

理 科 (化 学)

(理 学 部)

令 和 7 年 度【後期日程】

問題冊子 1～11 ページ

答案用紙 3 枚

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けてはいけない。
2. 問題冊子や答案用紙に、枚数の不足や印刷不鮮明なところがあれば申し出ること。
3. 解答は必ず答案用紙の指定された箇所に記入すること。
なお、注意事項が問題の冒頭にあるので、試験開始後よく読んでから解答すること。
4. 受験番号は、答案用紙1枚ごとに所定の欄2箇所に必ず記入すること。記入を忘れたり、あるいは誤った番号を記入した場合は失格となることがある。
5. 試験が終了したら、答案用紙を上から(その1)、(その2)…の順番に重ねて机上に置くこと。
6. 退室するときは、問題冊子を持ち帰ること。

注意 1. 解答はすべて答案用紙の指定された場所に記入すること。解答の仕方が問題ごとに異なるので、各問題をよく読んで解答すること。

注意 2. 数値で解答する場合には、指定された有効数字に注意すること。気体はすべて理想気体とすること。また、各問題では副反応は起こらないものとして解答すること。

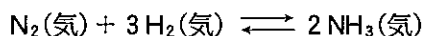
注意 3. もし必要があれば、次の原子量の値を用いること。

H = 1.0	C = 12.0	N = 14.0	O = 16.0
F = 19.0	Si = 28.1	S = 32.1	Cl = 35.5
Br = 79.9			

注意 4. もし必要があれば、次の値を用いること。

$$\begin{aligned} \text{気体定数 } R &= 8.31 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol}) \\ &= 8.31 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/(\text{K}\cdot\text{mol}) \\ &= 0.0821 \text{ atm}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol}) \\ \text{アボガドロ定数 } N_A &= 6.02 \times 10^{23}/\text{mol} \end{aligned}$$

- (d) 15 族元素の窒素の化合物であるアンモニアの工業的製法は、触媒を用いて高温・高圧の条件で窒素と水素から直接合成する。窒素と水素からアンモニアが生成する反応は可逆反応で、次の反応式で表される。



また、この反応の濃度平衡定数 K_c と圧平衡定数 K_p は、次のように表される。

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} \quad K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2}p_{\text{H}_2}^3}$$

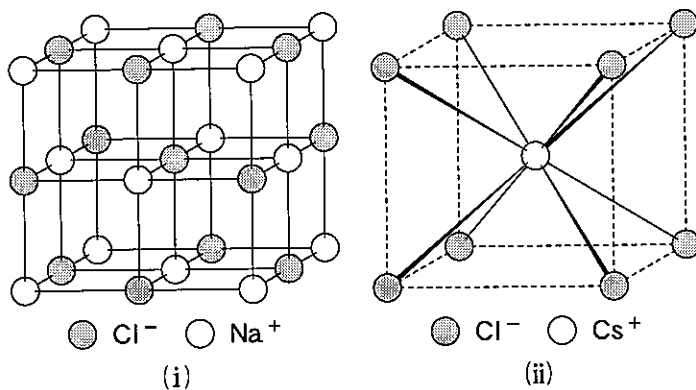
ここで $[x]$ は各気体成分 x の濃度 $[\text{mol/L}]$ で、 p_x は各気体成分の分圧 $[\text{Pa}]$ を示す。ある密閉された反応容器中でのアンモニアの平衡反応に関して、以下の問(I)および(II)に答えよ。

- (I) ある温度 $T[\text{K}]$ での濃度平衡定数 K_c と圧平衡定数 K_p の比 (K_c/K_p) の式を求めよ。ただし、気体は全て理想気体とし、反応容器の体積は $V[\text{L}]$ 、気体定数は $R[\text{Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})]$ とせよ。計算過程も記せ。

- (II) この反応の平衡状態から反応容器の体積を半分に圧縮して、各分圧を 2 倍に増加させた場合、平衡状態はどのように変化するか、 K_p の式から説明せよ。ただし、圧縮の前後で温度 T は変化しないとする。

