

## 化学問題 I

(a)

## 問 1

{ア} 1 {イ} 2 {ウ} 1

解説

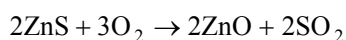
{ア}

粉末状にすると単位体積あたりの反応数が大きくなるので、反応速度は大きくなる。

{イ}

反応の種類は同じだから、反応熱は変わらない。

## 問 2

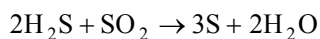


解説

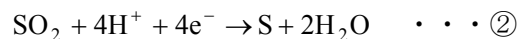
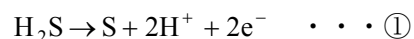
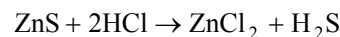
空気中の酸素との反応といえば酸化反応

ZnS は  $\text{Zn}^{2+}$  と  $\text{S}^{2-}$  の化合物で、 $\text{Zn}^{2+}$  が酸素存在下で Zn に還元されることはあり得ず、 $\text{Zn}^{2+}$  は ZnO になる。 $\text{S}^{2-}$  は酸化され  $\text{SO}_2$  になる。 $\text{O}^{2-}$ 

## 問 3



解説



## 問 4

**a**  $9.0 \times 10^{-16}$    **b**  $1.0 \times 10^{-5}$ 

解説

 $\text{Cu}^{2+}$  が沈殿しないと仮定すると、

$$\begin{aligned} [\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] &= 1.0 \times 10^{-5} \times 1.0 \times 10^{-20} \\ &= 1.0 \times 10^{-25} > 9.0 \times 10^{-36} \end{aligned}$$

よって、 $\text{Cu}^{2+}$  は  $[\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] = [\text{Cu}^{2+}] \times 1.0 \times 10^{-20} = 9.0 \times 10^{-36} \text{ mol}^2/\text{L}^2$  となるまで沈殿する。

$$\text{ゆえに, } [\text{Cu}^{2+}] = \frac{9.0 \times 10^{-36}}{1.0 \times 10^{-20}} = 9.0 \times 10^{-16} \text{ mol/L} \quad \dots \text{a}$$

 $\text{Zn}^{2+}$  が沈殿しないと仮定すると、

$$\begin{aligned} [\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] &= 1.0 \times 10^{-5} \times 1.0 \times 10^{-20} \\ &= 1.0 \times 10^{-25} < 1.0 \times 10^{-21} \end{aligned}$$

よって、 $\text{Zn}^{2+}$  は沈殿しない。

$$\text{ゆえに, } [\text{Zn}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

(b)

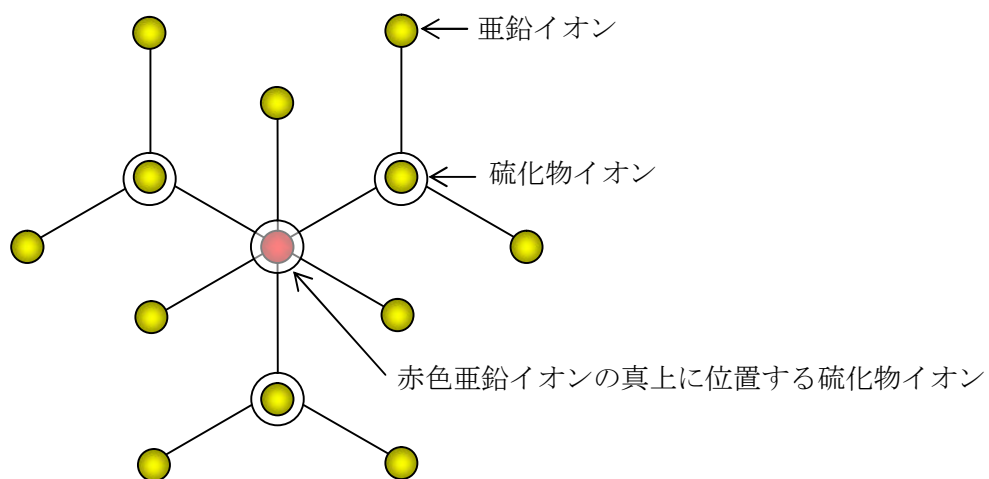
問 5

c) 6 d) 12 e) 4 f) 12

解説

f)

