 有機化合物には、分子式が同じでも、構造が異なる異性体が存在することがある。このうち、原子のつながり方が異なるものを **オ** という。例えば、 C_2H_6O の分子式を持つエタノールとジメチルエーテルがある。一方、原子の結合順序は同じであるが、原子の空間的配置が異なる異性体を **カ** という。**カ** には、二重結合に対して官能基の位置が異なる **キ**、不斉炭素原子の存在により構造が右手と左手の関係になっている **ク** がある。

(1) 空欄 **オ** ~ **ク** に適切な語を①~④の中から選べ。

- | | |
|--------------|---------|
| ① 鏡像異性体 | ② 構造異性体 |
| ③ シス-トランス異性体 | ④ 立体異性体 |

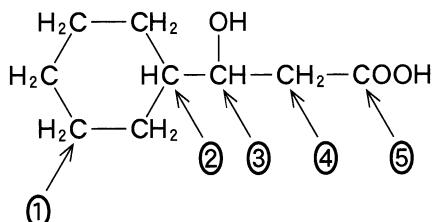
(2) 以下の分子①~⑥の中から、シス-トランス異性体が存在するものをすべて選べ。

ケ

- | | | |
|---------|------------|--------|
| ① アセトン | ② ジエチルエーテル | ③ 酒石酸 |
| ④ 1-ブテン | ⑤ 2-ブテン | ⑥ フマル酸 |

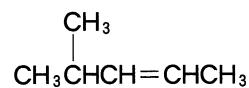
(3) 下記に矢印で示した炭素原子①~⑤の中から、不斉炭素原子をすべて選べ。

コ

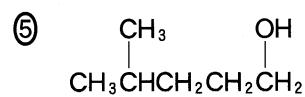
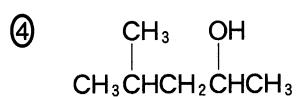
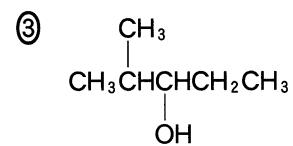
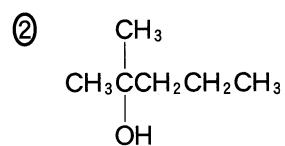
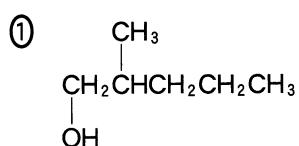


問 3 濃硫酸を用いて、アルコールの分子内脱水を行なった。主生成物として、以下のアルケンが得られた。分子内脱水を行なったアルコールを①～⑤の中から 1 つ選べ。

サ



主生成物



II 以下の問1～4に答えよ。〔解答欄 ア ~ ク 〕

問1 原子量40のある金属Mの単体は、結晶格子が面心立方格子であり、密度が 1.6 g/cm^3 である。金属Mの単体 1.0 cm^3 には、単位格子がいくつ含まれるか。アボガドロ定数は $6.0 \times 10^{23}/\text{mol}$ とし、有効数字2桁で答えよ。

ア . イ $\times 10^{\text{ウ}}$

問2 下の①～⑤に示した物質 1.0 g を、水 100 g にそれぞれ溶かした溶液がある。この溶液の沸点を同一の圧力下で測定した場合、沸点が最も高いものと最も低いものは、それぞれどれか。それぞれの溶液に溶けている物質を①～⑤の中から選べ。選択肢の括弧内にはそれぞれの分子量または式量を示した。なお、電解質は水溶液中で完全に電離しているものとする。

沸点の最も高い溶液に溶けている物質 オ
沸点の最も低い溶液に溶けている物質 カ

- ① 塩化カルシウム(111)
- ② グルコース(180)
- ③ 硝酸カリウム(101)
- ④ 尿素(60)
- ⑤ 硫酸銅(II)五水和物(250)

