

令和4年度入学試験問題

化学

注意事項

1. この問題冊子は、試験開始の合図があるまで開いてはいけません。
2. 解答用紙は問題冊子とは別になっています。解答はすべての解答用紙の指定されたところに記入しなさい。それ以外の場所に記入された解答は、採点の対象となりません。解答用紙は4枚あります。
3. 本学の受験番号をすべての解答用紙の指定されたところへ正しく記入しなさい。氏名を書いてはいけません。
4. この問題冊子は、表紙を含めて16ページあります。問題は4ページから11ページにあります。ページの落丁・乱丁及び解答用紙の汚れ等に気付いた場合は、監督者に申し出なさい。
5. 問題冊子の余白等は適宜利用しても構いませんが、どのページも切り離してはいけません。
6. この問題冊子は持ち帰りなさい。

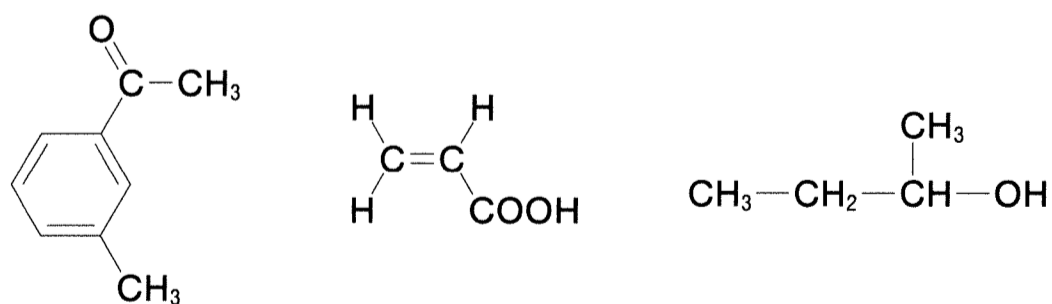
問題の解答に必要なならば、以下の数値を用いなさい。

原子量 H : 1.0 C : 12.0 O : 16.0 Br : 79.9

気体定数 $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

化合物の構造式を答える場合には、記入例にならって示しなさい。

(記入例)



1 次の文章を読み、設問(1)~(7)に答えよ。

液体を加熱すると分子の(ア)が激しくなり、液体表面の分子が周囲の分子との間にはたらく分子間力に打ち勝って液体の表面から飛び出して、気体の状態となる。この現象を蒸発という。一方、蒸気中の分子の中には液体に飛び込み再び液体の状態になるものもある。この現象を(イ)という。

密閉容器に液体を入れ、一定の温度に保つと、やがて単位時間あたりに蒸発する分子の数と(イ)する分子の数が等しくなり(ウ)状態に達する。このときの容器内の蒸気の圧力を蒸気圧という。また、温度と蒸気圧の関係を示すグラフを蒸気圧曲線という。図1にペンタン、ヘキサン、水の蒸気圧曲線を示す。

一定の大気圧下のもとで液体を加熱すると、温度が高くなるにつれて蒸気圧は高くなる。やがて、蒸気圧が大気圧(外圧)に等しくなると、液体の表面からだけでなく液体の内部からも蒸発が起こり、気泡が形成されるようになる。この現象を(エ)といい、このときの温度を沸点という。圧力 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ における直鎖アルカンおよび水の沸点を表1に示す。

