

令和4年度(前期日程)

入学者選抜学力検査問題

化 学

〔注意事項〕

1. 問題冊子が1冊，解答用冊子が1組配られていることを確認しなさい。
2. 監督者の指示があるまで，問題冊子および解答用冊子を開いてはいけません。
3. 問題冊子は8ページから，また，解答用冊子は，解答用紙3枚と下書用紙3枚からなっています。解答開始の合図があったら，すぐに両方の冊子を確認しなさい。
落丁・乱丁および印刷の不鮮明な箇所などがあれば，手をあげて監督者に知らせなさい。
4. 各解答用紙には，受験番号を記入する欄が**2箇所**あります。各解答用紙にある2箇所の受験番号記入欄の両方に「**本学の受験番号**」を忘れずに記入しなさい。
(合計**6箇所**に受験番号を記入することになります。)
5. この問題冊子の1ページ目に「**解答に必要な注意事項**」が書いてあります。それをよく読んでから，解答しなさい。
6. **解答は，必ず別紙の解答用紙の指定された場所(問題番号と一致した場所)に記入しなさい。指定された場所以外への解答は採点対象外です。**
7. 解答用紙は，持ち帰ってはいけません。
8. 問題冊子と下書用紙は，持ち帰りなさい。

〔解答に必要な注意事項〕

1. SI 単位以外の単位の意味。

$$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 = 10^3 \text{ cm}^3$$

2. 問題の計算に必要な場合、次の原子量を用いよ。

原子量：H = 1.0, C = 12, N = 14, O = 16

I 次の文を読んで、問1～問7に答えよ。

(配点率 35%)

原子が電子を引きつける強さは、原子や物質の性質を理解するうえで重要である。原子が電子を引きつける強さを表す尺度の一つに、原子から最外殻の電子を1個取り去って1価の陽イオンにするために必要なエネルギーがある。これを、(ア)という。(ア)は、どの元素においても(あ：正・負)の値となり、この値が(い：小さい・大きい)原子ほど、価電子は原子から離れやすい。一般に、(イ)原子の価電子は原子から離れやすく、したがって、これらの原子からなる固体では、価電子は固体全体にわたって動くことができるようになる。このような電子を(ウ)といい、(ウ)による結合を(イ)結合という。

原子が電子を1個取り込んで1価の陰イオンになるときに(う：吸収・放出)されるエネルギーを電子親和力という。電子親和力は、この値が(え：小さい・大きい)原子ほど陰イオンになりやすい。

共有結合をしている原子が、共有電子対を引きつける強さは、電気陰性度と呼ばれる値で表される。周期表の第6周期までの元素の中では、電気陰性度は、セシウム Cs が最も小さく、元素 X が最も大きい。^①

ここで、電気陰性度と、原子間の結合の性質について考察しよう。表1に水素 H、炭素 C、ナトリウム Na、塩素 Cl の電気陰性度を示す。電気陰性度が小さい Na を除く H、C、Cl の単体は、共有結合からなる物質であり、共有電子対は、どちらかの原子にかたよって存在することはない。

異なる原子が共有結合した分子である HCl や CH₄、CCl₄ では、原子間の電気陰性度の違いから、共有電子対はどちらかの原子にかたよって存在している。例えば、HCl では、共有電子対は Cl 原子にいく分引き寄せられており、Cl 原子はわずかに負の電荷を帯び、H 原子はわずかに正の電荷を帯びる。これを表すために、 $\overset{\delta+}{\text{H}}-\overset{\delta-}{\text{Cl}}$ のように記す。このように電荷のかたよりのあるとき、結合に極性^②があるといい、分子全体として極性をもつ分子を極性分子という。3個以上の原子からなる多原子分子では、それぞれの結合の極性が打ち消しあって分子全体としては無極性分子になることがある。^③

原子間の電気陰性度の違い(差)が大きいほど、共有電子対のかたよりは大きくなる。NaCl では、Na と Cl の電気陰性度の差は大きく、電子は完全に Cl に移っていると考えられており、(エ)結合を形成している。アメリカの化学者ポーリング(1901-1994)は、結合の極性と結合エネルギーとの関係から各元素^④の電気陰性度の値を決定した。

