

令和6年度入学試験問題(前期)

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**までの全部で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. **1**から**4**のすべ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。

H = 1.00 C = 12.0 N = 14.0 O = 16.0 Na = 23.0

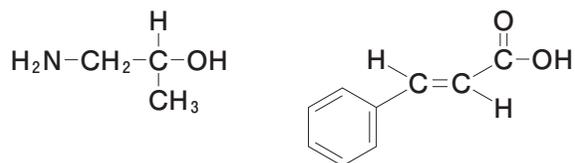
Cl = 35.5

アボガドロ定数 $N_A = 6.0 \times 10^{23}/\text{mol}$

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

なお，構造式は次の例にならって記せ。

(例)



1 [I], [II]の各問いに答えよ。

[I] 炭素と水素だけからできている有機化合物を，炭化水素という。炭化水素^①は，分子の形や，炭素原子間の結合のしかたなどによって，鎖式炭化水素，環式炭化水素，飽和炭化水素，不飽和炭化水素などに分類される。

炭化水素の水素原子を官能基で置換すると，その官能基に特有の性質をもつ化合物となる。炭化水素の水素原子をヒドロキシ基で置換した化合物をアルコールという。ベンゼン環にヒドロキシ基が直接結合した化合物は〔ア〕類とよばれる。酸素原子に2個の炭化水素基が結合した化合物は〔イ〕とよばれる。アルデヒド，ケトン，カルボン酸は，炭素原子と酸素原子の間に二重結合のある原子団を有している。アルデヒドとケトンの場合は，この原子団を〔ウ〕基という。2個のカルボキシ基から1分子の水がとれて結合した構造をもつ化合物は〔エ〕とよばれる。

問1 〔 〕内のアからエにあてはまる適切な語を入れよ。

問 2 下線①の化合物の分子の構造に関する次の(1)から(4)の記述のうち、正しいものをすべて選び、その番号を記せ。

- (1) アセチレンの炭素原子間の結合距離は、エチレンの炭素原子間の結合距離よりも長い。
- (2) ベンゼンの炭素原子間の結合距離は、エタンの炭素原子間の結合距離よりも長い。
- (3) プロピン分子中の炭素原子は、すべて同一直線上にある。
- (4) 2-メチルプロペン分子中の炭素原子は、すべて同一平面上にある。

問 3 下線①の化合物の反応に関する次の(1)から(4)の記述のうち、正しいものをすべて選び、その番号を記せ。

- (1) 臭素水に十分な量のエチレンを通すと、溶液が無色になる。
- (2) アセチレンに水を反応させると、エタノールを生じる。
- (3) プロペンに臭素を付加させると、不斉炭素原子をもつ化合物を生じる。
- (4) ベンゼンに紫外線を当てながら塩素を反応させると、クロロベンゼンを生じる。

〔Ⅱ〕 分子式 $C_{12}H_{16}O_2$ をもつエステル **A** に、水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱した。これを室温に冷却し、ジエチルエーテルを加えてよく振り混ぜ静置すると、水層とエーテル層に分離した。この水層を取り出し、〔ア〕を加えると、芳香族カルボン酸 **B** が析出した。一方、エーテル層からは分子式 $C_5H_{12}O$ をもつアルコール **C** が得られた。

アルコール **C** の構造を決定するために、次の2つの実験を行った。1つめの実験では、アルコール **C** に、硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液を加えて加熱した。その結果、ケトン **D** が生成した。2つめの実験では、アルコール **C** の分子内脱水反応を行った。その結果、アルコール **C** から、2種類のア ルケン が生成した。これら2種類のアルケン^②は、両方ともシス-トランス異性体(幾何異性体)をもたなかった。ただし、この分子内脱水反応は、ヒドロキシ基と、それが結合している炭素原子の隣の炭素原子に結合した水素原子が水分子となってとれる条件で行われた。