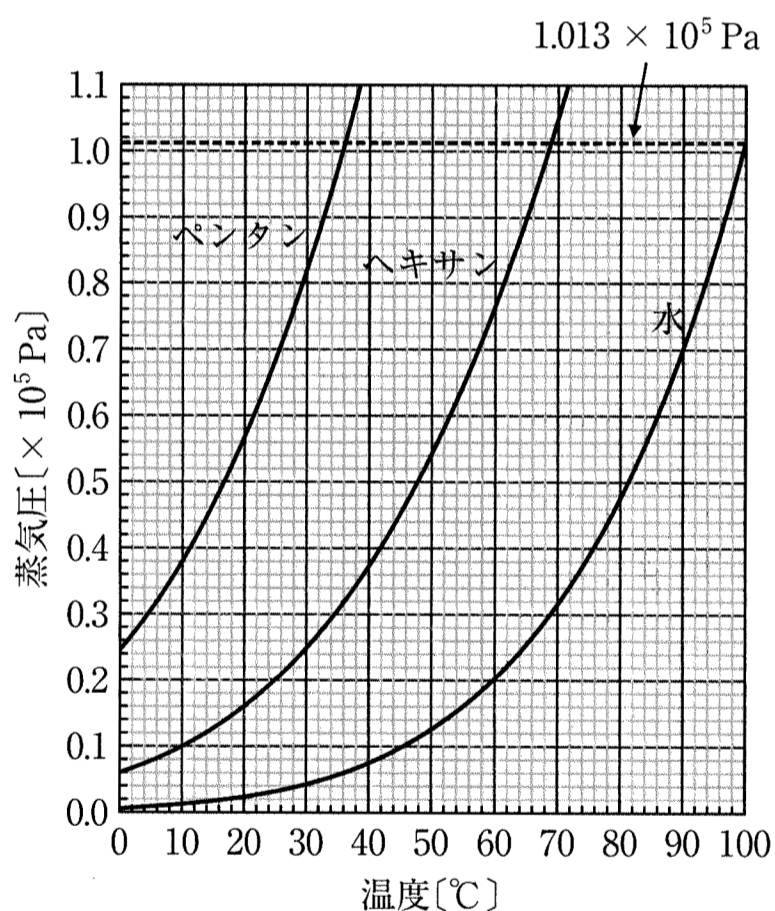


図1 ペンタン、ヘキサン、水の蒸気圧曲線

表1 直鎖アルカンと水の沸点($1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$)

化合物	沸点[°C]
メタン	-161
エタン	-89
プロパン	-42
ブタン	-1
ペンタン	(オ)
ヘキサン	(カ)
水	100

- (1) 空欄(ア)～(エ)にあてはまる適切な語句を答えよ。
- (2) 表1の空欄(オ)および(カ)に入る適切な数値を有効数字2桁で答えよ。
- (3) 同じ温度で比較したとき、ヘキサンの蒸気圧はペンタンの蒸気圧よりも低い。その理由を40字以内で述べよ。
- (4) ペンタン、ヘキサン、水の中で、最も分子間力が大きい物質はどれか答えよ。また、その物質の分子間力が大きい理由も述べよ。
- (5) 30℃の水36gを加熱し、すべてを100℃の水蒸気にするために必要な熱量を有効数字2桁で求めよ。ただし、100℃における水の蒸発熱を41 kJ/mol、水の比熱を4.2 J/(g·K)とする。計算過程も示せ。
- (6) 10 Lの密閉容器にメタン0.10 molと酸素0.30 molを封入し、混合気体に点火してメタンを完全燃焼させた。反応後に容器の温度を57℃としたところ、容器内に液体の水が確認された。以下の問い(a)～(d)に答えよ。ただし、気体はすべて理想気体として扱えるものとする。また、生成する液体の体積や気体成分の液体への溶解込みは無視できるものとする。
- (a) メタンの完全燃焼の化学反応式を示せ。
- (b) 反応後の容器内に存在するメタン、酸素、二酸化炭素、水の物質量を求めよ。
- (c) 反応後の容器の温度を57℃としたときの容器内の二酸化炭素の分圧、水の分圧、全圧を有効数字2桁で求めよ。計算過程も示せ。
- (d) 反応前後でそれぞれ57℃に温度を保ったときの容器内の全圧を比較する。反応によって全圧はどのように変化するか。「増加する」「減少する」「変わらない」から選べ。
- (7) 10 Lの密閉容器にヘキサンまたは水を0.20 mol封入し、温度を57℃にした。その後、容器内の温度を100℃まで上昇させた。このときの容器内の圧力変化をそれぞれ示せ。ただし、気体はすべて理想気体として扱えるものとする。また、液体の体積は無視できるものとする。なお、解答欄のグラフにはそれぞれヘキサンおよび水の蒸気圧曲線が破線で示されている。

