

平成 31 年度 入学 試験 問題 (前期)

理 科

注 意

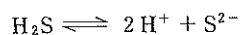
1. 合図があるまで表紙をあけないこと。
2. 物理、化学、生物のうちから 2 科目を選択し、別紙解答用紙に受験番号、氏名を記入すること。
(ただし受験票、入学願書に記入した 2 科目に限る。)
3. 選択した科目以外の科目(例えば物理、化学を選択した場合は生物)の解答用紙にも受験番号、氏名を記入し、全体に大きく×印をすること。
4. 解答は解答用紙の枠内に記入すること。
5. 選択した科目以外の解答用紙に解答を記入した場合、及び解答用紙に解答以外のことを書いた場合、その答案は無効とする。
6. 問題冊子は 1 冊、別紙解答用紙は各科目それぞれ 1 枚である。
7. 受験票は机に出しておくこと。

化学(前期)

(その1)

必要な場合には、次の値を用いよ。原子量 H: 1.0, C: 12, O: 16 気体定数: $8.3 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})$

I 硫化水素 H_2S を水に通ずると、2段階の水素イオンの解離が起こるが、これを1つの式で表すと



となる。この反応に対する平衡定数 ($[\text{H}_2\text{S}]$ を分母にとる) を K_1 とすると、以下の式が得られる。

$$[\text{S}^{2-}] = \boxed{\text{ア}}$$

金属 M の硫化物 M_kS が難溶性の場合、次のように溶解度積 K_{sp} を考えることができる。

$$K_{\text{sp}} = [\text{M}^{\frac{2}{k}+}]^k [\text{S}^{2-}]$$

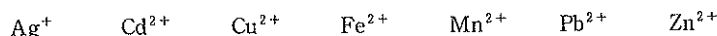
K_{sp} は M のイオン化傾向が大きくなるにしたがって大きくなることが知られている。

問 1 $\boxed{\text{ア}}$ に適切な式を入れよ。

問 2 水溶液中の H_2S の濃度が一定のとき、水溶液が酸性になるにしたがって、 $[\text{S}^{2-}]$ はどうなるか。

A. 増加する B. 変わらない C. 減少する から選んで記号で答えよ。

問 3 次の金属陽イオンを含む水溶液に H_2S を通じたとき、水溶液が酸性のときに沈殿が生じるものをすべて書け。



問 4 問 3 で挙げた金属陽イオンのなかに、水溶液が酸性のときに沈殿しないが中性～塩基性のときに沈殿するものがあるのはなぜか。理由を簡潔に述べよ。

問 5 単体の Mn は常温の空气中で容易に酸化皮膜を形成する。Cd, Fe, Mn のイオン化傾向の大きい方を左にして順番に並べ、元素記号で答えよ。

II 以下の問に答えよ。答が数字の場合は、有効数字3桁で答えよ。

A \rightarrow B で示すことができる化学反応があり、A のモル濃度を $[\text{A}]$ 、速度定数を k_1 とすると、その反応速度 v_1 は $v_1 = k_1[\text{A}]$ で表すことができる。反応開始時の A のモル濃度を $[\text{A}]_0$ 、反応時間 t のときの A のモル濃度を $[\text{A}]_t$ とすると、この反応速度の式から $\log_e \frac{[\text{A}]_t}{[\text{A}]_0} = -k_1 t$ の関係が得られる。同様に、 $2\text{C} \rightarrow \text{D}$ で示すことができる化学反応があり、C のモル濃度を $[\text{C}]$ 、速度定数を k_2 とすると、この反応速度 v_2 は $v_2 = k_2[\text{C}]^2$ で表すことができる。この式からは $\frac{1}{[\text{C}]_t} - \frac{1}{[\text{C}]_0} = k_2 t$ の関係が得られる。ただし、 $[\text{C}]$ の添字の意味は $[\text{A}]$ の場合と同じである。以下の表 1 及び表 2 は、この二つの反応の反応物の濃度の時間変化を示している。

表 1

$t(\text{s})$	$[\text{A}] (\text{mol/L})$
0	1.000
30.0	0.500
60.0	0.250

表 2

$t(\text{s})$	$[\text{C}] (\text{mol/L})$
0	1.000
30.0	0.400
60.0	0.250

問 1 表 1 において $t = 90.0 \text{ s}$ のときに予想される A のモル濃度を単位とともに答えよ。

問 2 速度定数 k_1 の値を単位とともに答えよ。ただし、 $\log_e 2$ を 0.693 とせよ。

問 3 表 2 の数値を用いて、解答用紙にグラフを記せ。ただし、グラフの縦軸は $[\text{C}]$ の逆数であり、横軸は t である。またグラフの各点を線で結んでおくこと。

問 4 速度定数 k_2 の値を単位とともに答えよ。

問 5 表 2 において $t = 90.0 \text{ s}$ のときに予想される C のモル濃度を単位とともに答えよ。

Ⅲ フェノールは室温では白色の固体であり、水に少し溶けて①性を示す。フェノールは工業的にはベンゼンとプロピレンを材料とするクメン法を用いて製造され、この時フェノールと同時に化合物 A も生じる。フェノールを単体のナトリウムと反応させると、ナトリウムフェノキシドと水素が生じる。また、フェノールの水溶液に臭素を加えると化合物 B の白色沈殿が生じ、これはフェノールの検出に用いられる。