- (e) 17 族元素である塩素の単体は、工業的には陽極に黒鉛、陰極に鉄を用い、両極の液間を陽イオン交換膜で仕切って、塩化ナトリウム水溶液を電気分解することで得られる。この電気分解における陽極、陰極での化学変化をそれぞれ電子 e^- を含むイオン反応式で表し、それぞれどのような反応が起きているか、「酸化」あるいは「還元」の用語を必ず用いて説明せよ。

- (f) 1族元素は17族元素と反応して陽イオンと陰イオンの組成比が1:1のイオン結晶をつくる。下図は1族元素の陽イオンと17族元素の陰イオンからなるイオン結晶の例として、塩化ナトリウム(i)と塩化セシウム(ii)の結晶構造を示したものである。これらの結晶に含まれる Na^+ と Cs^+ の配位数を比較し、これらの結晶構造が異なる理由について説明せよ。



- 2 次の文章を読み、設問(a)~(e)に答えよ。必要に応じて $\log_{10} 2$ の値として 0.3 を、 $\log_{10} 5$ の値として 0.7 を用いよ。また標準状態(0℃, 1.013×10^5 Pa)での 1 mol あたりの理想気体の体積を 22.4 L とせよ。 ^1H と ^2H の相対質量をそれぞれ 1 と 2 とせよ。

天然に存在する水素原子のほとんどは、原子核が 個の だけから構成されている ^1H (軽水素, H と表記)である。一方、わずかではあるが原子核が 個の と、 個の からなる同位体 ^2H (重水素, D と表記)が存在する。また、そのほかの同位体として、原子核が 1 個の と 2 個の からなる ^3H (三重水素)もある。 ^3H の存在比は極めて小さく、半減期 12 年で放射線の 1 つである β 線を放出して ^3He へ壊変する。ここでは水素の同位体として ^1H と ^2H のみを考える。

今、軽水素からなる水(H_2O , 軽水とよぶ)と重水素からなる水(D_2O , 重水とよぶ)を考える。酸素原子は ^{16}O 以外にいくつかの同位体があるが、それらの存在比は極めて小さく、ここでは無視する。液体の H_2O と D_2O を混合すると、ある酸素原子に結合している H あるいは D は、室温で 10^{-3} 秒程度の時間でほかの酸素原子に結合している H もしくは D と交換する。したがって混合液中には H_2O と D_2O のほかに一定量の HDO が生成し、これらの物質量の比は速やかに一定となり、式(1)のような平衡が成り立つ。



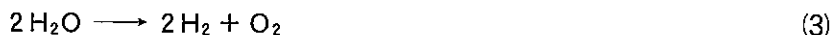
また、この時の平衡定数は式(2)のように表され、その値は 4 にほぼ等しい。

$$K_{\text{HDO}} = \frac{[\text{HDO}]^2}{[\text{H}_2\text{O}][\text{D}_2\text{O}]} \quad (2)$$

一般に同位体が化学的性質に与える影響は極めて小さいといわれているが、水素の場合、H と D の質量比がほかの元素の同位体間の比にくらべて大きいこともあり、その違いが無視できない場合がしばしばある。以下にその代表的な 2 つの例について述べる。

例 1. 水の電気分解

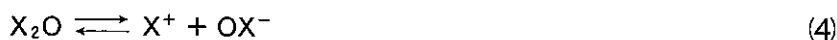
水の電気分解は H_2O の場合、式(3)のような反応式で表される。



H_2O が D_2O や HDO である場合も、その反応式は式(3)と同様に表され、反応する水分子が H_2O 、 D_2O あるいは HDO であるかによって、 H_2 、 D_2 もしくは HD が発生する。また、この電気分解の反応速度は同じ条件下で H_2O 、 HDO 、 D_2O の順に遅くなる。