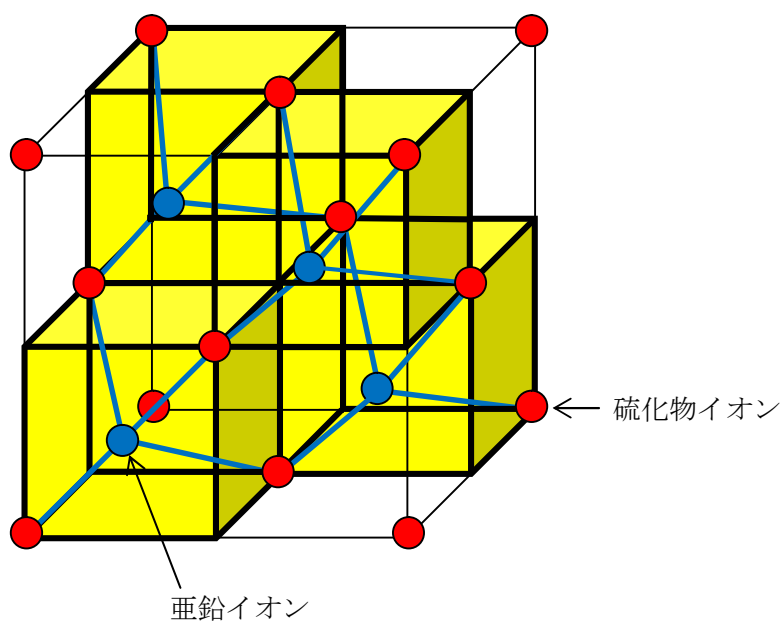
解法 1



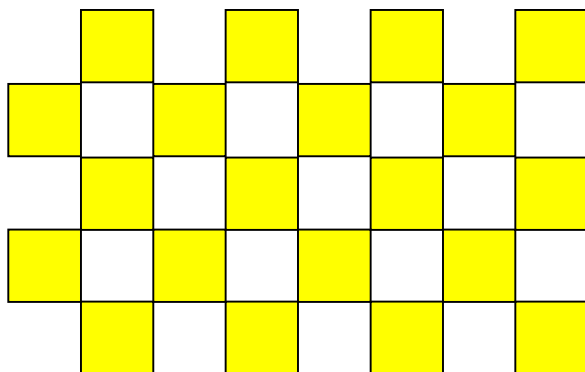
粒子の配置はダイヤモンド型で、正四面体構造を真上から見ると上図のようになる。  
赤色の鉛イオンに注目すると、それに最も近い鉛イオンの数は 12 ある。

解法 2

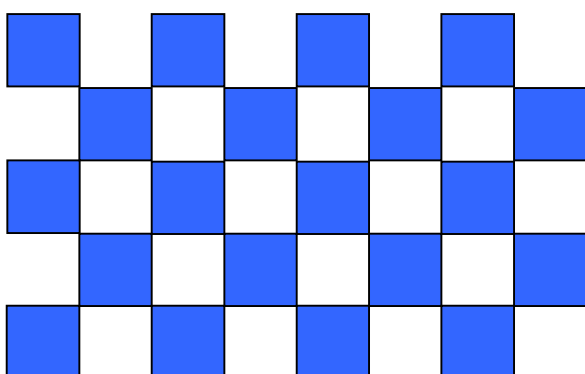
単位格子を 8 等分し、鉛イオンを含む立方体（以後「1/8 格子」と呼ぶ）を黄色で塗りつぶした。