問3 温度 27°C で、容積 2.0 L の密閉容器に 0.010 mol のメタンと 0.010 mol の酸素を入れて封入した(状態A)。続いてこの混合気体に点火して完全に燃焼させたのち、容器の容積を 2.0 L に保った状態で容器内の温度が 27°C になるまで放置した(状態B)。この反応に関する記述①～⑥の中から、正しいものをすべて選べ。ただし、 27°C における水の飽和蒸気圧は $3.6 \times 10^3\text{ Pa}$ であり、生成した水の体積および水への気体の溶解は無視できるものとする。また、この燃焼反応では、二酸化炭素と水のみが生じるものとする。 キ

- ① 状態Bにおいて、容器内に酸素は残存しない。
- ② 状態Aと状態Bでは、容器内の全圧は変わらない。
- ③ 状態Bでのメタンの分圧は、状態Aのものより低い。
- ④ 反応によって生成する化合物はすべて極性分子である。
- ⑤ 状態Bの容器内の気体には、湿った赤色リトマス紙を青色にするものが含まれる。
- ⑥ 状態Aの密閉容器にヘリウムを加えて完全に燃焼させた場合、状態Bにおけるメタンの分圧は、ヘリウムを加えないで完全に燃焼させた状態Bのものより低くなる。

問 4 純溶媒[A]と、その純溶媒にある非電解質の不揮発性物質を溶かした溶液[B]の冷却曲線を描く実験を行った。図1は、この実験結果を示している。この図に関する記述①～⑦の中から、正しいものをすべて選べ。

ク

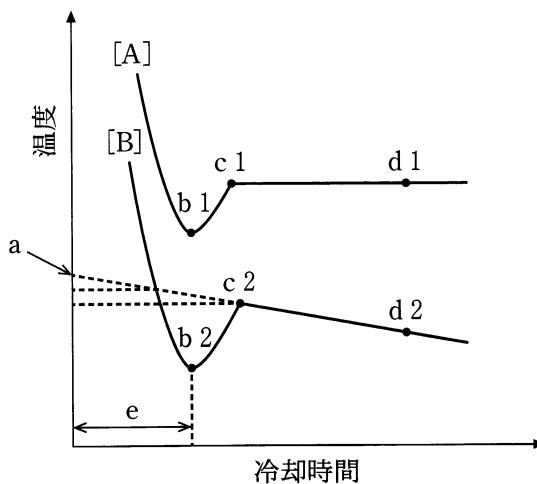


図 1

- ① a の指す温度は、この溶液の凝固点である。
- ② c₂ → d₂ 間では、溶質の一部が結晶化している。
- ③ [A]と[B]の冷却曲線とも、領域eでは液体のみが存在する。
- ④ c₁ → d₁ 間の温度は、冷却する純溶媒の量によって変化する。
- ⑤ d₂における溶液の濃度は、冷却前の溶液の濃度に比べて低い。
- ⑥ b₁ → c₁ , b₂ → c₂ への急激な温度上昇は、凝固熱の発生によるものである。
- ⑦ [A]と[B]の冷却曲線から得られる凝固点降下度は、実験に用いる純溶媒の種類を変えても変わらない。

III カルボン酸について、以下の問1～3に答えよ。〔解答欄 ア ~ サ 〕

問1 カルボン酸の酸の強さを、フェノール類、スルホン酸と比較したとき、酸の強いものから順に並んでいるものを①～⑥の中から選べ。

ア

- ① カルボン酸 > フェノール類 > スルホン酸
- ② カルボン酸 > スルホン酸 > フェノール類
- ③ フェノール類 > カルボン酸 > スルホン酸
- ④ フェノール類 > スルホン酸 > カルボン酸
- ⑤ スルホン酸 > カルボン酸 > フェノール類
- ⑥ スルホン酸 > フェノール類 > カルボン酸

問2 図2のように、ギ酸とメタノールからギ酸メチルが生成する反応を考える。このとき、脱水縮合によって生じる水分子(図2、太字(影つき)で強調された部分)は、ギ酸とメタノールのどの水素原子と酸素原子から形成されるか。下の①～⑨の中から、該当する水素原子と酸素原子が太字(影つき)で強調されているギ酸とメタノールをそれぞれ選べ。

