

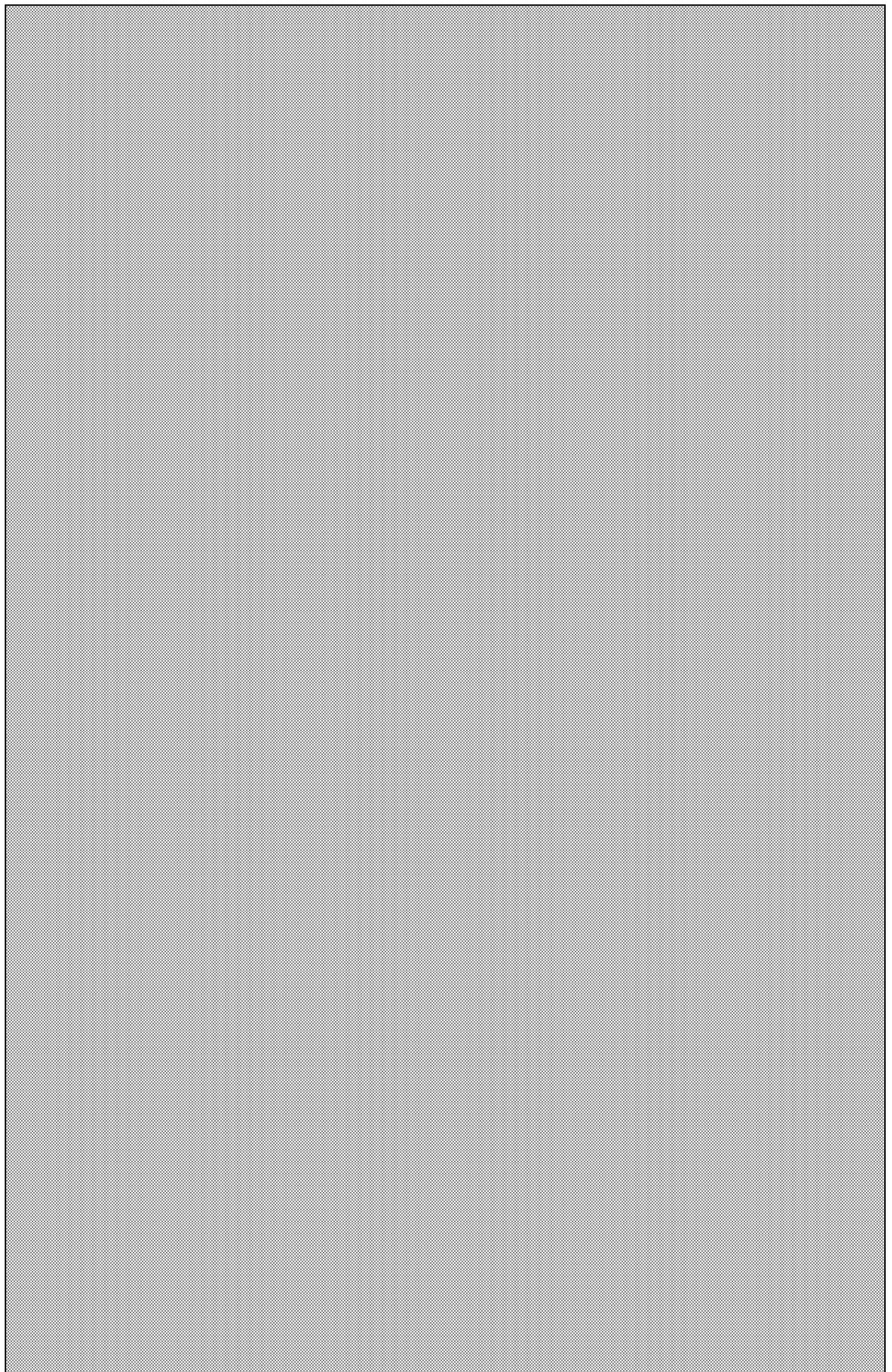
※ 指示があるまで問題を開かないでください。

令和4年度 専門系専門試験問題 (化学)

令和4年5月1日(日)実施

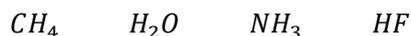
注意事項

- 1 問題は6分野あります。4つの分野を選択し、解答してください。
- 2 解答用紙は、必ず1問につき1枚を使用し、専門区分、受験番号及び氏名を記入してください。
- 3 解答用紙の選択問題欄は、選択した問題番号に○印をつけてください。
- 4 解答内容は、解答に至った経過についても残しておいてください。
- 5 試験時間は60分です。
- 6 この問題は持ち帰ることができます。ただし、解答用紙は白紙でも必ず提出してください。