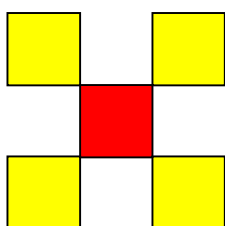
したがって、同じ段にある 1/8 格子の配置は次のようになる。



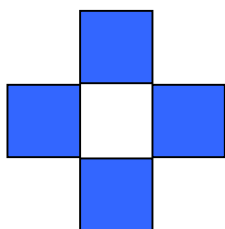
これに対し、その上下の段の 1/8 格子の配置は次のようになる。



そこで、ある段の 1/8 格子（赤色）に注目し、  
同じ段でそれに最も近い 1/8 格子を含む部分だけを取り出すと下図となる。



また、その真上と真下の部分は次図

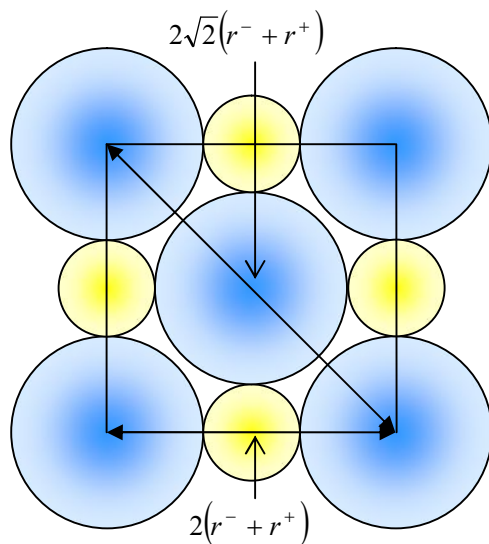


よって、赤色の 1/8 格子に最も近い 1/8 格子は全部で 12 個ある。

問 6

0.41

解説



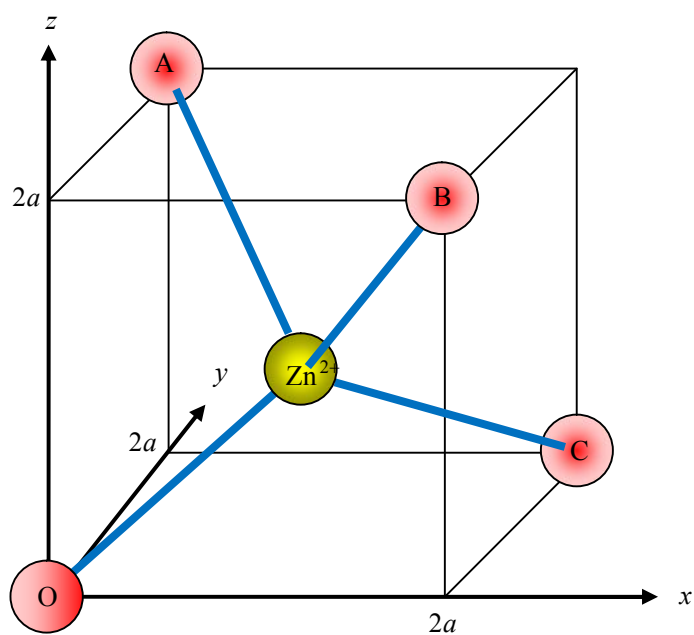
NaCl 型結晶構造がとれる条件, すなわち陰イオンと陰イオンが接しないための条件は,  
 $2\sqrt{2}(r^- + r^+) > 4r^-$  のときである。

これより,  $2\sqrt{2}\left(1 + \frac{r^+}{r^-}\right) > 4 \quad \therefore \frac{r^+}{r^-} > \sqrt{2} - 1 = 0.41$