問 1 〔 〕内のアにあてはまる最も適切な化合物を、次の(1)から(6)の中から1つ選び、その番号を記せ。

- (1) アセトン (2) アニリン (3) ベンゼン
(4) 塩酸 (5) 酢酸ナトリウム (6) 硫酸ナトリウム

問 2 芳香族カルボン酸 **B**、ケトン **D** の分子式をそれぞれ記せ。

問 3 以下の手順でアルコール **C** の構造を決定する。次の(a)から(d)の各問いに答えよ。

- (a) 分子式 $C_5H_{12}O$ で表される化合物の構造異性体のうち、アルコールは全部でいくつあるか、その数を記せ。
(b) (a)のアルコールのうち、下線①の反応によりケトンになるアルコールは全部でいくつあるか、その数を記せ。
(c) 下線②の2種類のアルケンの構造式を記せ。
(d) アルコール **C** の構造式を記せ。

2 以下の文章を読み、各問いに答えよ。

水分子は酸素原子と水素原子から構成され、それぞれの原子から価電子を出しあい、電子対を共有する共有結合を形成する。異なる2つの原子が共有結合を形成すると、共有電子対は〔ア〕の大きい原子に引き寄せられ、原子間に電荷のかたよりが生じる。このことを、結合に〔イ〕があるという。水分子の立体構造は〔ウ〕形であり、O-H結合の酸素原子がいくらか負の電荷を、水素原子がいくらか正の電荷を帯びるため、分子全体で電荷のかたよりが生じる。

水に塩化ナトリウムや硝酸銀の結晶を加えると、結晶表面の陽イオンには水分子の酸素原子が、陰イオンには水分子の水素原子がそれぞれ静電的な引力によって引きつけられ結びつく。水溶液中でイオンなどが水分子を引きつけ結びつく現象を〔エ〕といい、水分子と結びついた〔エ〕イオンは、熱運動によって水中に拡散していく。

問1 〔 〕内のアからエにあてはまる適切な語を入れよ。

問2 下線①に関連して、次の(1)から(4)の各問いに答えよ。計算の過程を示し、答えは有効数字2桁で求めよ。必要があれば次の値を使ってよい。

$$(5.6)^3 = 176$$

- (1) 図1は塩化ナトリウム結晶の単位格子である。単位格子の一辺の長さは $5.6 \times 10^{-8} \text{ cm}$ であり、ナトリウムイオンのイオン半径は $1.2 \times 10^{-8} \text{ cm}$ である。このときの塩化物イオンのイオン半径[cm]を求めよ。
- (2) (1)の塩化ナトリウム結晶の密度[g/cm^3]を求めよ。

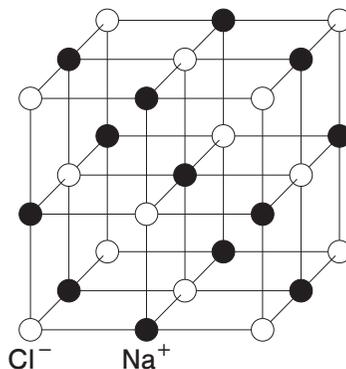


図1

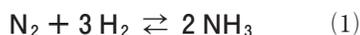
- (3) 塩化ナトリウムを水に溶かし、質量パーセント濃度 6.0% の塩化ナトリウム水溶液を調製した。6.0% 塩化ナトリウム水溶液のモル濃度[mol/L]を求めよ。ただし、6.0% 塩化ナトリウム水溶液の密度は 1.0 g/cm^3 とする。
- (4) モル濃度 0.50 mol/L の塩化ナトリウム水溶液の 27°C における浸透圧 [Pa] を求めよ。ただし、塩化ナトリウムは水溶液中で完全に電離しているものとする。

問 3 下線①と②に関連して、次の(1), (2)の各問いに答えよ。

- (1) 硝酸銀水溶液に塩化ナトリウム水溶液を加えると白色沈殿を生じる。この沈殿にアンモニア水を加えると沈殿物は溶解し無色の溶液となる。白色沈殿の生成反応と溶解反応を、イオンを含む反応式(イオン反応式)で答えよ。
- (2) 硝酸銀水溶液に少量のアンモニア水を加えると褐色沈殿を生じる。この沈殿にさらにアンモニア水を加えると沈殿物は溶解し無色の溶液となる。褐色沈殿の生成反応と溶解反応を、イオンを含む反応式(イオン反応式)で答えよ。