酸の相対的な強さに関する以下の問（１）～（４）に答えよ。

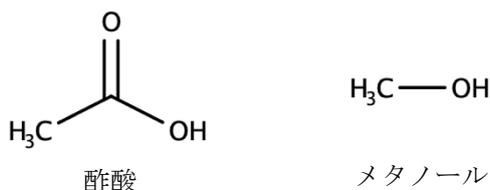
- （１） 次の４つの化合物 HA を、酸性の強い順に並び替えよ。また、なぜそのように判断したのか、理由を述べよ。



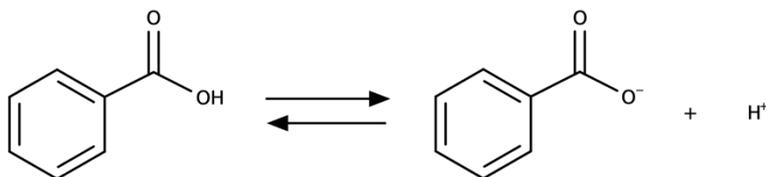
- （２） 次の４つの化合物 HA を、酸性の強い順に並び替えよ。また、なぜそのように判断したのか、理由を述べよ。



- （３） 酢酸とメタノールでは、どちらの方が強い酸性を持つか答えよ。また、なぜそのように判断したのか、構造式を用いて説明せよ。



- （４） 安息香酸は、水中で 25℃において次の解離反応式に従って解離する。この過程に対する熱力学的パラメータは $\Delta H^\circ = -67[cal \cdot mol^{-1}]$ と $\Delta S^\circ = -19.44[cal \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}]$ である。安息香酸、酢酸の酸解離定数をそれぞれ K_a 、 K'_a とすると、 pK_a を求め、 pK'_a と比較することで、安息香酸と酢酸では、どちらの方が強い酸性を持つか答えよ。ただし、Gibbs の標準自由エネルギー変化 ΔG° に対し、室温(25℃)では $\Delta G^\circ = -1.36 \log K_a [kcal \cdot mol^{-1}]$ が成り立ち、 $pK'_a = 4.7$ とする。



ケイ素に関する以下の文章を読み、問（１）～（６）に答えよ。

ケイ素は岩石や鉱物の成分元素として、地殻中で **ア** の次に多く存在する元素である。しかし、その単体は自然界には存在せず、酸化物を還元してつくる。例えば、①二酸化ケイ素を電気炉中で融解し、炭素を用いて還元する。ケイ素の単体はダイヤモンドと同じ構造の **イ** を形成する。ケイ素の化合物としては、二酸化ケイ素、ケイ酸ナトリウムなどが挙げられる。二酸化ケイ素はケイ素原子と酸素原子が交互に共有結合した立体網目構造をもつ結晶である。高純度の二酸化ケイ素を融解して繊維状にしたものは **ウ** と呼ばれ、光通信に利用される。②二酸化ケイ素を水酸化ナトリウムや炭酸ナトリウムとともに加熱すると、ケイ酸ナトリウムを生じる。ケイ酸ナトリウムに水を加えて加熱すると、水ガラスと呼ばれる無色透明で粘性の大きな液体が得られる。③水ガラスの水溶液に塩酸を加えると、ケイ酸 H_2SiO_3 の白色ゲル状沈殿が生成する。さらにケイ酸を加熱して脱水すると、シリカゲルになる。シリカゲルは多孔質の固体で、乾燥剤、吸着剤として利用される。

- (1) 空欄 **ア** に当てはまる元素を答えよ。
- (2) 下線部①の反応の化学反応式を書け。
- (3) 空欄 **イ** に入る適切な語句を下の【語群】から選んで記入せよ。

【語群】

分子結晶	金属結晶	イオン結晶	共有結合の結晶
------	------	-------	---------

- (4) 空欄 **ウ** に当てはまる語句を答えよ。
- (5) 下線部②について、二酸化ケイ素と水酸化ナトリウムを共に加熱したときの反応の化学反応式を書け。
- (6) 下線部③の反応の化学反応式を書け。

滴定に関する以下の問（１）、（２）に答えよ。

- (1) 0.050[M]の Ba^{2+} と Ca^{2+} が共存する水溶液中から、一方のイオンをフッ化物として定量的に沈殿分離させるには、水溶液中の F^- 濃度をどの範囲に設定すればよいか、有効数字2桁で答えよ。ただし、 BaF_2 、 CaF_2 の K_{sp} をそれぞれ 2.4×10^{-5} 、 1.7×10^{-10} とし、 $\sqrt{2} = 1.41$ 、 $\sqrt{1.7} = 1.30$ 、 $\sqrt{2.4} = 1.55$ とする。また、「定量的に沈殿分離する」とは、沈澱を作るイオンの濃度が初濃度の1/1000以下となることをいう。
- (2) 指示薬として 1.0×10^{-2} [M]の Fe^{3+} を含む Br^- 試料溶液に $AgNO_3$ 標準溶液を加え、過剰に存在する4 [mmol] $AgNO_3$ を0.10 [M] KSCNで逆滴定したときの滴定誤差を求めよ。ただし、最終体積は100[mL]、終点での $[FeSCN^{2+}] = 5.0 \times 10^{-6}$ [M]、 $FeSCN^{2+}$ の生成定数Kについて、 $K = \frac{[FeSCN^{2+}]}{[Fe^{3+}][SCN^-]} = 1.0 \times 10^2$ 、 $AgSCN$ の $K_{sp} = 1.0 \times 10^{-12}$ とする。また、「滴定誤差」とは以下のように定義される。