ギ酸

イ

メタノール

ウ

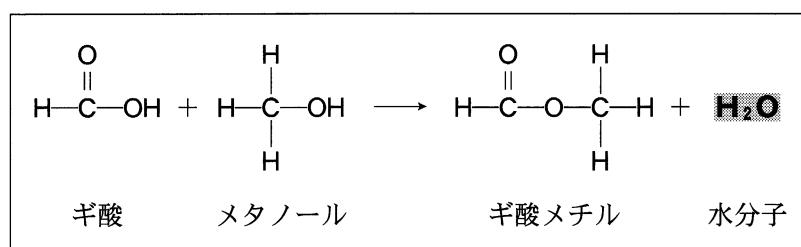
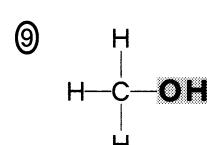
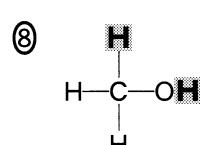
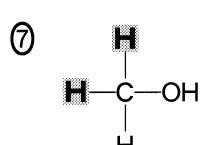
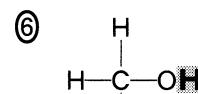
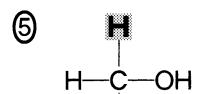
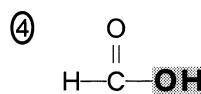
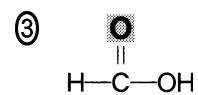
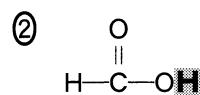
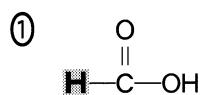
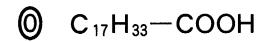
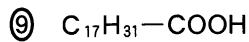
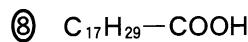
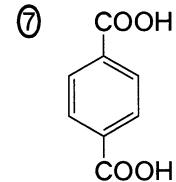
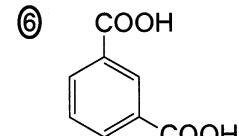
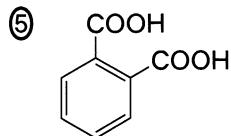
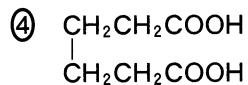
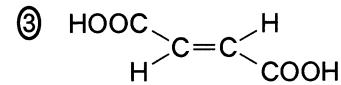
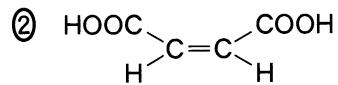
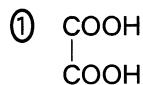


図2



問 3 以下の間に答えよ。

(1) 下の化合物①～⑩の中から、(a)～(d)のそれぞれの記述に当てはまるものをすべて選べ。ただし、同じものを何回選んでもよい。



- (a) 加熱すると無水マレイン酸を生じる化合物 エ オ
(b) ポリエチレンテレフタラートの原料となる化合物 オ カ
(c) 二水和物が酸化還元滴定や中和滴定で標準試薬として利用される化合物 カ キ
(d) シクロヘキサンやフェノールから合成され、ヘキサメチレンジアミンと反応させると、ナイロン 66 が得られる化合物 キ サ

(2) ある同一の脂肪酸のみからなる油脂 0.878 g をけん化するために、水酸化カリウム KOH が 168 mg 必要であった。この油脂の分子量はいくらか。小数第 1 位を四捨五入して答えよ。

ク

ケ

コ

(3) (2)の油脂を構成している脂肪酸は何か。(1)の①～⑩の化合物の中から選べ。 サ

IV 金属イオンの水酸化物の沈殿のしやすさについて、以下の問1～3に答えよ。〔解答欄

ア ~ キ]

n 値の金属イオン M^{n+} を含む水溶液に対し、水酸化ナトリウムを加えると、その水酸化物 $M(OH)_n$ を生じる。 $M(OH)_n$ は一般に難溶性の塩であるが、水にわずかに溶け、その沈殿を含む水溶液は飽和水溶液となっている。一方、その沈殿のしやすさは沈殿を含む水溶液の pH や温度によって変化し、金属イオンの種類によっても異なる。

