

令和 6 年度

理工学群化学類

推薦入試

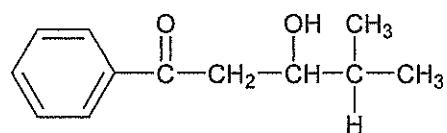
小論文

試験問題

注意事項

- ① 問題 I ~ III は別々の解答用紙に解答し、各用紙の左上に問題番号を記入すること。
- ② 構造式を記入する際は、解答用紙の罫線は無視してよい。
- ③ 解答が書ききれない場合は、「裏へ」と明記の上で、その解答用紙の裏面に続けて書くこと。
- ④ 下書き用紙も回収する。
- ⑤ 試験時間は 120 分とする。

有機化合物の構造式は下図にならって示し、光学異性体を区別しないものとする。



解答に必要な場合は、次の数値を用いること。

原子量： H = 1.00, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0, Na = 23.0, Cl = 35.5,

Ar = 40.0, Ag = 108

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

0 °C = 273 K

$$\sqrt{1.8} = 1.3$$

問題 I

次の錯体分子に関する英文を読み、問1～問5に答えよ。

(この部分は、著作権の都合上、公開できません)

(この部分は、著作権の都合上、公開できません)

(この部分は、著作権の都合上、公開できません)

注 : complex 錯体(錯塩または錯イオン), square bracket 角かっこ, electrolyte 電解質, precipitate 沈殿する, double salts 複塩, geometrical 幾何, optical isomer 光学異性体, trade name 商標

James E. House 著, Inorganic Chemistry (Academic Press, 2008) より抜粋, 一部改変

問 1 the *primary* valence と the *secondary* valence とは何か説明せよ.

問 2 Alfred Werner は錯体分子の存在を説明する理論を提唱した. この理論を支持する実験と測定をそれぞれ本文に則して説明せよ.

問 3 *cis*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] および *trans*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] の分子構造を示せ.

問 4 以下の立体構造を Figure 1 から選び記号で答えよ.

- (1) tetrahedral, (2) square planar,
- (3) trigonal bipyramidal, (4) pentagonal bipyramidal

問 5 25 °Cにおいて, 水 1.00 L に塩化銀を 0.0100 g 加えた後, 塩化ナトリウムを 0.0585 g 加えて溶解平衡に達したときの水溶液中の銀イオンの濃度を求めよ. 計算過程も示せ. ただし, 25 °Cにおいて以下の関係が成立している. また, 溶液の体積変化はないものとする.

$$\text{溶解度積 (25 °C)} : [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.8 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

## 問題II

次の問1と問2に答えよ.

### 問1

次の文章を読み、(1)～(4)に答えよ.

容器を真空にしておき、ここに純粋な液体（純溶媒）を入れた後、容器を密閉したまま、ある一定温度で放置する。十分に長い時間放置すると、(a)気液平衡の状態となる。このときの気体の圧力が蒸気圧である。蒸気圧は、物質ごとに固有の値である。同じ操作を、不揮発性の物質を溶かした溶液で行うと、この溶液の蒸気圧は、純溶媒のものとは異なる値を示す。この現象を、(b)蒸気圧降下という。

フランスの化学者ラウールは、蒸気圧降下について、次の関係があることを見出した。この関係をラウールの法則という。

$$p = xp_0$$

ここで、 $p$  は溶液の蒸気圧、 $p_0$  は純溶媒の蒸気圧である。 $x$  は溶媒のモル分率であり、溶媒の物質量  $n_A$ 、溶質の物質量  $n_B$  を用いて、アと表せる。

ラウールの法則は、溶液の蒸気圧が溶質の種類にはよらず、溶媒のモル分率に比例することを述べている。

- (1) 下線部(a)がどのような状態なのかを説明せよ。
- (2) 下線部(b)について、この現象が起きる理由を説明せよ。
- (3) 文中のアにあてはまる適切な文字式を答えよ。
- (4) 蒸気圧降下の大きさを  $\Delta p (= p_0 - p)$  とする。ラウールの法則をもとに、 $\Delta p$  が溶質のモル分率に比例することを示せ。

## 問2

次の文章を読み、(1)～(3)に答えよ。

温度が一定で、かつ、液体の体積が一定であれば、液体に溶ける気体の物質量は、液体に接している気体の圧力に比例する。これは、(a)ヘンリーの法則とよばれる。

気体の圧力が  $p$  [Pa] のとき、液体に溶けている気体の物質量が  $n$  [mol] であるとする。温度は  $T$  [K] で一定とする。溶けている気体を液体から追い出したとき、その気体の体積  $V$  [L] は、この圧力と温度のもとでは、[あ] [L] と表せる。

温度は  $T$  [K] で一定のまま、気体の圧力を  $\alpha$  倍、すなわち、 $\alpha p$  [Pa] にした。このとき、液体に溶けている気体の物質量は[い] [mol] となる。この条件下、溶けている気体を液体から追い出したとき、その気体の体積は、溶けていたときの圧力と温度では、[う] [L] と表せる。