問 7

0.22

解説



$\text{Zn}^{2+}$  は  $\text{S}^{2-}$  を頂点 O, A, B, C とする正四面体の重心に位置するから、

$\text{S}^{2-}$  の質量を  $m$  とすると、

O(0, 0, 0), A(0, 2a, 2a), B(2a, 0, 2a), C(2a, 2a, 0) より、その座標は

$$\left( \frac{m \cdot 0 + m \cdot 0 + m \cdot 2a + m \cdot 2a}{4m}, \frac{m \cdot 0 + m \cdot 2a + m \cdot 0 + m \cdot 2a}{4m}, \frac{m \cdot 0 + m \cdot 2a + m \cdot 2a + m \cdot 0}{4m} \right)$$

$$= (a, a, a)$$

よって、 $\text{Zn}^{2+}$  と O の距離は  $\sqrt{a^2 + a^2 + a^2} = \sqrt{3}a$

また、図ではそのように表していないが  $\text{Zn}^{2+}$  と  $\text{S}^{2-}$  は接しているから、

$\text{Zn}^{2+}$  と O の距離は  $r^+ + r^-$  である。

$$\text{よって、 } r^+ + r^- = \sqrt{3}a \text{ すなわち } a = \frac{\sqrt{3}(r^+ + r^-)}{3}$$

また、陰イオンと陰イオンの最短距離は、A と O の距離より、 $2\sqrt{2}a = \frac{2\sqrt{6}}{3}(r^+ + r^-)$

ゆえに、ZnS 型結晶構造がとれる条件、すなわち A と O が接しないための条件は、

$$\frac{2\sqrt{6}}{3}(r^+ + r^-) > 2r^- \quad \therefore \frac{r^+}{r^-} > \frac{\sqrt{6}-2}{2} \approx 0.22$$

## 化学問題 II

(a)

問1

$$\boxed{\text{ア}} \frac{yV}{2x^2} \quad \boxed{\text{イ}} \frac{y(x+y)}{x^2 p}$$

解説

 $\boxed{\text{ア}}$ 

壁を容器の中央で固定したから、部屋Aの体積は $\frac{V}{2}$  [L]

$$\text{よって, } [\text{NO}_2] = \frac{2x}{V} [\text{mol/L}], \quad [\text{N}_2\text{O}_4] = \frac{2y}{V} [\text{mol/L}]$$

$$\text{ゆえに, } K = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{yV}{2x^2} [\text{L/mol}]$$

 $\boxed{\text{イ}}$ 

$\text{NO}_2$  と  $\text{N}_2\text{O}_4$  の分圧をそれぞれ  $p_{\text{NO}_2}$ ,  $p_{\text{N}_2\text{O}_4}$  とすると,

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{xp}{x+y}, \quad p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{yp}{x+y}$$

$$\text{よって, } K_p = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p_{\text{NO}_2}^2} = \frac{y(x+y)}{x^2 p} [\text{l/Pa}]$$

問2

 $\boxed{\text{ウ}} 0.4$ 

解説

圧力がつり合っているから、両部屋の圧力は等しい。

よって、体積比=混合気体の全物質量比

ゆえに、部屋Aに入れたのと同じ組成を有する混合気体を、

全物質量で $\frac{2}{5} = 0.4$ 倍だけ部屋Bに入れた。

問3

 $\boxed{\text{エ}} 2 \quad \boxed{\text{オ}} 2 \quad \boxed{\text{カ}} 2$ 

解説

 $\boxed{\text{エ}}$ 

圧力の減少を妨げる向き、すなわち全物質量が増加する向きに平衡が移動する。

 $\boxed{\text{オ}} \cdot \boxed{\text{カ}}$ 

分圧は平衡状態のままだから、平衡は移動しない。よって、物質量も変化しない。

(b)

問 4

$$\boxed{\text{キ}} \frac{k_1}{k_2} \quad \boxed{\text{ク}} \frac{k_1 k_3}{k_2}$$

解説

 $\boxed{\text{キ}}$ 

平衡状態では  $v_1 = v_2$  だから,  $k_1[\text{NO}]^2 = k_2[\text{N}_2\text{O}_2]$

$$\begin{aligned} \therefore K &= \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2} \\ &= \frac{k_1}{k_2} \end{aligned}$$

 $\boxed{\text{ク}}$ 

式(4)の平衡は速やかに達成されることと  $v_3 \ll v_1, v_2$  より,  $v = v_3$  としてよい。

よって,  $k[\text{NO}]^2[\text{O}_2] = k_3[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2]$

$$\begin{aligned} \therefore k &= \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2} \cdot k_3 \\ &= \frac{k_1 k_3}{k_2} \end{aligned}$$

