

令和 7 年度入学試験問題(後期)

理 科(化 学)

【注 意 事 項】

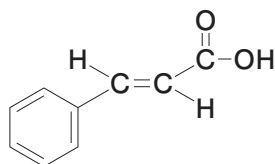
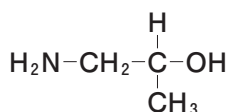
1. 試験開始の合図があるまで、この問題冊子を開いて見てはならない。
2. あらかじめ選択を届け出た科目について解答すること。それ以外の科目について解答しても無効である。
3. 本冊子には、**1** から **4** までの全部で 4 問題が印刷されていて、合計 10 ページある。落丁、乱丁、印刷の不鮮明な箇所等がある場合には、申し出ること。
4. 解答用紙を別に配付している。解答は、問題と同じ科目、同じ番号の解答用紙に記入すること。指定の箇所以外に記入したものは無効である。
5. **1** から **4** のすべての問題に解答すること。
6. 解答用紙の指定された欄に、学部名と受験番号を記入すること。
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、原子量は次の値を使うこと。

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

なお、構造式は次の例にならって記せ。

(例)



1 以下の文章を読み、各問いに答えよ。

炭素、水素、酸素からなる安定な化合物 **A**、化合物 **B**、化合物 **C**、化合物 **D** をそれぞれ 11.0 g ずつ取り、完全燃焼させたところ、いずれからも 22.0 g の二酸化炭素と 9.00 g の水が生成した。

化合物 **A** の気体の密度は同温同圧における気体の二酸化炭素の密度と等しかった。

硝酸銀をアンモニア水に溶かした溶液に、これらの化合物を加えて温めたところ、化合物 **A** は銀鏡反応を示した。一方、化合物 **B**、化合物 **C**、化合物 **D** はいずれも銀鏡反応を示さなかった。

化合物 **A** の銀鏡反応後の溶液を中和したところ、化合物 **E** が得られた。

化合物 **B**、化合物 **C**、化合物 **D** に希硫酸を加えておだやかに加熱したところ、化合物 **B** からは化合物 **E** とエタノールが、化合物 **D** からは不斉炭素原子を有する化合物 **F** と 1-プロパノールが生成した。一方、化合物 **C** は化学反応を起こさなかった。

化合物 **A**、化合物 **B**、化合物 **C**、化合物 **D**、化合物 **E**、化合物 **F** に炭酸水素ナトリウム水溶液を加えたところ、化合物 **C**、化合物 **E**、化合物 **F** は二酸化炭素を発生して溶けた。一方、化合物 **A**、化合物 **B**、化合物 **D** は化学反応を起こさなかった。

化合物 **C** の分子量は 88.0、化合物 **D** の分子量は 132.0 であった。

- 問 1 化合物 **A** の分子量を有効数字 3 桁で求めよ。
- 問 2 化合物 **A** の分子式を求めよ。
- 問 3 化合物 **A** の構造式を記せ。
- 問 4 化合物 **C**，化合物 **E**，化合物 **F** に共通して存在する官能基の名称を記せ。
- 問 5 化合物 **B** の構造式を記せ。
- 問 6 化合物 **C** にあてはまる化合物の構造式をすべて記せ。
- 問 7 化合物 **D** の構造式を記せ。なお，不斉炭素原子には*印をつけよ。
- 問 8 化合物 **D** の完全燃焼の化学反応式を記せ。

2 〔Ⅰ〕, 〔Ⅱ〕の各問いに答えよ。

〔Ⅰ〕 気体状態の原子から電子1個をとり去り, 1価の陽イオンにするために必要なエネルギーを, その原子の第一イオン化エネルギーとよぶ。1価の陽イオンからさらに電子1個をとり去り, 2価の陽イオンにするために必要なエネルギーを第二イオン化エネルギーとよぶ。2価の陽イオンからさらに電子1個をとり去り, 3価の陽イオンにするために必要なエネルギーを第三イオン化エネルギーとよぶ。いくつかの元素について, 第一, 第二, 第三イオン化エネルギーと電子親和力の値を表1に示す。