表1 各元素の電気陰性度

H	C	Na	Cl
2.2	2.6	0.9	3.2

問 1 文中の(ア)～(エ)に入る適切な語句を書け。

問 2 文中の(あ)～(え)に入る適切な語句を選び、解答欄に○で囲め。

問 3 下線部①について、元素 X の元素名と元素記号を書け。

問 4 化合物 CH_4 、 CCl_4 における、 C-H 、 C-Cl 結合の電荷のかたよりを、下線部②の H-Cl の例にならって、解答用紙の元素記号の上に $\delta+$ 、 $\delta-$ を記入して答えよ。

問 5 次の問(a)および(b)に答えよ。

(a) H は、非金属元素とは共有結合を形成するが、Na のように電気陰性度の小さな金属元素の場合、相手から電子を受け取って、それ自身は、水素化物イオン H^- となり、相手の陽イオンとの間で結合を形成する。H と Na からなる化合物の化合物名と化学式を書け。

(b) 問(a)の化合物は水と激しく反応して水素を発生し、水酸化物になる。この化学反応式を書け。

問 6 下線部③について、次の化合物の中で、無極性分子であるものをすべて選び、解答欄に分子式で書け。

二酸化炭素、ジクロロメタン、ベンゼン、アンモニア、硫化水素

(次ページに続く)

問 7 下線部④について、次の文を読んで、問(a)~(c)に答えよ。

異なる原子 **A** と **B** が共有結合 **A-B** を形成するとき、その結合エネルギー E_{A-B} は、同じ原子どうしの結合 **A-A**, **B-B** の結合エネルギー E_{A-A} , E_{B-B} の平均値にくらべて大きくなる。ポーリングは、この理由として、結合 **A-B** には極性があり、それにもなって静電気が加わるためであると考えた。したがって、元素 **A**, **B** の電気陰性度の差が大きくなると、式(1)で表される D_{A-B} の値、すなわち E_{A-B} と、 E_{A-A} , E_{B-B} の平均値との差が、大きくなると考えられる。ここで、 E_{A-B} , E_{A-A} , E_{B-B} [kJ/mol]は、それぞれの結合 1 mol あたりの結合エネルギーを表す。

$$D_{A-B} = E_{A-B} - \frac{1}{2}(E_{A-A} + E_{B-B}) \quad \dots (1)$$

この D_{A-B} について、**H-Cl**, **H-C** 結合を例に調べてみよう。図 1 に H_2 , Cl_2 , **HCl**, CH_4 , **C**(ダイヤモンド)および、それらの物質を構成する原子と、結合エネルギーなどとの関係を示す。ここでは、**C-C** 結合の結合エネルギー E_{C-C} として、ダイヤモンドの昇華熱 S からもとめた **C-C** 結合の結合エネルギーを用いる。また、 CH_4 分子の **H-C** 結合の結合エネルギーを E_{H-C} とする。図 1 から D_{H-Cl} と D_{H-C} を求めることができ、それらの大小関係は、表 1 に示した各元素の電気陰性度の差と対応していることがわかる。

- (a) **HCl**(気)の生成熱を求めよ。計算過程を書き、小数以下を四捨五入して答えよ。
 (b) D_{H-Cl} を求めよ。小数以下を四捨五入すること。
 (c) D_{H-C} を求めよ。計算過程を書き、小数以下を四捨五入して答えよ。

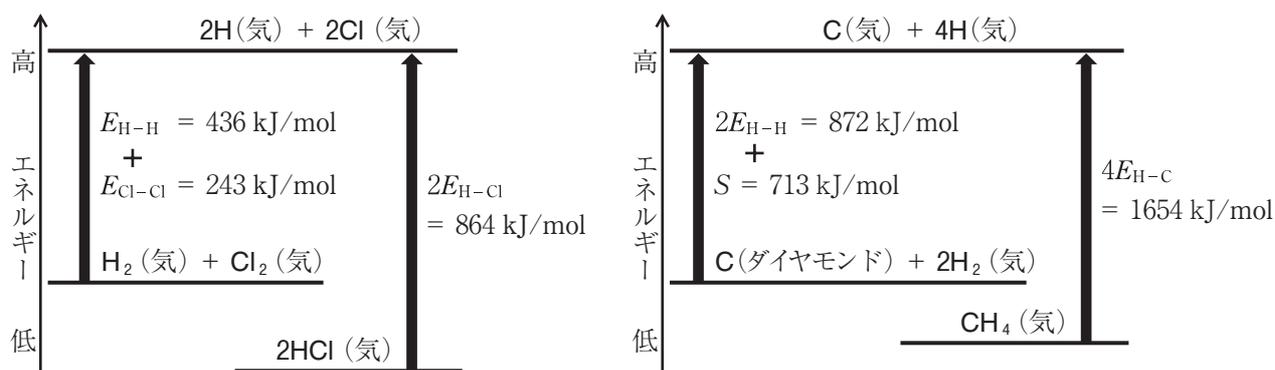


図 1 各物質およびそれらを構成する原子と、結合エネルギーなどとの関係
 S はダイヤモンドの昇華熱

II

次の文を読んで、問1～問4に答えよ。

(配点率 30%)