2 次の文章を読み、設問(1)~(6)に答えよ。

食酢中の酢酸の濃度を調べるため、水酸化ナトリウム水溶液による滴定が用いられる。

① 固体の水酸化ナトリウムは空気中の水分を吸収して溶ける性質がある。また、水酸化ナトリウムの一部は空気中の二酸化炭素と反応して炭酸ナトリウムを生成する。そのため、はかり取った固体の水酸化ナトリウムの質量と、純水を用いて調製した溶液の体積から計算したモル濃度は正確であるとは限らない。

そこで、モル濃度が約 0.13 mol/L となるよう水酸化ナトリウム水溶液を調製し、シュウ酸標準溶液を用いて水溶液中の水酸化ナトリウムの正確なモル濃度を次のように決定した。ビーカーにシュウ酸二水和物 $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を 0.3150 g とり、少量の純水で完全に溶解させ、50 mL のメスフラスコに移した。このビーカーを少量の純水で繰り返しすすぎ、すべての洗浄液をメスフラスコに加えた。メスフラスコの標線まで純水を加え、栓をして振り混ぜた溶液を、シュウ酸標準溶液とした。③ シュウ酸標準溶液 10.00 mL をホールピペットでコニカルビーカー A にとり、指示薬溶液を数滴加えた。コニカルビーカー A の溶液に、④ 25 mL ビュレットを用いて約 0.13 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液で滴定した。その結果、水溶液中の水酸化ナトリウムの正確なモル濃度は 0.125 mol/L と決定された。

続いて、食酢 10.00 mL をホールピペットではかり取り、100 mL のメスフラスコに移した。そのメスフラスコに標線まで純水を加えて、栓をして振り混ぜた。この食酢試料の希釈溶液 20.00 mL をホールピペットでコニカルビーカー B に移し、⑤ 指示薬溶液を数滴加えた。25 mL ビュレットの 0.00 mL の目盛りまで 0.125 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液で満たした後、コニカルビーカー B の溶液に対して滴定したところ、⑥ ビュレットの目盛りが図 1 の時点で中和点となった。

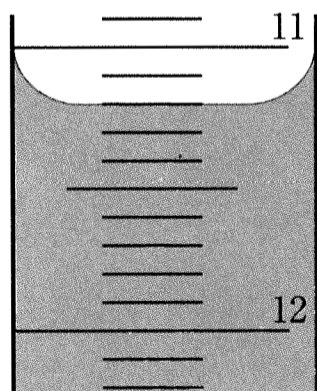


図 1 25 mL ビュレットの液面を水平方向から見た図

- (1) 下線部①の現象名を答えよ。
- (2) 下線部②の反応の化学反応式を答えよ。

- (3) 下線部③で使用するホールピペットとコニカルビーカー A は、実験を行う前に洗浄したため、純水で濡れていた。適切な操作を行うためには、ホールピペットとコニカルビーカー A をそれぞれどのように扱えばよいか、以下の(ア)～(エ)の選択肢から選べ。
- (ア) そのまま使用する。
 - (イ) 少量の使用する溶液で数回洗った後、ただちに使用する。
 - (ウ) 少量の使用する溶液で数回洗った後、室温下で緩やかに乾燥させた後に使用する。
 - (エ) 少量の使用する溶液で数回洗った後、熱風を送り込んで速やかに乾燥させた後に使用する。
- (4) 下線部④の滴定に要した水酸化ナトリウム水溶液の体積は何 mL か、有効数字 3 桁で答えよ。計算過程も示せ。ただし、指示薬の変色は水酸化ナトリウムがシュウ酸と過不足なく反応したときに生じるものとする。
- (5) 下線部⑤の指示薬は(ア)フェノールフタレインおよび(イ)メチルオレンジのどちらが適切か、記号で答えよ。また、その理由を中和点の pH を考慮して 60 字以内で答えよ。
- (6) 下線部⑥について、以下の問い(a)～(c)に答えよ。
- (a) 滴定に要した水酸化ナトリウム水溶液の体積を図 1 より読み取り、答えよ。
 - (b) 食酢中の酢酸のモル濃度を、有効数字 3 桁で求めよ。計算過程も示せ。ただし、食酢には酢酸以外の酸は含まれておらず、指示薬の変色は水酸化ナトリウムが酢酸と過不足なく反応したときに生じるものとする。
 - (c) 食酢の密度は 1.00 g/mL であった。食酢中の酢酸の質量パーセント濃度を、有効数字 3 桁で答えよ。計算過程も示せ。