フェノールは薬剤の原料としても用いられる。ナトリウムフェノキシドに高温・高圧下で二酸化炭素を反応させると化合物 C を生成し、この水溶液に希硫酸を作用させると化合物 D が得られる。化合物 D に濃硫酸とともに無水酢酸を反応させると解熱鎮痛作用を持つ化合物 E が生成し、化合物 D に濃硫酸とともにメタノールを反応させると消炎鎮痛作用をもつ化合物 F が生成する。

フェノールは、樹脂の原料としても用いられる。フェノール樹脂の合成方法には、フェノールとホルムアルデヒドに②を触媒として加え中間生成物として化合物 G を生成させたのち、硬化剤を加え加熱して合成する方法と、③を触媒として加え中間生成物として化合物 H を生成させ、その後加熱して合成する方法がある。

問 1 化合物 E, F, G, H に当てはまる適当な化合物の名称、および化合物 B の構造式を記せ。

問 2 ①~③に当てはまる語句として正しい組み合わせを以下から選び記号で答えよ。

ア) ①酸, ②酸, ③塩基

イ) ①酸, ②塩基, ③酸

ウ) ①塩基, ②塩基, ③酸

エ) ①塩基, ②酸, ③塩基

問 3 化合物 A の水溶液にヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を少量加えて温めると、特異臭をもつ黄色沈殿を生じた。この反応を示性式を用いた化学反応式で記せ。

問 4 ベンゼン 200 kg を材料としてクメン法を用いてフェノールを合成したところ、フェノールは 27 kg 得られた。これは理論的に得られる量の何%に相当するか。答は小数第 1 位を四捨五入して整数で示せ。ただし、ベンゼン以外の原料は十分に存在するものとする。

問 5 下線部の反応において、470 g のフェノールを完全に単体のナトリウムと反応させたとき、発生する水素は 27 °C、1000 hPa において何 L か。答は小数第 1 位を四捨五入して整数で示せ。

Ⅳ 油脂は、脂肪酸と(ア)からなり、脂肪酸のカルボキシ基の OH と(ア)の(イ)基の H から水が生成する脱水縮合反応で生成する。油脂を構成する脂肪酸には、炭素間の結合が全て単結合である(ウ)と、炭素間の二重結合を含む(エ)がある。高級脂肪酸からなる油脂では、(ウ)を多く含む油脂は常温で固体となり脂肪とよばれ、(エ)を多く含む油脂は常温で液体となり脂肪油とよばれる。脂肪油に、触媒を用いて(エ)の炭素間二重結合に水素を付加すると、(エ)の一部が(ウ)に変わり固化する。これを硬化油といい、マーガリンなどの原料となる。天然の(エ)のほとんどは炭素間の二重結合がシス形であるが、これに対して、トランス形の二重結合が 1 個以上ある(エ)をトランス脂肪酸と呼ぶ。このように二重結合に対する置換基の空間配置が異なる異性体をシストランス異性体という。硬化油の作成過程で構成脂肪酸の一部の炭素間二重結合がトランス形に変化することが知られていて、これを(1)含む油脂を摂取しすぎると心血管疾患のリスクを高めるため、摂取量を制限したほうが良いと考えられている。

油脂 A は脂肪酸 B、脂肪酸 C、および(ア)からなり、分子量は 882 であった。油脂 A に、ニッケルを触媒として高温で水素を完全に反応させ、油脂 D を得た。D に水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱することでけん化すると、(ア)と化合物 E のみが得られた。一方、脂肪酸 B と脂肪酸 C それぞれを有機溶媒に溶かし酸性の過マンガン酸カリウム水溶液中で加熱し酸化すると、脂肪酸の炭素原子間の二重結合が全て切断され、脂肪酸 B からは 2 種類(組成式 $C_9H_{16}O_4$ と $C_9H_{18}O_2$)の、脂肪酸 C からは 3 種類(組成式 $C_3H_4O_4$ と $C_6H_{12}O_2$ と $C_9H_{16}O_4$)のカルボン酸がそれぞれ等量得られた。脂肪酸 B、C は枝分れ構造をもたないものとする。

問 1 (ア)~(エ)に適切な語句を書け。

問 2 下線部(2)の反応で加水分解される結合の名称を答えよ。

問 3 化合物 E を例にならって示性式で書け。例： $C_3H_7-CH=CH-C_7H_{14}-OCOCH_3$

問 4 脂肪酸 C の考えられる構造を問 3 の例にならって全て書け。構造異性体のみを考慮し、シストランス異性体は考慮しなくてよい。

問 5 油脂 D を得る過程で、下線部(1)のように脂肪酸 B と脂肪酸 C の一部がトランス脂肪酸となった。脂肪酸 B と脂肪酸 C のシストランス異性体であるトランス脂肪酸はそれぞれいくつ考えられるか、数字で答えよ。なお、脂肪酸 C は問 4 の構造異性体の一つのみについて考えること。