一般式 A_mB_n で表される難溶性塩は、水に加えてよくかき混ぜるとわずかに溶解し、飽和水溶液となる。水に溶解した微量の難溶性塩が、完全に電離して、式(1)のような溶解平衡が成立しているとき、溶解度積 K_{sp} は式(2)で表される。 K_{sp} は一定温度で物質固有の値である。



$$K_{sp} = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n \quad \dots (2)$$

難溶性塩の沈殿が生成する条件は、イオンの濃度の積 $[A^{n+}]^m [B^{m-}]^n$ と K_{sp} の大小関係から判断することができる。また、複数の陽イオンを含む水溶液に陰イオンを少しずつ加えることで、それぞれの陽イオンを難溶性塩として順に沈殿させて分離することができる。

問1 難溶性塩である $PbCl_2$ について、問(a)および(b)に答えよ。

- (a) $PbCl_2$ の溶解平衡を式(1)にならって表せ。
- (b) $PbCl_2$ の溶解度積 K_{sp} を式(2)にならって表せ。

問2 下線部①について、沈殿が生成する条件を解答欄の不等号「>」、「<」から選び○で囲め。

問3 下線部②について、以下の実験を行った。問(a)～(d)に答えよ。

$TlCl$ (塩化タリウム) は、 $PbCl_2$ 、 $AgCl$ と同様に難溶性塩である。この実験の温度におけるそれぞれの溶解度積 K_{sp} を表1に示す。温度を一定にして、金属イオンが、表2に示した濃度で含まれる混合水溶液に、塩化物イオンを含む水溶液をゆっくり加えると、金属塩化物が順に沈殿しはじめた。なお、この実験では塩化物イオンを含む水溶液を加えることによる混合水溶液の体積変化は無視できるものとする。

表1 金属塩化物の溶解度積 K_{sp}

$TlCl$	$4.0 \times 10^{-4} \text{ mol}^2/\text{L}^2$
$PbCl_2$	$8.0 \times 10^{-5} \text{ mol}^3/\text{L}^3$
$AgCl$	$2.0 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$

表2 混合水溶液に含まれる金属イオン濃度

$[Tl^+]$	$1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$
$[Pb^{2+}]$	$2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$
$[Ag^+]$	$3.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

- (a) 各金属塩化物(TlCl , PbCl_2 , AgCl)が沈殿しはじめたときの塩化物イオン濃度を求めよ。計算過程を書き、有効数字2桁で答えよ。必要であれば次の値を用いよ。 $\sqrt{10} = 3.2$
- (b) 各金属塩化物(TlCl , PbCl_2 , AgCl)を沈殿しはじめの順に並べよ。
- (c) 問(b)の順において2番目の金属塩化物が沈殿しはじめたとき、1番目に沈殿しはじめた金属塩化物の金属イオンについて、混合水溶液中に残っている金属イオン濃度を求めよ。計算過程を書き、有効数字2桁で答えよ。
- (d) 問(b)の順において3番目の金属塩化物が沈殿しはじめたとき、2番目に沈殿しはじめた金属塩化物の金属イオンは、初期濃度に対して混合水溶液中に何%残っているかを求めよ。計算過程を書き、小数第1位を四捨五入して答えよ。

問 4 PbCl_2 と AgCl について、問(a)および(b)に答えよ。

- (a) 熱水を加えたとき、よく溶解するのはどちらの金属塩化物か選び、解答欄に○で囲め。
- (b) アンモニア水を加えたとき、溶解するのはどちらの金属塩化物か選び、解答欄に○で囲め。また溶解するときの反応式を書け。

Ⅲ 次の文を読んで、問1～問5に答えよ。

(配点率 35%)