補足

式(5)の反応は全体の反応速度を決める反応段階なので、  
この反応段階を **律速段階** という。

問 5

 $\boxed{\text{ケ}}$  発熱

問 6

 $\boxed{\text{コ}}$  ①・②  $\boxed{\text{サ}}$  ③

解説

 $\boxed{\text{コ}}$ 

$$T \text{ 増加} \Rightarrow \begin{cases} \frac{1}{T} \text{ 減少} \\ K \text{ 減少 (下線部②より)} \Rightarrow \frac{K}{K_0} \text{ 減少} \Rightarrow \log_{10} \frac{K}{K_0} \text{ 減少} \end{cases}$$

よって,  $\frac{1}{T}$  が増加すると  $\log_{10} \frac{K}{K_0}$  も増加する。

ゆえに, ①と②は下線部②に適さないので除外。

サ

$$T \text{ 増加} \Rightarrow \begin{cases} \frac{1}{T} \text{ 減少} \\ v \text{ 減少} \Rightarrow k \text{ 減少} \Rightarrow \frac{k_1 k_3}{k_2} \text{ 減少} \Rightarrow k_3 K \text{ 減少} \Rightarrow \log_{10} \frac{k_3 K}{k_0 K_0} \text{ 減少} \\ k_3 \text{ 増加 (下線部①より)} \Rightarrow \frac{k_3}{k_0} \text{ 増加} \Rightarrow \log_{10} \frac{k_3}{k_0} \text{ 増加} \\ K \text{ 減少 (下線部②より)} \Rightarrow \frac{K}{K_0} \text{ 減少} \Rightarrow \log_{10} \frac{K}{K_0} \text{ 減少} \end{cases}$$

したがって、 $\frac{1}{T}$ が増加すると、

$\log_{10} \frac{k_3}{k_0}$  は減少、 $\log_{10} \frac{K}{K_0}$  は増加、 $\log_{10} \frac{k_3 K}{k_0 K_0}$  は増加する。

ここで  $\log_{10} \frac{k_3 K}{k_0 K_0}$  が増加するということは、

$\log_{10} \frac{k_3}{k_0} + \log_{10} \frac{K}{K_0}$  が増加するということから、

$\log_{10} \frac{K}{K_0}$  の増加率に対し  $\log_{10} \frac{k_3}{k_0}$  の減少率が小さい(㊂)が適切である。

**補足：グラフの縦軸を対数、横軸を逆数にする理由**

グラフは直線で表したほうが解析しやすいからである。

したがって、

$y = \frac{a}{x}$  という関係式が得られた場合は横軸を  $\frac{1}{x}$

$y = ax^2$  という関係式が得られた場合は横軸を  $x^2$  とする。

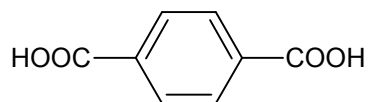


化学問題 III

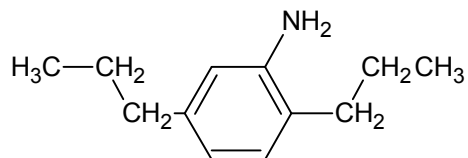
(a)