マリケンの定義によれば, 電気陰性度は第一イオン化エネルギー(IE)と電子親和力(EA)を使って次の式(1)で表される。

$$\text{電気陰性度} = \frac{IE + EA}{192} \quad (1)$$

この式によれば, 電気陰性度の大きい元素とはイオン化エネルギーや電子親和力が〔ア〕元素である。

表1 元素のイオン化エネルギーと電子親和力

原子番号	元素	イオン化エネルギー[kJ/mol]			電子親和力 [kJ/mol]
		第一	第二	第三	
3	Li	520	7298	11815	59.6
5	B	801	2427	3660	26.7
6	C	1086	2546	4620	121.9
9	F	1681	3374	6050	328.0
19	K	419	3051	4411	48.4
26	Fe	759	1561	2957	15.7
29	Cu	745	1958	3554	118.5
35	Br	1140	2103	3473	324.7
47	Ag	731	2072	3361	125.6

問 1 電子親和力とは何か，簡潔に説明せよ。

問 2 []内のアにあてはまる適切な文を選び，記号で答えよ。

- (a) 大きく，電子をとり去りやすく，電子を受けとりやすい
- (b) 大きく，電子をとり去りやすく，電子を受けとりにくい
- (c) 大きく，電子をとり去りにくく，電子を受けとりやすい
- (d) 大きく，電子をとり去りにくく，電子を受けとりにくい
- (e) 小さく，電子をとり去りやすく，電子を受けとりやすい
- (f) 小さく，電子をとり去りやすく，電子を受けとりにくい
- (g) 小さく，電子をとり去りにくく，電子を受けとりやすい
- (h) 小さく，電子をとり去りにくく，電子を受けとりにくい

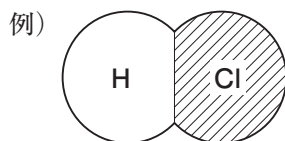
問 3 表 1 に示した元素のなかから，水溶液中で 2 価の陽イオンとして存在しうる元素をすべて選び，その陽イオンをイオン式で示せ。

問 4 気体状態で鉄原子が 3 価の陽イオンになるまでに必要とされるエネルギーの値を示せ。計算の過程を示し，答えは整数で求めよ。

〔Ⅱ〕 分子における結合の極性は、分子を構成する原子の電気陰性度の差により理解される。三臭化ホウ素(BBr_3)は、無色の刺激臭をもつ常温で液体の物質である。ホウ素と臭素には電気陰性度の差があるため、共有電子対が一方の原子に引きよせられ、結合に電荷の偏りが生じる。また、三臭化ホウ素分子^①の電子配置を考えると、臭素原子の最外殻が閉殻であるのに対して、ホウ素原子の最外殻は閉殻ではない。

問 1 下線①に関して、ホウ素原子が閉殻となるために不足している電子の数はいくつか、その個数を答えよ。

問 2 三臭化ホウ素は無極性分子である。その理由を示し、例を参考にし、三臭化ホウ素の分子模型を描け。また、負の電荷を帯びている原子を斜線で示せ。ただし、原子の大きさの大小は無視してよい。



3 以下の文章を読み、各問いに答えよ。

未知濃度の酢酸水溶液の濃度を調べるため、水酸化ナトリウム水溶液を用いて、以下の操作で中和滴定の実験を行った。

操作 1：未知濃度の酢酸水溶液を、ホールピペットを用いてコニカルビーカーに 10 mL とり、指示薬 X を数滴加えた。

操作 2：ビュレットに 0.25 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を入れ、酢酸水溶液の入ったコニカルビーカーに水酸化ナトリウムを少しずつ滴下し、中和点に達するまで滴定を行った。