例 2. 水のイオン積

水は水素イオン (X^+) と水酸化物イオン (OX^-) に自己解離し、式(4)のような平衡が存在する。ここで、 X は H あるいは D を表す。



水のイオン積 $K_w(\text{X}_2\text{O})$ は、式(5)のように定義される。

$$K_w(\text{X}_2\text{O}) = [\text{X}^+][\text{OX}^-] \quad (5)$$

軽水のイオン積 $K_w(\text{H}_2\text{O})$ の値は 25°C で $1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ である。一方 $\text{X} = \text{D}$ の場合、すなわち重水のイオン積 $K_w(\text{D}_2\text{O}) = [\text{D}^+][\text{OD}^-]$ は $1.6 \times 10^{-16} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ である。

- (a) 文章中の空欄 ~ に当てはまる適切な語句あるいは数値を書け。
- (b) 等しい物質量の H_2O と D_2O を混合した。十分な時間が経過した後の混合溶液中に存在する H_2O 、 D_2O 、 HDO の物質量の比を計算過程とともに答えよ。ただし、 $K_{\text{HDO}} = 4$ とし、 X^+ や OX^- の物質量は無視できるものとせよ。
- (c) 等しい物質量の H_2O と D_2O を混合した溶液が $W[\text{g}]$ ある。十分な時間が経過した後の混合溶液を全て電気分解し、発生した気体の全量を捕集した時、その標準状態での体積を $V[\text{L}]$ とする。 V を W で表せ。導出過程も示せ。なお、式(3)に示すような反応のみが起こり、発生した気体は全て理想気体として扱えるものとする。

- (d) 設問(c)の、等しい物質量の H_2O と D_2O を含む混合液を、その重量が半分、すなわち $0.5 W(\text{g})$ になるまで電気分解した。この時まで発生した気体の体積は、標準状態で、設問(c)で発生した気体の体積の半分、 $0.5 V$ と比較してどのようになるか、下の語群から選んで書け。また、そのように判断した理由を述べよ。

〔語群〕 大きい 小さい 等しい

- (e) 次の問(I)~(III)に答えよ。計算過程も記せ。ここで塩化重水素(DCl)や重水酸化ナトリウム(NaOD)は塩化水素(HCl)や水酸化ナトリウム(NaOH)と同様に完全に解離するものとし、溶液の温度は全て 25°C とする。

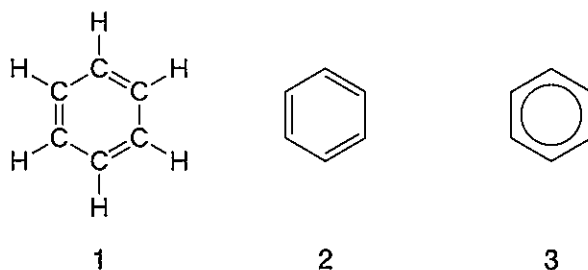
(I) DCl を 0.1 mol/L の濃度で重水に溶かした溶液 10 mL の重水素イオン指数 pD ($pD = -\log_{10}[\text{D}^+]$)はいくらか。

(II) DCl を 0.1 mol/L の濃度で重水に溶かした溶液 10 mL に、NaOD を 0.1 mol/L の濃度で重水に溶かした溶液を 5 mL 加え、さらに重水を加えて溶液の全体積を 100 mL にしたものの pD はいくらか。

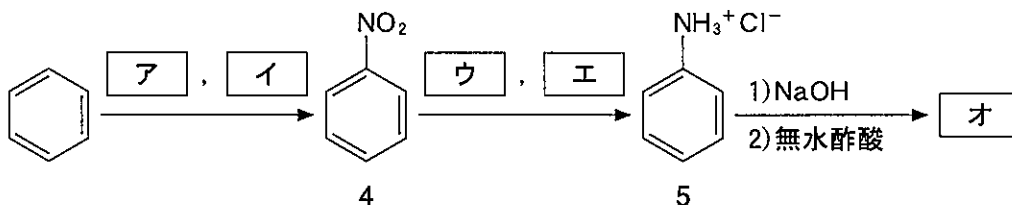
(III) DCl を 0.1 mol/L の濃度で重水に溶かした溶液 10 mL に、NaOD を 0.1 mol/L の濃度で重水に溶かした溶液を 10 mL 加え、さらに重水を加えて溶液の全体積を 100 mL にしたものの pD はいくらか。