問 1

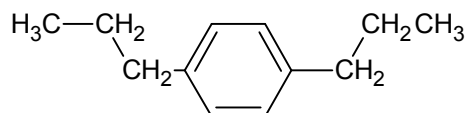
化合物 B



化合物 C



化合物 F



問 2

ア エチレングリコール  イ 亜硝酸ナトリウム

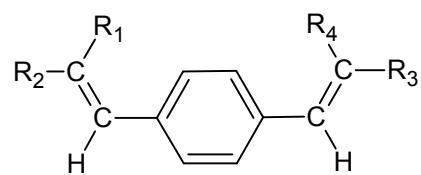
問 3

3

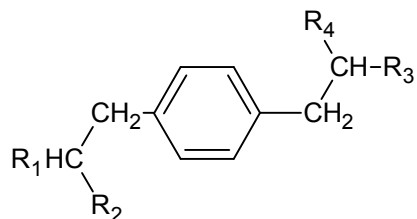
解説

化合物 B は条件よりテレフタル酸である。

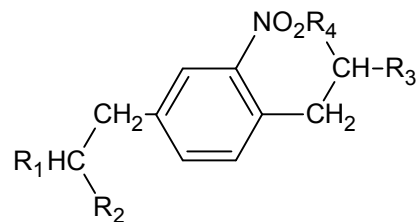
したがって、化合物 E の構造式を下のようにおける。



すると、これを水素付加し生成する化合物 F の構造式は

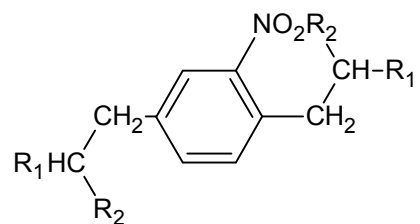


化合物 F をニトロ化すると,

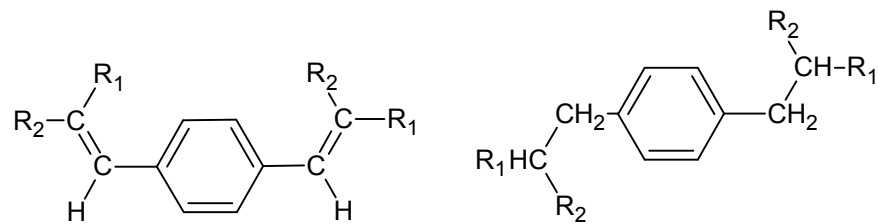


化合物 G は単一生成物として得られるから, 炭化水素の置換基は同一である。

よって, 化合物 G の構造式は

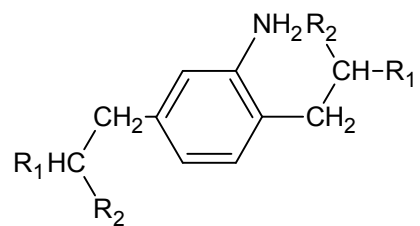


であり, 化合物 E と F もそれぞれ

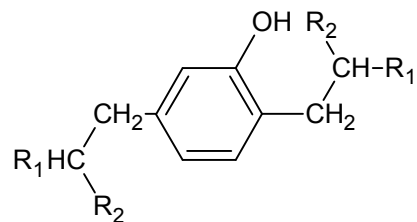


となる。

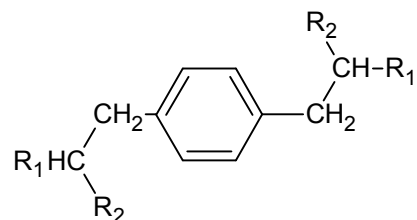
化合物 G を還元したのが化合物 C だから, その構造式は



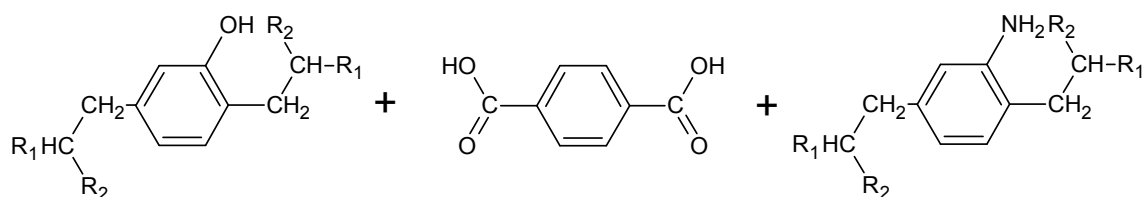
これをジアゾ化後加熱して得られるのが化合物 D だから, その構造式は



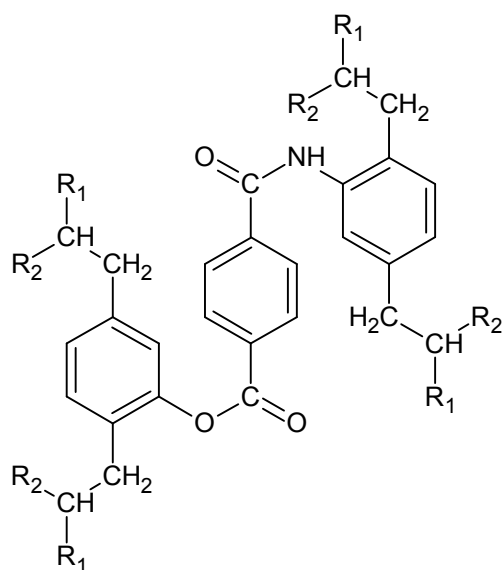
よって、化合物 F の構造式は



化合物 A の構造式は



より、



よって、 $R_1$  と  $R_2$  を除いた部分は  $C_{28}H_{23}NO_3$

これと化合物 A の分子式  $C_{32}H_{39}NO_3$  より、

