

平成 31 年度入学試験問題(後期)

理 科(化 学)

【注意事項】

1. 試験開始の合図があるまで、この問題冊子を開いて見てはならない。
2. あらかじめ選択を届け出た科目について解答すること。それ以外の科目について解答しても無効である。
3. 本冊子には、①から④までの 4 問題が印刷されていて、合計 9 ページある。
落丁、乱丁、印刷の不鮮明な箇所等がある場合には、申し出ること。
4. 解答用紙を別に配付している。解答は、問題と同じ科目、同じ番号の解答用紙に記入すること。指定の箇所以外に記入したものは無効である。
5. ①②③④ の全ての問題に解答すること。
6. 解答用紙の指定された欄に、学部名と受験番号を記入すること。
7. 配付された解答用紙は、持ち帰らないこと。
8. 配付された問題冊子は、持ち帰ること。

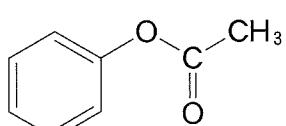
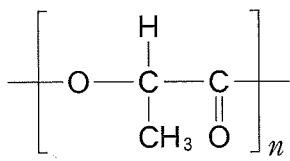
必要があれば、原子量および定数は次の値を使うこと。なお、構造式は下の例にならって記せ。

H = 1.00 C = 12.0 O = 16.0 Fe = 56.0 Cu = 63.5 Ag = 108

ファラデー定数 F = 9.65×10^4 C/mol

気体定数 R = 8.3×10^3 Pa·L/(K·mol)

(例)



1

以下の文章を読み、各問いに答えよ。

炭素-炭素間三重結合を有する不飽和炭化水素は、一般に〔ア〕と呼ばれる。〔ア〕のうちアセチレンは、アセチレンランプなどの小規模な用途では炭化カルシウムと水を反応させることにより生成される。^① アセチレンは不完全燃焼すると多くのススが生じるが、^② 十分に酸素が存在する条件で燃焼させると完全燃焼する。アセチレンを加熱した鉄管に通すと、アセチレン3分子が重合して〔A〕が生じる。アセチレンと同様に炭素-炭素間三重結合を一つ有する、分子式 C_3H_4 の化合物3分子が重合すると互いに構造異性体の関係にある芳香族化合物〔B〕と、芳香族化合物〔C〕が生じる。

アセチレンに硫酸水銀(II)を触媒として〔イ〕を反応させるとビニルアルコールが生成するが、この化合物は極めて不安定なため、直ちにその異性体である〔ウ〕が生成する。そのためビニルアルコールを原材料としてポリビニルアルコールを得ることはできない。そこで、アセチレンに酢酸を反応させて得られる酢酸ビニルを原材料として、〔エ〕重合させることにより得られたポリ酢酸ビニルに水酸化ナトリウムを加えて、〔オ〕することでポリビニルアルコール

を合成する。纖維状にしたポリビニルアルコールのヒドロキシ基を、部分的にホルムアルデヒド水溶液で[カ]化することにより、ビニル系合成纖維のビニロンが得られる。ビニロンはヒドロキシ基を有するために適度な[キ]性を示し、木綿に似た合成纖維で医療や産業資材に用いられる。

問 1 下線①の反応の化学反応式を記せ。

問 2 下線②に関して、アセチレン 1 mol を完全燃焼させるのに最低限必要な酸素の物質量を記せ。

問 3 []内のAからCにあてはまる化合物の構造式を記せ。

問 4 []内のアからキにあてはまる適切な語を入れよ。

問 5 下線③から⑤の化合物の構造式を記せ。

問 6 下線⑥について、ホルムアルデヒドとの反応が進行するに従い、どのような変化が起こると考えられるか、簡潔に説明せよ。

問 7 十分に乾燥させた 100 g のポリビニルアルコールのヒドロキシ基を、ホルムアルデヒド水溶液と反応させることにより、105 g のビニロンを得た。この反応で、ポリビニルアルコール中のヒドロキシ基のうち何%が反応したと考えられるか。計算の過程を示し、答えは有効数字 2 桁で求めよ。

2

電気分解に関する以下の文章を読み、各問いに答えよ。

内側が白金で外側が粗銅からなる棒を陽極とし、白金棒を陰極とし、これらの電極を図1に示すように硫酸銅(II)水溶液に入れた。電極間に約0.3Vの電圧を加えて長時間電気分解を行った。電気分解を行っている間に流れる電流を電流計で測定したところ、一定の大きさの電流が10000秒間流れた。その後、電流は流れなくなった。電気分解中に陽極の粗銅が白金棒から物理的に剥がれ落ちることはなかった。また、電気分解後も水溶液中には、まだ銅イオンが存在していた。電気分解後は、陽極の下に陽極泥が沈殿した。はじめに陽極の白金棒の周りにつけられた粗銅は6.40gであった。粗銅の組成を表1に示す。粗銅中で元素は均一に分布していた。それぞれの元素が溶解する場合、生成するイオンは、 Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} とする。