3 次の文章を読み、設問(1)~(6)に答えよ。

炭素原子が鎖状に結合した炭化水素を鎖式炭化水素または脂肪族炭化水素とよぶ。鎖式炭化水素は、単結合のみからなるアルカン、二重結合を1つ含むアルケンおよび三重結合を1つ含むアルキンに分類される。最も簡単な構造のアルカン、アルケンおよびアルキンは、それぞれメタン、エチレン、アセチレンである。これらのうちメタンとアセチレンは、実験室ではそれぞれ酢酸ナトリウムと水酸化ナトリウムの混合物の加熱、および炭化カルシウムと水との反応によってつくることができる。

炭素数が4以上のアルカンには構造異性体が存在する。一般に異性体間では融点や沸点などの物理的性質が異なる。また、アルカンは化学反応性に乏しいが、塩素や臭素と混合して光を照射すると、アルカン分子中の水素原子が塩素原子や臭素原子で置き換わる置換反応が起こる。

一方、アルケンやアルキンは反応性に富み、特に不飽和結合への付加反応が起こりやすい。このため、アルケンやアルキンへの付加反応を利用して、様々な化合物を合成することができる。

- (1) 下線部について、メタンとアセチレンの生成反応を化学反応式で示せ。また、これらの化合物に共通する捕集方法として、「上方置換」「下方置換」「水上置換」のうちのどれが最も適切か答えよ。
- (2) 炭素数が5のアルカンの3つの構造異性体の構造式を示せ。また、これらの構造異性体のうち最も沸点が低いものに対して解答欄の括弧内に○印を記せ。
- (3) 光照射下でのプロパンの塩素化反応に関する以下の問い(a)~(c)に答えよ。
 - (a) プロパンの1つの水素原子が塩素原子で置換されると、互いに構造異性体である2種類のクロロプロパンAとBが生成する。これらの化合物の1つの水素原子をさらに塩素原子で置換すると、Aからは3種類のジクロロプロパンが生成し、Bからは2種類のジクロロプロパンが生成する。クロロプロパンAとBの構造式をそれぞれ示せ。また、AとBから共通して生成するジクロロプロパンの構造式を示せ。
 - (b) プロパンの水素原子のうち、塩素原子との置換によってクロロプロパンAを与える水素原子を H_A 、クロロプロパンBを与える水素原子を H_B とする。 H_A と H_B の1個あたりの置換の受けやすさが等しいと仮定すると、プロパンの塩素化反応において生成するAとBの物質量の比は何対何となるか最も簡単な整数比で示せ。ただし、反応は一段階で停止し、ジクロロプロパンの生成は考えないものとする。
 - (c) 実際にプロパンの塩素化反応の実験を行ったところ、クロロプロパンAとBが2:3の物質量比で生成した。この結果からは H_A に対して H_B は1個あたり何倍置換を受けやすいといえるか。小数第1位まで答えよ。

(4) アルケン的一种である 2-ブテンに関する以下の問い(a)~(c)に答えよ。

- (a) 2-ブテンには2つの立体異性体 C と D が存在し、分子中の両末端の炭素原子間の距離は C の方が D よりも長い。C と D の構造式を示せ。
- (b) C に塩化水素を付加させると生成物 E が生じ、また D に塩化水素を付加させても生成物 E が得られる。E の構造式を示せ。また、E に存在する立体異性体を何とよぶか。
- (c) アルケンにおける二重結合の炭素原子とこれに結合したメチル基の炭素原子の間には、図 1 に示すような電荷の偏りがあることが知られている。このことから、2-ブテンの立体異性体 C と D の間には分子の極性にどのような違いがあると予想されるか、理由とともに 60 文字以内で説明せよ。

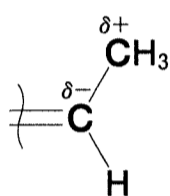


図 1

- (5) 触媒を用いてアセチレンに水を付加させると、不安定な中間生成物 F を経て、F の構造異性体である生成物 G が生じる。F と G の構造式と名称をそれぞれ示せ。
- (6) 構造不明のアルキン 1 mol に臭素 2 mol を付加させたところ、373.6 g の生成物が得られた。このアルキンの分子量を計算過程とともに小数第 1 位まで求めよ。また、このアルキンがとりうる構造式をすべて示せ。