3 以下の文章を読み、各問いに答えよ。

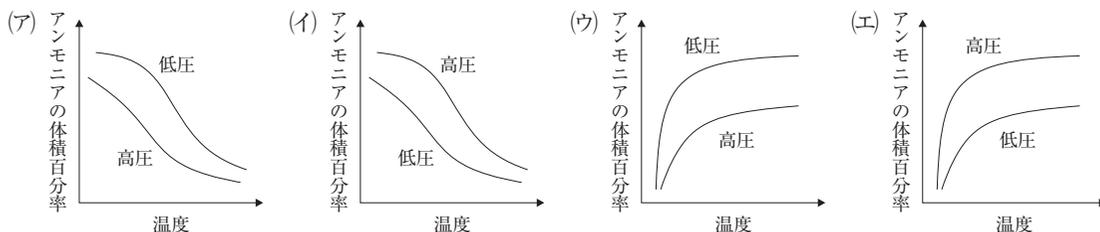
アンモニアを製造する方法は、工業的に大量に合成する場合と実験室で少量生成する場合で異なる。工業的に合成する方法は、1913年にドイツのハーバーとボッシュにより完成されたハーバー・ボッシュ法がある。この方法は、反応容器中で鉄触媒の存在下、水素と窒素の混合気体を高温・高圧の条件で反応させるとアンモニアが生成して平衡に達する。この反応は、以下の(1)の反応式で表される。なお、(1)式の正反応は、発熱反応である。



実験室では、塩化アンモニウムと水酸化カルシウムの混合物を加熱すること^①で、アンモニアと水が生成する。生成したアンモニアは水に溶けると、弱塩基性を示し、水溶液中で電離平衡の状態にある。酸や塩基が電離する割合を電離度といい、 α で表される。 α の値は、酸や塩基の濃度に依存して変化する。^③

問 1 アンモニアの合成に関して、反応物である N_2 と H_2 は無極性分子であるのに対して、生成物である NH_3 は極性分子である。 NH_3 の電子式と立体構造の模式図を示せ。ただし、立体構造には、電荷のかたよりがわかるように、正の電荷を帯びている原子に $\delta+$ 、負の電荷を帯びている原子に $\delta-$ を記せ。

問 2 (1)式の反応について、温度と圧力を変化させて平衡状態にしたとき、アンモニアの体積百分率(生成率)はどのように変化するか、最も適したグラフを次の(ア)から(エ)の中から選べ。



問 3 (1)式の反応について、化学平衡が成り立っているとする。各分子のモル濃度 $[N_2]$, $[H_2]$, $[NH_3]$ を使って、濃度平衡定数 K_c を表せ。

問 4 (1)式の反応について、正反応の反応速度を v , 逆反応の反応速度を v' とする。(1)式の反応が平衡状態に達しているとき、 v と v' の大小関係を等号や不等号を用いて表せ。

問 5 (1)式の反応について、窒素と水素の混合気体を温度と圧力を一定で反応させた場合のアンモニアの体積百分率(生成率)の時間変化を表したものが図1である。図1に示す実線の反応は、触媒を用いなくても反応が進行するとした場合である。他の条件は変えずに触媒を用いて反応させた場合は、図1の点線(ア)のような変化を示した。その理由について述べよ。