問 1 以下の文中の空欄 ア にあてはまる最も適切な式を次の①～⑩の中から1つ選べ。ただし、水に溶解した $M(OH)_n$ は、 M^{n+} と OH^- に完全に電離するものとする。

沈殿した $M(OH)_n$ を $M(OH)_n$ (固) と表すと、 $M(OH)_n$ の飽和水溶液では、次の式(a)の溶解平衡が成立する。



このとき、 $M(OH)_n$ の飽和水溶液中の金属イオンおよび水酸化物イオンの濃度 [mol/L] をそれぞれ $[M^{n+}]$ 、 $[OH^-]$ とすると、 $M(OH)_n$ の溶解度積 (K_{sp}) は $K_{sp} = \boxed{\text{ア}}$ と表される。

- | | | | |
|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| ① $[M^{n+}][OH^-]$ | ② $[M^{n+}]^n[OH^-]$ | ③ $[M^{n+}][OH^-]^n$ | ④ $[M^{n+}]^n[OH^-]^n$ |
| ⑤ $\frac{[M^{n+}]}{[OH^-]}$ | ⑥ $\frac{[M^{n+}]^n}{[OH^-]}$ | ⑦ $\frac{[M^{n+}]}{[OH^-]^n}$ | ⑧ $\frac{[OH^-]}{[M^{n+}]}$ |
| ⑨ $\frac{[OH^-]^n}{[M^{n+}]}$ | ⑩ $\frac{[OH^-]}{[M^{n+}]^n}$ | | |

問 2 問 1 の $K_{sp} = \boxed{\text{ア}}$ の式を水のイオン積を K_w として変形すると、 $M(OH)_n$ の飽和水溶液の pH と $[M^{n+}]$ の関係は、以下のように表すことができる。

$$\log_{10}[M^{n+}] = -n \cdot pH + \log_{10}K_{sp} - n \cdot \log_{10}K_w$$

以下の(1)～(3)では、水溶液の温度は一定(25 °C)とし、pH を変化させたことに伴う水溶液の体積変化はないものとして答えよ。

(1) 図 3 の実線で示した直線は、水酸化アルミニウム $Al(OH)_3$ 、または水酸化亜鉛 $Zn(OH)_2$ の飽和水溶液中のアルミニウムイオン Al^{3+} 、または亜鉛イオン Zn^{2+} の濃度 [mol/L] と水溶液の pH の関係を示している。

Al^{3+} または Zn^{2+} を各々 1.0×10^{-2} mol/L で含む pH 1 の水溶液に対し、水酸化ナトリウム水溶液を加え、pH を上昇させていく。 Al^{3+} または Zn^{2+} を含む水溶液の pH が 5 のとき、水酸化物として沈殿する金属イオンはどれか。最も適切なものを次の①～④の中から1つ選べ。 イ

- | | |
|-----------------------------|-------------|
| ① Al^{3+} | ② Zn^{2+} |
| ③ Al^{3+} と Zn^{2+} の両方 | ④ どちらも沈殿しない |