$R_1$  と  $R_2$  の部分の C の数は全部で 4、H の数は全部で 16 である。

ゆえに、 $R_1$  と  $R_2$  の組合せは  $CH_3$  と H となる。

#### 化合物 E の幾何異性体の数

シス-トランスとトランス-シスは同じ構造になってしまうから、

シス-シス、トランス-トランス、シス-トランスの 3 つ。

(b)

問 4

1

解説

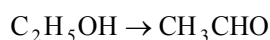
- ・エタノールの物質量についてはこの実験からはわからない。
- ・溶液の色が緑色になったのは二クロム酸イオンが還元され  $\text{Cr}^{3+}$  になったからである。

問 5

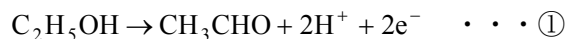
a) 3   b) 8   c) 3   d) 7

解説

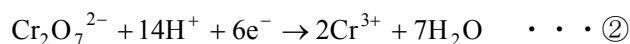
エタノールの半反応式



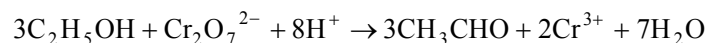
↓



二クロム酸イオンの半反応式



①×3+②より、



問 6

1

問 7

5

問 8

加熱によりアセトアルデヒドの蒸気とし、試験官 C の水に溶かす。(30 字)

解説

アセトアルデヒドが低沸点である性質を利用し、加熱によりアルデヒドを蒸気とし、さらに、冷却により試験官 C の水に溶かすことで反応系からアセトアルデヒドを効率的に除くことにより、 $3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}^+ \rightarrow 3\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$  の反応を進みやすくする。

問 9

C 内の液が逆流する。(10 字)

問 10

反応終了後もアセトアルデヒドの蒸気が水に溶解し、試験官 A 内が陰圧になるから。  
(38 字)

## 化学問題 IV

(a)