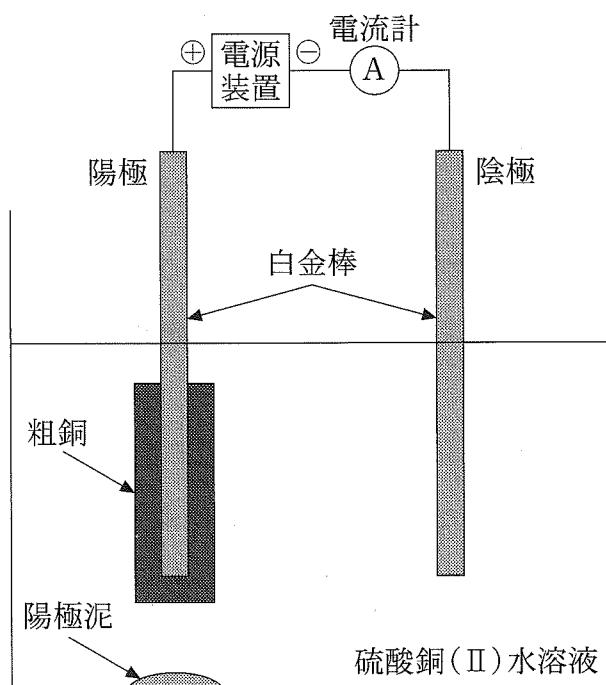


図1

表1 電気分解前の粗銅の組成比

元素	Ag	Cu	Fe
組成比(モル比)	1.25	98	0.75

- 問 1 10000 秒後に電流が流れなくなった理由を述べよ。
- 問 2 上記の電気分解で生じる溶解や析出などの反応は、元素のイオン化傾向の大きさによって決まる。Ag, Cu, Fe をイオン化傾向の大きい順に左から並べよ。
- 問 3 陽極と陰極で生じる反応のイオン反応式を、それぞれすべて答えよ。電子は e^- として記せ。
- 問 4 問 3 で解答した反応が酸化反応か還元反応かを、それぞれ答えよ。
- 問 5 1 モルの Cu が溶解する場合に発生する電気量を求めよ。計算の過程を示し、答えは有効数字 3 桁で求めよ。
- 問 6 粗銅中に含まれる Cu の質量を求めよ。計算の過程を示し、答えは有効数字 3 桁で求めよ。
- 問 7 陽極泥の質量を求めよ。計算の過程を示し、答えは有効数字 3 桁で求めよ。
- 問 8 陰極に析出した金属の物質量を求めよ。計算の過程を示し、答えは有効数字 3 桁で求めよ。
- 問 9 電気分解が生じている間に流れていた電流を求めよ。計算の過程を示し、答えは有効数字 3 桁で求めよ。

3 [I], [II]の各問い合わせに答えよ。ただし、気体はすべて理想気体としてふるまい、液体の体積、および液体に対する物質の溶解は無視できるとしてよい。また、文中に明記されているもの以外に化学反応は起こらなかったものとする。さらに、300 K におけるエタノールの飽和蒸気圧を 8.8×10^3 Pa、水の飽和蒸気圧を 3.6×10^3 Pa とする。

[I] ピストンの付いた二つの容器 A と B を用意し、容器 A には 0.60 mol のエタン C_2H_6 と 1.40 mol の酸素を、容器 B には 0.60 mol のエタノール C_2H_5OH と 1.40 mol の酸素を入れていずれも密閉した。その後、操作 1 から 3 を順に実行した。

操作 1：両方の容器について、内部の体積を 83 L、温度を 300 K に保った。このとき、容器 B のみ、内部に液体が発生していた。

操作 2：容器 B について、内部の温度を 300 K に保ちながら、ピストンを一方向にゆっくりと動かして体積を変化させた。その結果、内部にあった液体が少しずつ蒸発し、体積が $V[L]$ になったときに液体が消失した。

操作 3：容器 A について、内部のエタンを可能な限り燃焼させた後、再び体積を 83 L、温度を 300 K に保った。この燃焼反応は完全燃焼であり、不完全燃焼は起こらなかった。また、燃焼後の容器内に液体が発生していた。

問 1 容器 A について、操作 1 の後における内部の全圧を求めよ。また、エタンと酸素の分圧を求めよ。計算の過程を示し、答えは有効数字 2 桁で求めよ。

問 2 下線①について、操作 2 で容器 B の内部の液体が消失したときの体積 $V[L]$ を求めよ。計算の過程を示し、答えは有効数字 2 桁で求めよ。

問 3 下線②について、エタンの完全燃焼の化学反応式を記せ。

問 4 下線③について、操作 3 の後で容器 A の内部に存在する液体の質量を求めよ。計算の過程を示し、答えは有効数字 3 桁で求めよ。

[II] ピストンの付いた二つの新たな容器 C と D を用意し、両方の容器に 0.60 mol の炭化水素 C_4H_8 と 1.40 mol の酸素を密閉した。ただし、 C_4H_8 について考えられる複数の異性体のうち、容器 C には $\text{C}=\text{C}$ 結合をもつもの を一種類、容器 D には $\text{C}=\text{C}$ 結合をもたないものを 一種類入れた。その後、両方の容器について、操作 4 から 6 を順に実行した。