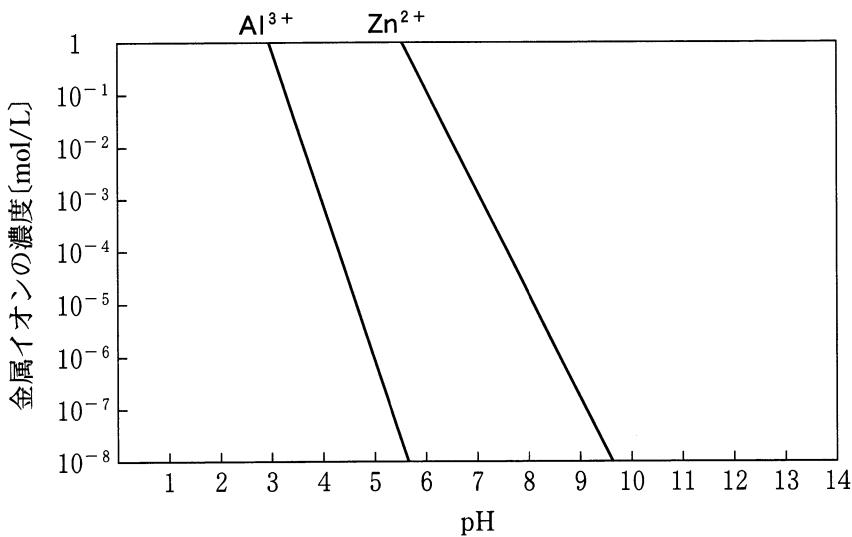


図 3

(2) 水酸化銅(II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の飽和水溶液中の銅(II)イオン Cu^{2+} の濃度[mol/L]と水溶液の pH の関係を示す直線を図 4 の①～⑥の中から 1 つ選べ。なお、図 4 に破線で示した直線は 図 3 の 2 本の直線と同じであるとし、3 つの金属イオンの水酸化物の K_{sp} の値は表 1 のとおりとする。

ウ

表 1 金属イオンの水酸化物の溶解度積(25 ℃)

金属イオンの水酸化物	溶解度積(K_{sp})
水酸化亜鉛	1.6×10^{-17}
水酸化アルミニウム	1.0×10^{-33}
水酸化銅(II)	8.0×10^{-20}

K_{sp} の単位は mol^3/L^3 、もしくは mol^4/L^4 である。

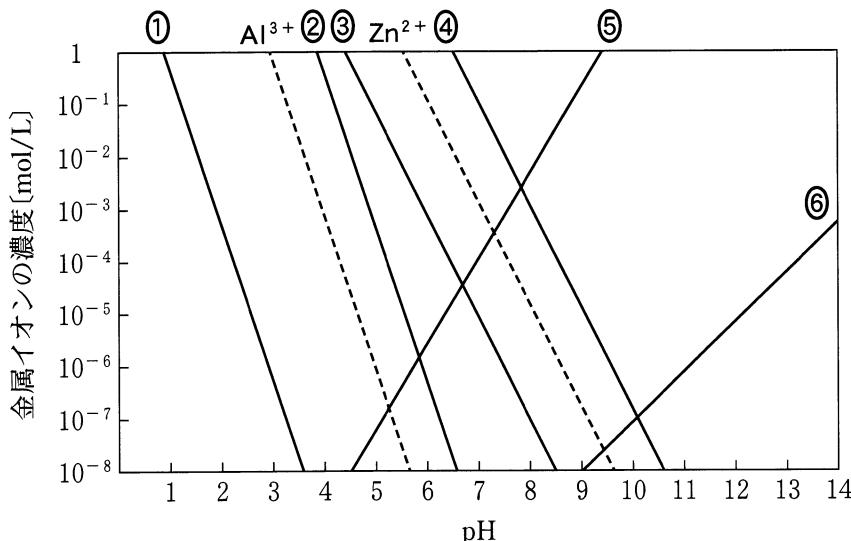
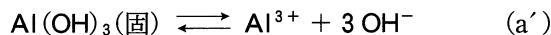


図 4

(3) Cu^{2+} を $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ で含む pH 1 の水溶液に対し、水酸化ナトリウム水溶液を加え、pH を上昇させていく。 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ が沈殿しあげる水溶液の pH はいくつか。小数第 2 位を四捨五入して答えよ。なお、水のイオン積の値は $1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ とする。