4 次の文章を読み、設問(1)~(5)に答えよ。

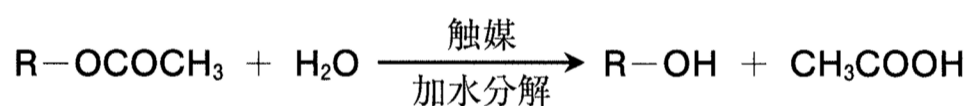
衣料に用いられる繊維や生物の体などを形づくっている物質は、多数の小さな分子が共有結合で結びついた、一般に分子量が約1万以上の化合物である。このような物質は、高分子化合物とよばれ、天然に存在する(ア)と、人工的に合成された(イ)に分類される。

高分子化合物は、比較的小さい構成単位が、くり返し結合した構造をしている。くり返し単位に相当する低分子量の化合物を単量体という。くり返し単位構造の数を(ウ)(n で表す)という。

たとえば、セルロースの分子式は $(C_6H_{10}O_5)_n$ で表される。セルロースは、単量体であるグルコース①間から水分子がとれ結合した鎖状構造をしている。セルロースのグルコース単位には3個のヒドロキシ基があり、少量の硫酸存在下でヒドロキシ基のすべてに無水酢酸を作用させると、ヒドロキシ基がすべてアセチル化された(エ)が得られる。

(エ)は溶媒に溶解しにくいので、(エ)のエステル結合の一部を加水分解して、アセトンなどに溶ける(オ)とする。それをアセトンに溶かして、紡糸すると、(カ)という繊維ができる。(カ)は、半合成繊維②とよばれ、分子内にヒドロキシ基をもつため、適度な吸湿性を示し、絹に似た光沢がある。

(エ)や(オ)に含まれるアセチル化されたヒドロキシ基の数をグルコース単位当たりであらわしたものを「置換度」という。よって(エ)の「置換度」は3である。これらの高分子のエステル結合を加水分解すると酢酸が生じる。



ここで、置換度 x の高分子を完全に加水分解することを考える。そのとき、加水分解前の高分子の質量に対する、この加水分解により生じる酢酸の質量の百分率を「生成する酢酸の割合[%]」とする。

$$\text{生成する酢酸の割合}[\%] = \frac{\text{加水分解により生じる酢酸の質量}}{\text{加水分解前の高分子の質量}} \times 100 \quad \text{③}$$

高分子鎖の末端部分の構造による影響を考慮しない場合は、「置換度」と「生成する酢酸の割合[%]」に以下の関係がある。

$$\text{生成する酢酸の割合}[\%] = \frac{\text{酢酸の分子量} \times \text{置換度}}{162 + (A) \times \text{置換度}} \times 100 \quad \text{④}$$

加水分解の条件を変えることで、置換度の異なる高分子を得ることができる。図1は(エ)をある条件で加水分解したときに得られる高分子の「置換度」と「生成する酢酸の割合[%]」の関係を表している。