問 1 操作 1 で使用する指示薬 X を次の(a)から(d)の中から 1 つ選び、記号を記せ。また、使用した指示薬の中和点に達した時の色の変化、その指示薬を選んだ理由を答えよ。

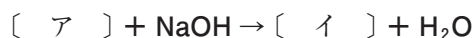
- (a) メチルレッド (b) フェノールフタレイン
(c) メチルオレンジ (d) リトマス

問 2 操作 2 において、水酸化ナトリウムを 6.70 mL 滴下した時点で中和点に達した。未知濃度の酢酸水溶液の酢酸のモル濃度を答えよ。計算の過程を示し、答えは有効数字 2 桁で求めよ。

問 3 中和点に達した溶液の塩のモル濃度を答えよ。計算の過程を示し、答えは有効数字 2 桁で求めよ。なお、電離は考慮せず、指示薬を滴下した分の液量は無視してよい。

問 4 この反応の中和点の pH を計算により求めたい。以下の pH の計算式を求める過程についての文章の、〔 〕内のアからケにあてはまる適切な化学式または数式を答えよ。

水酸化ナトリウムで酢酸が中和される場合、以下の反応式が成り立つ。



生じた塩は、水溶液中で完全に電離し、次式で表される。



〔ウ〕は弱酸の陰イオンであるため、一部は水分子と反応して次のように加水分解する。



この反応の平衡定数(加水分解定数) K_h とモル濃度は、化学平衡の法則を適用すると式(1)で表される。

$$K_h = \frac{〔〔ア〕〕〔\text{OH}^-〕}{〔〔ウ〕〕} \quad (1)$$

〔イ〕は水溶液中ではほぼ完全に電離するので、〔ウ〕の加水分解前の濃度は〔イ〕水溶液の濃度 c [mol/L] で近似できる。〔ウ〕のモル濃度の変化量を $-x$ [mol/L] とすると、その変化は次のようになる。

	$〔ウ〕 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 〔ア〕 + \text{OH}^-$			
はじめ	c	0	0	[mol/L]
変化量	$-x$	$+x$	$+x$	[mol/L]
平衡時	$c - x$	x	x	[mol/L]

したがって、式(1)を c と x を用いて表すと式(2)となる。

$$K_h = 〔オ〕 \quad (2)$$

[ウ] の加水分解はごく一部しか反応しないことから、 x は c に比べて非常に小さいため、 $c - x \doteq c$ とみなすことができ、式(3)で表される。

$$x = [\text{カ}] \quad (3)$$

一方、平衡定数 K_h の分母・分子に $[\text{H}^+]$ をかけると、平衡定数 K_h は式(4)のように酢酸の電離定数 K_a と水のイオン積 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ で表すことができる。

$$K_h = \frac{[[\text{ア}]][\text{OH}^-]}{[[\text{ウ}]]} \times \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = [\text{キ}] \quad (4)$$

式(3), (4)より、 $[\text{OH}^-]$ を K_a , K_w を用いて表すと、式(5)となり

$$[\text{OH}^-] = x = [\text{ク}] \quad (5)$$

さらに水のイオン積 K_w に式(5)を代入すると、 $[\text{H}^+]$ と K_a , K_w の間には式(6)が成立する。

$$[\text{H}^+] = [\text{ケ}] \quad (6)$$

以上より、pH は式(7)より求めることができるとわかる。

$$\text{pH} = -\log_{10} \sqrt{\frac{K_w K_a}{c}} \quad (7)$$

問 5 問 4 の式(7)を用い、この反応の中和点の pH を答えよ。計算の過程を示し、答えは小数点以下第 1 位まで求めよ。酢酸の電離定数 $K_a = 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 水のイオン積 $K_w = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$, $\sqrt{2.7} = 1.6$, $\log_{10} 1.6 = 0.20$ とする。