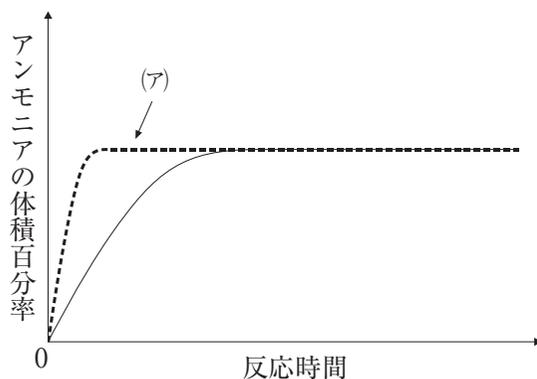


図1 アンモニアの生成と反応時間

問 6 下線①の反応について、化学反応式を記せ。

問 7 下線②の反応について、化学反応式を記せ。

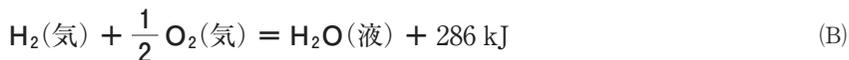
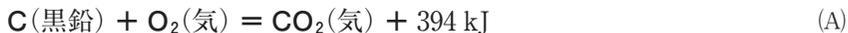
問 8 下線③について、アンモニア水の電離度 α を、電離定数 K_b [mol/L], モル濃度 c [mol/L] を用いて示せ。このとき、 $1 - \alpha \approx 1$ と近似してよい。

また、水のイオン積を $[H^+][OH^-] = K_w$ としたとき、水素イオン濃度 $[H^+]$ を c , K_b , K_w を用いて表せ。

4 以下の文章を読み、各問いに答えよ。

共有結合の切断に必要なエネルギーを結合エネルギーという。例えば、H-Hの結合エネルギーは 432 kJ/mol である。また、メタン CH_4 を完全に原子に分解する反応の反応熱より、メタンにおける C-H の結合エネルギーは 411 kJ/mol となる。

プロパン C_3H_8 における C-C の結合エネルギーを、反応熱から算出してみよう。まず、炭素(黒鉛)と水素の〔ア〕熱はそれぞれ 394 kJ/mol および 286 kJ/mol である。これらを熱化学方程式で表すと次のようになる。



式(A)と(B)、およびプロパンの〔ア〕熱が 2219 kJ/mol であることを用いると、プロパンの生成熱は 107 kJ/mol であることがわかる。

② 次に、〔イ〕の法則より、 1 mol のプロパンを原子に分解するのに必要なエネルギーは、プロパンの生成熱、〔ウ〕mol の水素分子を原子に分解するためのエネルギー、および〔エ〕mol の黒鉛を昇華するためのエネルギーの和に等しい。なお、黒鉛の昇華熱は 715 kJ/mol である。プロパンについて、C-H の結合エネルギーがメタンと等しく、 1 分子あたり〔オ〕個存在する C-C 結合の強さが均等であるとすると、C-C の結合エネルギーは 346 kJ/mol と計算される。

一方、シクロプロパン C_3H_6 については次の熱化学方程式が成り立つ。



式(C)を用いてプロパンの場合と同様の計算を行うと、シクロプロパンにおける C-C の結合エネルギーが求められる。

以上の結果から、炭素数の等しい飽和炭化水素であるプロパンとシクロプロパンとの間で C-C 結合の強さが異なることがわかる。⑤ 逆に、例えば炭素数が6の飽和炭化水素の場合、直鎖状の構造をとる分子である〔カ〕と六員環を形成する分子である〔キ〕との間で C-C 結合の強さにほとんど違いは見られず、化学的性質もよく似ている。

問 1 []内のアからキにあてはまる適切な語または数字を入れよ。

問 2 下線①から③を熱化学方程式で書き表せ。

問 3 下線④について、次の(1)から(3)の量を計算せよ。計算の過程を示し、答えは整数で求めよ。

- (1) シクロプロパンの生成熱
- (2) 1 mol のシクロプロパンを原子に分解するのに必要なエネルギー
- (3) シクロプロパンにおける **C-C** の結合エネルギー

問 4 下線⑤について、次の(1), (2)の各問いに答えよ。

- (1) プロパンとシクロプロパンのうち、**C-C** 結合がより強いのはどちらであるかを答えよ。
- (2) **C-C** 結合の強さに違いが生じる理由を、分子構造の観点から説明せよ。