□ エ □ オ

問 3 Al(OH)_3 の飽和水溶液では、式(a)に相当する、式(a')の溶解平衡が成立する。



アルミニウムは両性金属であるので、この飽和水溶液では、式(b)のようにテトラヒドロキシドアルミン酸イオン $[\text{Al(OH)}_4]^-$ との平衡も成立する。従って、この飽和水溶液に対し、水酸化ナトリウム水溶液を加え、pH を上昇させていくと、式(b)の平衡が右へ移動し、 Al(OH)_3 の沈殿は $[\text{Al(OH)}_4]^-$ として溶解する。



以下の(1), (2)では水溶液の温度は一定とし、pH を変化させたことに伴う水溶液の体積変化はないものとして、答えよ。ただし、水に溶解した Al(OH)_3 は Al^{3+} , $[\text{Al(OH)}_4]^-$, OH^- のみとして存在し、 Al(OH)_3 の沈殿生成は式(a')と(b)の平衡反応のみで表されるとする。

(1) ある一定量の Al^{3+} を含む強酸性の水溶液に対し、水酸化ナトリウム水溶液を加え、pH を上昇させていく。このとき、最も多くの Al(OH)_3 が沈殿するのは、水溶液中のイオンがどのような状態のときか。最も適切なものを次の①～⑥の中から 1 つ選べ。 □ カ

- ① Al^{3+} の物質量が最大のとき
- ② Al^{3+} の物質量が最小のとき
- ③ $[\text{Al(OH)}_4]^-$ の物質量が最大のとき
- ④ $[\text{Al(OH)}_4]^-$ の物質量が最小のとき
- ⑤ Al^{3+} と $[\text{Al(OH)}_4]^-$ の物質量の合計が最大のとき
- ⑥ Al^{3+} と $[\text{Al(OH)}_4]^-$ の物質量の合計が最小のとき

(2) 図 5 の直線は、 Al(OH)_3 の飽和水溶液中の Al^{3+} 、または $[\text{Al(OH)}_4]^-$ の濃度 [mol/L] と水溶液の pH の関係を示している。

Al^{3+} を 1.0×10^{-1} mol/L で含む強酸性の水溶液に対し、水酸化ナトリウム水溶液を加え、pH を上昇させていく。このとき、最も多くの Al(OH)_3 が沈殿する pH はいくつか。その pH に最も近いものを次の①～⑥の中から 1 つ選べ。 キ

① pH 3

② pH 5

③ pH 7

④ pH 9

⑤ pH 11

⑥ pH 13

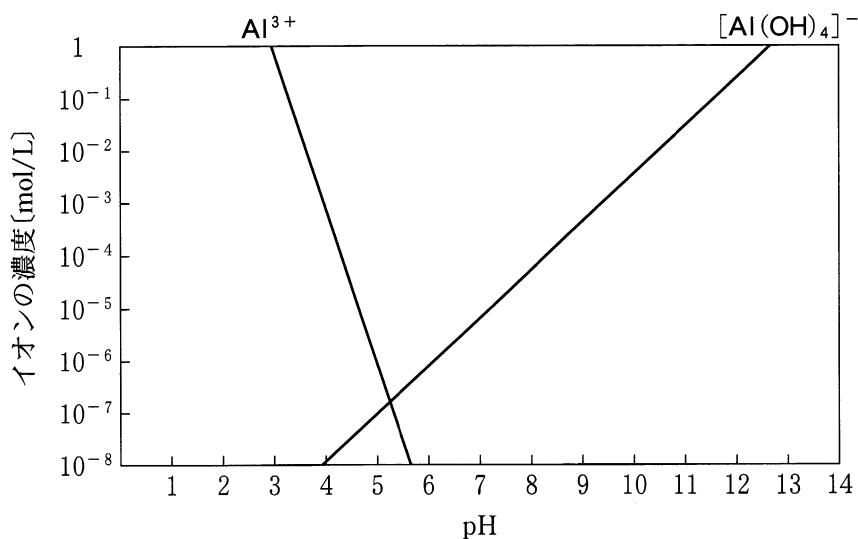


図 5