4 以下の文章を読み、各問いに答えよ。

N_2O_2 分子の分解反応は、 N_2O_2 分子から NO 分子が生じる以下の化学反応式で与えられる。



式(1)のように、反応が一方向にのみ進行する反応のことを〔ア〕反応と呼ぶ。

次に式(1)の反応速度について考えよう。 N_2O_2 分子の反応速度を $v_{\text{N}_2\text{O}_2} = -\Delta[\text{N}_2\text{O}_2]/\Delta t$ 、 NO 分子の反応速度を $v_{\text{NO}} = \Delta[\text{NO}]/\Delta t$ と定義する。まず $v_{\text{N}_2\text{O}_2}$ と v_{NO} は、 NO 分子濃度に影響を受けず、 N_2O_2 分子濃度について p 次反応であると考え。例えば化合物 **A** の反応速度 $v_{\text{A}} = \Delta[\text{A}]/\Delta t$ が、 $[\text{A}]$ に比例していれば一次反応といい、 $[\text{A}]^2$ に比例していれば二次反応という。この式(1)の反応速度定数を k とした場合、 $v_{\text{N}_2\text{O}_2}$ は k 、 $[\text{N}_2\text{O}_2]$ 、次数 p を用いて、以下の式(2)のように書ける。

$$v_{\text{N}_2\text{O}_2} = [\text{イ}] \quad (2)$$

v_{NO} は、式(1)の係数を考慮すると、以下の式(3)のように書ける。

$$v_{\text{NO}} = [\text{ウ}] \quad (3)$$

問 1 〔 〕内のアからウにあてはまる適切な語や数式を入れよ。

問 2 式(2)、(3)の次数 p と反応速度定数 k を求めたい。そのための準備として、 N_2O_2 分子のある時間での平均の濃度と平均の反応速度を、有効数字 4 桁で求め、以下の表 1 の空白部分を埋めよ。ただし、表内の μs は 10^{-6}s を表す。

表 1 N_2O_2 分子の濃度と反応速度の時間依存性

反応時間 (μs)	N_2O_2 分子の濃度 (10^{-2}mol/L)	平均の N_2O_2 分子の濃度 (10^{-2}mol/L)	平均の N_2O_2 分子の反応速度 ($10^{-2}\text{mol}/(\text{L}\cdot\mu\text{s})$)
0	1.600		
2.000	1.344	1.472	0.1280
4.000	1.130	(a)	0.1070
6.000	0.9493	1.040	(b)
8.000	0.7977	(c)	0.07580
10.000	0.6703	0.7340	(d)

問 3 問 2 で作成した表をもとに、縦軸を「平均の N_2O_2 分子の反応速度 ($10^{-2} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \mu\text{s})$)」、横軸を「平均の N_2O_2 分子の濃度 ($10^{-2} \text{ mol}/\text{L}$)」として解答用紙にデータ点を黒点で示せ。

問 4 問 2, 問 3 をもとに次数 p と反応速度定数 k を求めよ。計算の過程を示し、 p は有効数字 1 桁、 k は有効数字 2 桁で答えよ。

問 5 問 4 の解析の結果、式(2), (3)の次数 p が求まる。この結果をうけて数学的な解析を行うと、ある時間 t において $[\text{N}_2\text{O}_2]$ と $[\text{NO}]$ は、速度定数を k とし、反応開始前 ($t = 0$) に N_2O_2 分子が濃度 $[\text{N}_2\text{O}_2]_0$ で存在し、 NO 分子が生じていないとした時に、それぞれ

$$[\text{N}_2\text{O}_2] = [\text{N}_2\text{O}_2]_0 e^{-kt}, \quad (4)$$

$$[\text{NO}] = 2[\text{N}_2\text{O}_2]_0(1 - e^{-kt}) \quad (5)$$

と表すことができる。ただし式中の e は自然対数の底(ネイピア数と呼ばれる定数であり、2.7183…という値をとる)を表す。式(2)から(5)をもとに、 N_2O_2 分子と NO 分子の濃度の時間変化を表すグラフとして、最も適切なものを次の(a)から(d)の中から選べ。