3 芳香族化合物に関する問(1)~(3)に答えよ。

(1) ベンゼンの構造式 1 は、2 のように C と H を略して表記できるが、3 のように表すこともある。この 3 の略記法は、ベンゼンのどのような構造的特徴を示しているか説明せよ。



(2) ベンゼンを出発原料とした以下の反応に関する設問(a)~(d)に答えよ。



- (a) 空欄 ア ~ エ にあてはまる物質を化学式で書け。ただし、ア、イ、エ は酸、ウ は金属である。
- (b) 無水酢酸の構造式を書け。
- (c) 芳香族化合物オの構造式を書け。
- (d) 化合物 5 に水酸化ナトリウムを作用させた後に、無水酢酸を反応させることで化合物オが得られる。この反応において、水酸化ナトリウムを用いる理由を説明せよ。

- (3) 化合物カおよびキはベンゼン環を1つもち、組成式 C_mH_nX (X は C , H 以外の元素, m , n は自然数) で表される分子量 150 以下の化合物である。これらの化合物について①~⑤のことがわかっている。これらの結果をもとに、設問 (e)~(g) に答えよ。

- ① 化合物カおよび化合物キの元素分析を行った結果、炭素原子および水素原子の割合は以下の表の通りであった。

化合物	炭素原子(質量%)	水素原子(質量%)
化合物カ	80.0	6.7
化合物キ	64.0	4.4

- ② 化合物カは塩化鉄(Ⅲ)水溶液で呈色した。
- ③ 1 mol の化合物カに、白金触媒存在下で水素を作用させると、1 mol の水素が付加して、化合物クが得られた。
- ④ 化合物クのベンゼン環上の水素原子のうち2つを塩素原子に変えた化合物ケには4種類の構造異性体が存在する。
- ⑤ 化合物キはベンゼン環上に5つの水素原子をもち、そのうちの2つを塩素原子に変えた化合物コには3種類の構造異性体が存在する。
- (e) ①および②の事実から、化合物カがフェノール誘導体であることがわかった。化合物カの分子式を書け。また、その導出過程も示せ。
- (f) 化合物カおよび化合物クの構造式を書け。また、化合物ケの4種類の異性体の構造式もそれぞれ書け。化合物カ、化合物クと化合物ケの構造式を導く考え方も示せ。
- (g) 化合物キの構造式を書き、その導出過程も示せ。また、化合物コの3種類の異性体の構造式を書け。

※印欄には記入しないこと。

1

(a)

--

(b)

ア	イ	ウ
---	---	---

(c)

--

(d) (I)

計算過程
答

(II)

--

(e)

陽極の反応	陽極での反応の説明
陰極の反応	陰極での反応の説明

(f)

--

※

※

※印欄には記入しないこと。

2

(a)

ア	イ	ウ
エ	オ	

(b)

計算過程

答

(c)

算出過程

答

※

(d)

理由

語群

(e) (I)

計算過程

答

(II)

計算過程

答

(III)

計算過程

答

※

※印欄には記入しないこと。

3

(1)

Blank box for answer (1)

(2) (a)

ア		イ		ウ		エ	
---	--	---	--	---	--	---	--

(b)

無水酢酸

(c)

化合物オ

(d)

Blank box for answer (d)

(3) (e)

分子式 (化合物力)		導出過程
---------------	--	------

(f)

化合物力	化合物ク	化合物ケ			

考え方

Blank box for thought process

(g)

化合物キ	化合物コ		

導出過程

Blank box for derivation process

※

Blank box with asterisk

※

Blank box with asterisk