- (1) 下線部(a)について、液体が水のとき、常圧付近であっても、この法則が成り立たない気体が次の中につつある。その気体はどれか。理由とともに答えよ。

アンモニア、窒素、アルゴン

- (2) 文中の[あ]、[い]、[う]にあてはまる適切な文字式をそれぞれ答えよ。この際、気体は理想気体として扱い、ヘンリーの法則が成り立っていることを仮定せよ。また、必要であれば、気体定数を  $R$  [Pa•L/(mol•K)] として用いよ。

- (3) 気体の溶解度は、気体の分圧が  $1.013 \times 10^5$  Pa のときに、1 L の水に溶ける気体の体積を、標準状態 ( $0^\circ\text{C}$ ,  $1.013 \times 10^5$  Pa) での値に換算したもので表すことができる。この表し方では、 $20^\circ\text{C}$ における酸素の溶解度は、1 L の水あたり 31 mL である。 $20^\circ\text{C}$ ,  $2.026 \times 10^5$  Pa の酸素と接する水に溶けている酸素の濃度 [mol/L] を有効数字 2 桁で答えよ。酸素は理想気体として扱うこと。なお、計算過程も記すこと。

### 問題III

炭素、水素、酸素のみを構成元素とする分子量 200 以上 300 以下の化合物 A がある。実験 1 ~ 8 に関する記述を読み、問 1 ~ 10 に答えよ。

#### 実験 1 ~ 8

- 1 化合物 A 129 mg を完全に燃焼させたところ、二酸化炭素 308 mg と水 117 mg のみが生じた。
- 2 化合物 A を水酸化ナトリウム水溶液で完全に加水分解した後、(a)酸性になるまで希塩酸を加えたところ、2 値<sub>(b)</sub>カルボン酸 B および化合物 C と D が得られた。化合物 C と D は構造異性体の関係にあった。
- 3 2 値カルボン酸 B は炭酸水素ナトリウムと反応して気体①を生じたが、化合物 C と D は炭酸水素ナトリウムと反応しなかった。一方で、化合物 C と D は金属ナトリウムと反応して、気体②を生じた。
- 4 2 値カルボン酸 B とヘキサメチレンジアミンの混合物を加熱すると縮合重合が起り、(c)ナイロン 66 が生成した。
- 5 化合物 C は不斉炭素原子をもっていたが、化合物 D は不斉炭素原子をもつていなかった。
- 6 化合物 C を硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液で(d)酸化すると分子量が 2 減少した化合物 E が得られた。化合物 E は分子式が(e)C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O であり、不斉炭素原子をもつていなかった。
- 7 化合物 D を濃硫酸と加熱したところ、分子量が 18 減少した化合物 F が得られた。
- 8 化合物 F に臭素を付加すると、不斉炭素原子をもつ化合物 G が得られた。

問 1 化合物 A の分子式を計算過程とともに記せ.

問 2 下線部(a)に関して、エステルを水酸化ナトリウムで加水分解した後、カルボン酸を得るために、酸性になるまで希塩酸を加える必要がある。酢酸エチルから酢酸を得る実験を例として、その理由を簡潔に説明せよ。

問 3 下線部(b)に関して、カルボン酸は分子間の水素結合により二量体を形成する場合がある。酢酸を例として二量体を図示せよ。なお水素結合は点線で記せ。

問 4 実験 3 で発生した気体①および②の物質名をそれぞれ記せ。

問 5 下線部(c)に関して、平均分子量  $2.0 \times 10^4$  であるナイロン 66 の 1 分子中には、何個のアミド結合が含まれるか。有効数字 2 衔で記せ。なお計算過程も記せ。

問 6 下線部(d)に関して、エタノールを穏やかに酸化すると、アセトアルデヒドが得られる。アセトアルデヒドが示す反応として適切なものを以下の(ア)～(オ)からすべて選び、記号で記せ。

- (ア) アンモニア性硝酸銀水溶液に加えて穏やかに加熱すると、銀が析出する。
- (イ) フェーリング液とともに加熱すると、酸化銅(I)が沈殿する。
- (ウ) ヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液とともに反応すると、ヨードホルムが沈殿する。
- (エ) ニンヒドリン水溶液を加えて加熱すると、紫色に呈色する。
- (オ) 水酸化ナトリウム水溶液と硫酸銅(II)水溶液を加えると、赤紫色に呈色する。

問 7 下線部(e)に関して、分子式  $C_4H_8O$  の化合物にはいくつかの構造異性体が存在する。その中で不斉炭素原子とヒドロキシ基を両方もつものを構造式ですべて記せ。

問 8～10 は次のページにあります。

問8 化合物Cを構造式で記せ。

問9 化合物Fを構造式で記せ。

問10 化合物Aを構造式で記せ。