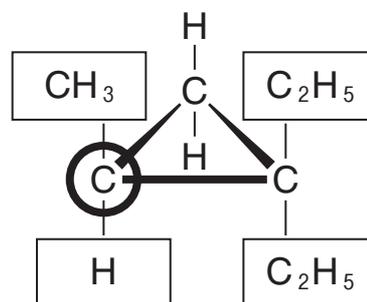
単結合のみからなる炭化水素は、鎖式のアルカンと環式のシクロアルカンに分類される。ここでは、シクロアルカンの異性体^①について、分子式が C_5H_{10} で表される化合物^②を例にあげて考える。環を構成する炭素原子の数で分類すると、環を構成する炭素原子が5つのものは、シクロペンタン^③のみである。次に、環を構成する炭素原子が4つのものは、メチルシクロブタンのみである。最後に、環を構成する炭素原子が3つのものには、置換基の種類や位置によって複数の不斉炭素原子^④をもつ場合があり、構造異性体・立体異性体をあわせて5個の異性体^⑤が考えられる。環状の骨格は、環を開く反応によって鎖状の骨格に変化させることができる。

問1 下線部①に関して、アルカンにおける異性体どうして沸点が異なる場合がある。ブタンの沸点が $-1^{\circ}C$ であるのに対し、2-メチルプロパン(イソブタン)の沸点は $-12^{\circ}C$ である。この沸点の違いが生じる理由について述べよ。

問2 下線部②に関して、分子式 C_5H_{10} で表される化合物2.1gを完全燃焼させたとき、水と二酸化炭素はそれぞれ何gずつ生じるか。有効数字2桁で答えよ。

問3 下線部③に関して、シクロペンタンと1-ペンテンは同じ C_5H_{10} で表される化合物である。それぞれの化合物に、光があたらない状態で少量の臭素を加えたときに、どのような違いが観察されるか、その理由とともに述べよ。

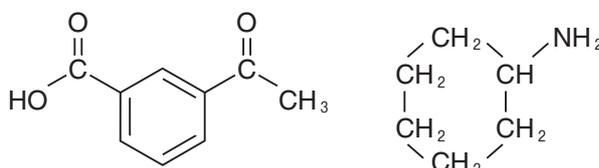
問4 下線部④に関して、 C_5H_{10} で表されるシクロアルカンのうち、環を構成する炭素原子が3つの化合物について、5個の異性体を化合物A～Eとする。A、B、Cは互いに立体異性体の関係にあり、AとBは互いに鏡像異性体の関係である。D、Eはシクロプロパンの1つの炭素原子のみにアルキル基が置換した構造になっており、Eはエチル基をもつ。化合物A～Eの構造について、右の記入例にならって解答欄の空欄を埋めよ。また、不斉炭素原子を○で囲め。なお、解答に際して、鏡像異性体の関係にあるAとBを区別する必要はない。



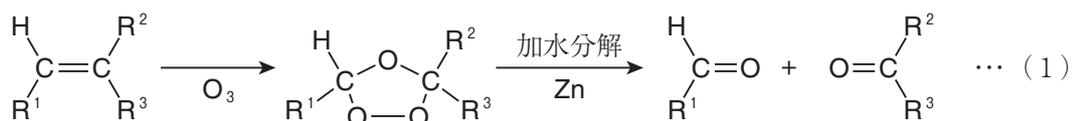
記入例

問 5 下線部⑤に関して、シクロアルカン以外の環状構造をもつ分子に環を開く反応を行った場合について考える。以下の文(a)および(b)を読んで、化合物 F~K の構造式を下の記入例にならって書け。

記入例



- (a) 分子式が $C_4H_4O_3$ で表される化合物 **F** は、4つの炭素原子と1つの酸素原子から形成される環状構造をとっている。**F** を加水分解することで、2価カルボン酸(ジカルボン酸)である化合物 **G** が得られた。また、**F** にアニリンを加えたところ、分子式が $C_{10}H_{11}NO_3$ で表される化合物 **H** が得られた。
- (b) 炭素と水素のみからなる化合物 **I** は、分子量が68で4つの炭素原子から形成される環状構造をとっており、不斉炭素原子をもたない。1 mol の **I** を完全燃焼させたところ、水が4 mol、二酸化炭素が5 mol 生成した。**I** に対して以下の反応式(1)にならってオゾン分解を行ったところ、不斉炭素原子をもたない化合物 **J** が得られた。**J** をアンモニア性硝酸銀水溶液に加えて加熱すると銀が析出し、さらにその溶液を酸性にすると、分子式が $C_5H_8O_3$ で表される化合物 **K** が生じた。



アルケン($HR^1C=CR^2R^3$)のオゾン分解

(以 上)