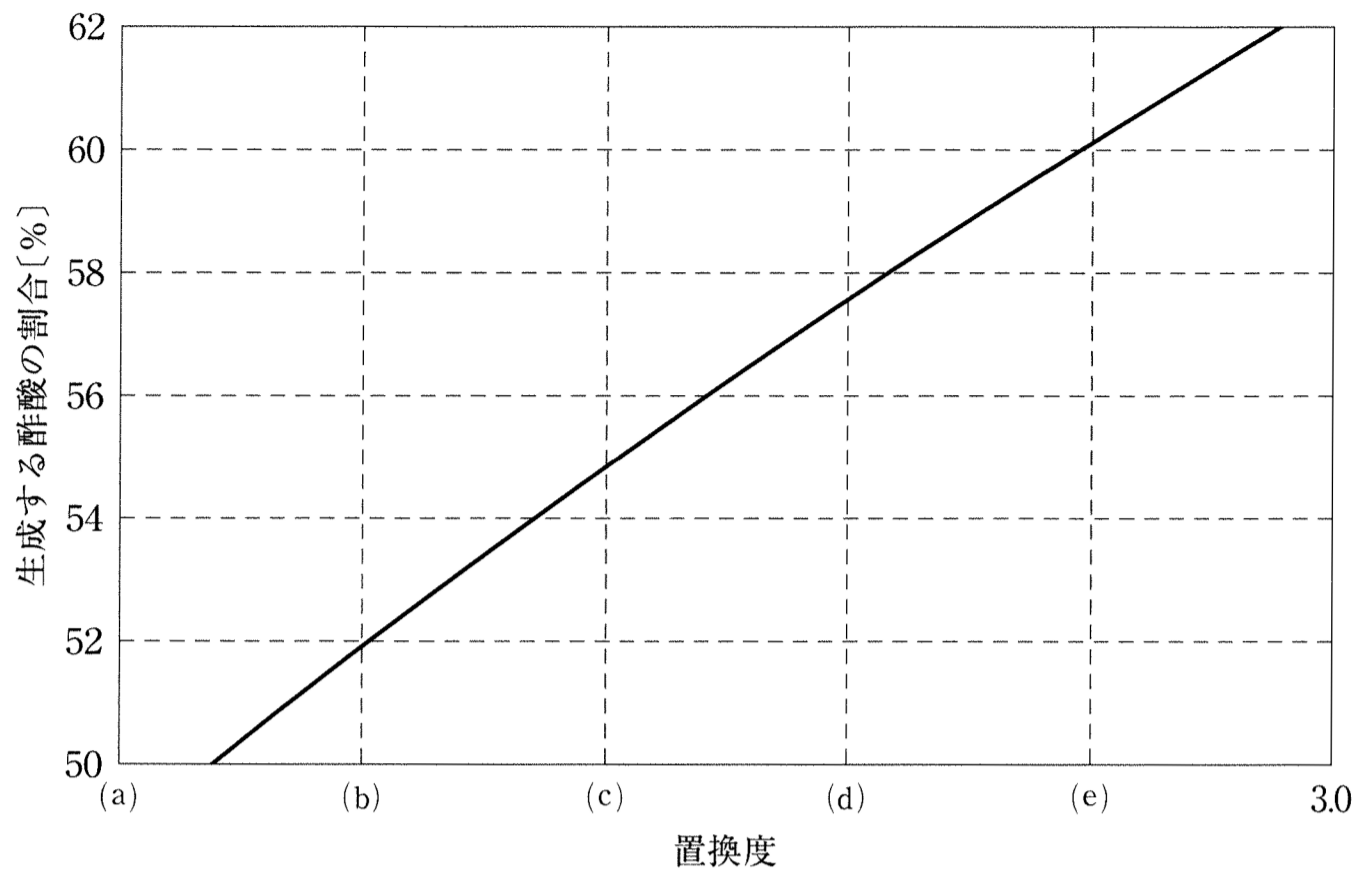


図1 (エ)の加水分解により得られる高分子の「置換度」と「生成する酢酸の割合[%]」の関係

- (1) 空欄(ア)～(カ)にあてはまる適切な語句または化合物の名称を答えよ。
- (2) セルロースおよび化合物(エ)の示性式を n を用いて答えよ。
- (3) 下線部①の反応, およびこの反応によって新たに生じる結合の名称を答えよ。
- (4) 下線部②の半合成繊維とは, どのような繊維か説明せよ。
- (5) 化合物(エ)に関する以下の問い(I)～(IV)に答えよ。高分子鎖の末端部分の構造による影響は無視してよい。
 - (I) 化合物(エ)の分子量が576000のとき n を答えよ。
 - (II) 28.8 gの化合物(エ)のエステル結合をすべて加水分解したとき, 生成する酢酸の質量および数式③で定義される「生成する酢酸の割合[%]」を有効数字3桁で答えよ。
 - (III) 数式④の(A)に入る数値を整数で答えよ。
 - (IV) 図1の横軸の目盛り(a)～(e)および3.0は等間隔に振られている。(c)に入る数字を有効数字2桁で答えよ。