操作 4：内部の体積を 83 L 、温度を 500 K に保った。このとき、どちらの容器にも、内部に液体は発生していなかった。

操作 5：ピストンを動かし、容器内部の圧力を $1.013 \times 10^5\text{ Pa}$ に保った。その後、圧力を一定に保ちながら、内部に液体が発生するまで容器をゆっくりと冷却した。

操作 6：容器内の C_4H_8 を可能な限り燃焼させた後、再び体積を 83 L 、温度を 500 K に保った。この燃焼反応は完全燃焼であり、不完全燃焼は起こらなかった。

問 1 下線④について、 C_4H_8 の異性体のうち $\text{C}=\text{C}$ 結合をもつものをすべて挙げ、それぞれの構造式を記せ。幾何異性体がある場合には、それらを区別できるように記せ。

問 2 下線⑤について、 C_4H_8 の異性体のうち $\text{C}=\text{C}$ 結合をもたないものをすべて挙げ、それぞれの構造式を記せ。幾何異性体がある場合には、それらを区別できるように記せ。

問 3 容器 C と容器 D とで結果の異なるものは次のうちどれか。適切なものを、次の(ア)から(オ)の選択肢の中からすべて選び、記号で答えよ。ただし、適切なものが無い場合は「なし」と記すこと。

- (ア) 操作 4 の後における C_4H_8 の分圧
- (イ) 操作 5 で容器内に液体が発生し始める温度
- (ウ) 操作 5 で(イ)の温度に達したときの C_4H_8 の分圧
- (エ) 操作 6 の後における、容器内の混合気体の平均分子量
- (オ) 操作 6 の後における、容器内の液体の有無

4

以下の文章を読み、各問い合わせに答えよ。

19世紀後半まで農作物の栽培には窒素肥料として天然のチリ硝石が使われていたが、食料増産に伴う肥料の消費量の増大により、その資源の枯渇が目前に迫っていた。この課題の解決に大きな役割を担ったのは窒素からアンモニアを合成する〔ア〕法とアンモニアから硝酸を合成する〔イ〕法であった。

〔ア〕法は、窒素と水素からアンモニアを合成する方法である。この反応は可逆反応であり、〔ウ〕の原理によるとアンモニアの生成率を高めるためには温度は低く、圧力は高くした方が望ましい。しかし、反応温度を低くすると反応の進行に時間がかかり、圧力を高くすると反応装置の耐久性や安全性に問題が生じてしまう。これらの問題を、この反応に適した触媒を開発するとともに、高圧に耐えうる反応装置を開発することによって解決し、工業化が可能となつた。

〔イ〕法は、以下の3段階の反応を経てアンモニアから硝酸を合成する方法である。

- I アンモニアを酸化し、一酸化窒素とする。
- II 一酸化窒素を酸化し、二酸化窒素とする。
- III 二酸化窒素を水と反応させて、硝酸とする。

なお、工業的には(3)の反応において生じる一酸化窒素は回収され、(2)と(3)の反応を繰り返すことで、出発原料のアンモニアを無駄なく硝酸に変換できるよう工夫されている。

現在でも硝酸の多くは〔ア〕法と〔イ〕法を組み合わせ、空気中の窒素から合成されており、我々の生活を支える窒素肥料、火薬、染料、医薬品の製造などに広く使われている。

問1 〔 〕内のアからウにあてはまる適切な語を入れよ。

問2 下線①に従って、1 mol のアンモニアを生成する際の反応の熱化学方程式を記せ。ただし、アンモニア(気)の生成熱は 46.0 kJ/mol とする。

問 3 下線②の理由を簡潔に述べよ。

問 4 下線③の触媒の役割について簡潔に述べよ。ただし、解答中に「正反応」ならびに「逆反応」の2語を含めること。

問 5 下線①の反応の平衡定数 K を表す式を記せ。ただし、窒素、水素、アンモニアの濃度をそれぞれ $[N_2]$, $[H_2]$, $[NH_3]$ と表記するものとする。

問 6 容積 6.0 L の密閉容器に窒素 4.0 mol と水素 12.0 mol を入れ、〔ア〕法の条件において反応させたところ、アンモニアが 2.0 mol 生成したところで平衡に達した。

- (1) 平衡に達した時の窒素と水素の物質量を求めよ。
- (2) この反応の平衡定数を求めよ。計算の過程を示し、答えは有効数字 2 術で求めよ。

問 7 I から III の化学反応式を記せ。

問 8 〔イ〕法の 3 つの化学反応式を 1 つの化学反応式にまとめよ。

問題訂正・補足説明

問題訂正・補足説明の教科・科目名

理科（化学）

理科（化学）

3ページ 2 本文 2行目

誤) 硫酸銅（II）水溶液に入れた。

正) 硫酸酸性の硫酸銅（II）水溶液に入れた

8ページ 4 本文 16行目

誤) なお、工業的には(3)の反応において

正) なお、工業的にはIIIの反応において

誤) (2)と(3)の反応を

正) IIとIIIの反応を