問 1

(あ) A2, B (い) なし

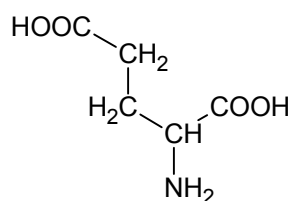
解説

(あ) は S をもつ化合物だから, A2 と B

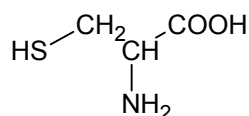
(い) は芳香環をもつ化合物だから該当するものがない。

問 2

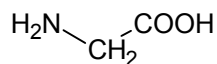
A1



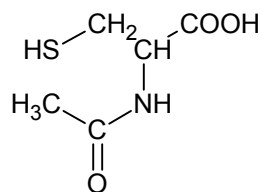
A2



A3



B



解説

A2 は還元力をもつアミノ酸だからシステインである。

A3 は不斉炭素原子をもたないアミノ酸だからグリシンである。

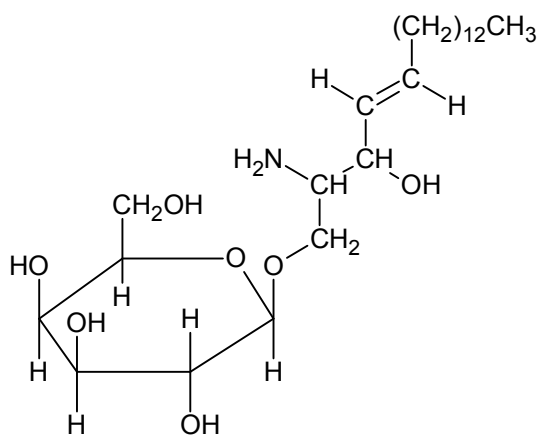
A1 は酸性アミノ酸だから

アスパラギン酸  $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_2\text{COOH})\text{COOH}$  とグルタミン酸  $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})\text{COOH}$  が考えられるが、

化合物 A の C の数が 10 だから, A1 はグルタミン酸である。

B はシステインのアミノ基がアセチル化された化合物で, 分子量は 163

(b)  
問3

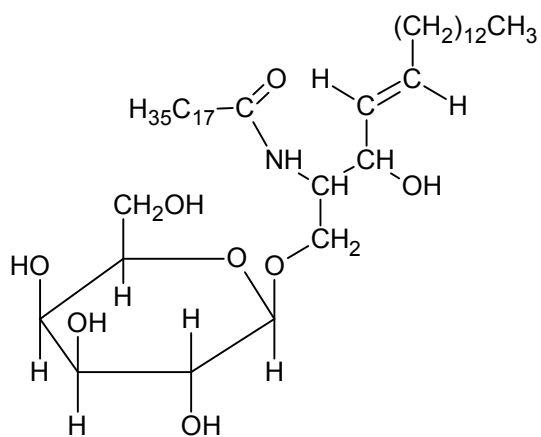


問4

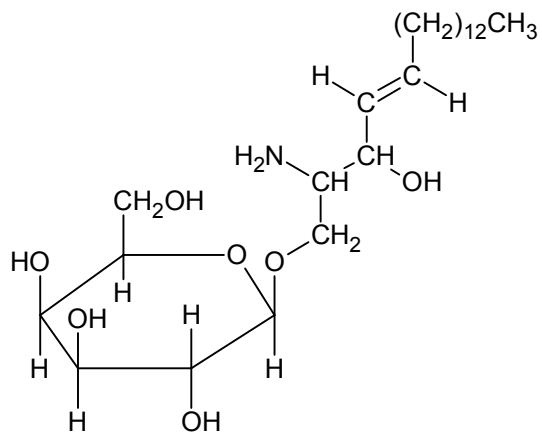
(あ) T2 (い) T1, N2 (う) T1, T2, N2

解説

セレブロシド



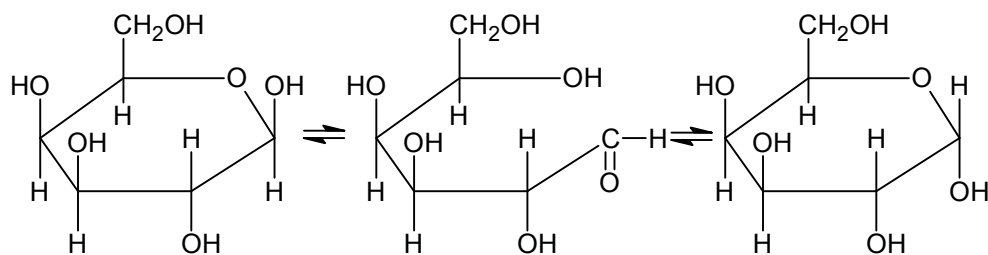
T1



N1

$C_{17}H_{35}COOH$  (ステアリン酸)

T2



N2