$$\text{滴定誤差(\%)} = \frac{\text{過剰に加えられた塩基（酸）の物質質量}}{\text{滴定されるべき酸（塩基）の物質質量}} \times 100$$

プランクの量子仮説に関する以下の文章を読み、問（１）～（３）に答えよ。
ただし、光速を $c = 3.0 \times 10^8$ [m/s]とする。

プランクは、光のエネルギーが振幅に比例するのではなく、振動数に比例するとし、光をそのエネルギーをもったかたまり（量子）と仮定すれば、黒体輻射のスペクトルが説明されることを示した。光のエネルギー ε と振動数 ν の関係はプランク定数 h を用いて、

ア

で与えられる。 $h = 6.6 \times 10^{-34}$ [J·s]である。プランクの量子仮説は光をエネルギー量子とみなすので、光量子または光子と呼ぶ。この考え方では、光の強度が強いということは光子の数が多いうことを意味する。また、プランクの量子仮説は光をエネルギーの不連続（離散性）を示しており、古典論では考えられないことである。しかし、このような考え方に基づいて、①光電効果や②コンプトン効果の実験が説明され、量子論として確立していった。

（１） 空欄 ア に当てはまる数式を答えよ。

（２） 下線部①「光電効果」は、金属の表面から光の照射によって電子が飛び出す現象で光電流として検出できる。光電効果の実験によると、ある振動数以上の光でないと電子放出がないことがわかり、この振動数 ν_0 あるいは波長 λ_0 を限界振動数あるいは限界波長という。

i) 金属ナトリウムの限界波長は 650nm である。この光のエネルギーを求めよ。

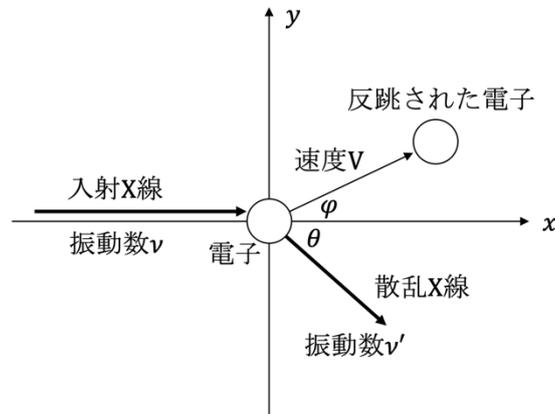
ii) 上記の限界波長の光のエネルギーは金属ナトリウムから電子が飛び出すことに使われるとする。いま、325nm の光を照射して、電子が飛び出したとき、その電子の運動エネルギーはいくらとなるか。また、その光電流を阻止するのに必要な電圧はいくらか、求めよ。ただし、電子ボルトは $1[eV] = 1.6 \times 10^{-19}$ [J]とする。

- (3) 下線部②「コンプトン効果」は、物質によって散乱された X 線の中に、その波長が入射 X 線より長い方にずれたものが含まれている現象である。いま、コンプトン効果を図のように入射 X 線（振動数 ν 、波長 λ ）と散乱 X 線（振動数 ν' 、波長 λ' ）および飛び出した電子で表した。これらの中に成立するエネルギー保存の法則、運動量保存の法則を考えることで、X 線の波長の変化 $\Delta\lambda$ が以下で表されることを示せ。ただし、 m は電子の質量、 c は光速とする。

$$\Delta\lambda = \frac{h}{mc}(1 - \cos\theta)$$

必要であれば以下の近似を用いてよい。

$$\frac{\lambda'}{\lambda} + \frac{\lambda}{\lambda'} \approx 2$$

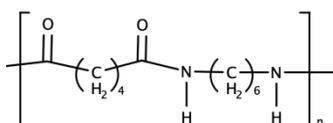


高分子化合物に関する以下の文章を読み、問（１）～（４）に答えよ。ただし、原子量は $H = 1.0$ 、 $C = 12$ 、 $N = 14$ 、 $O = 16$ とする。

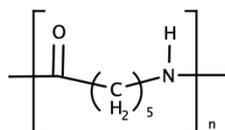
セルロース $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ は植物の細胞壁の主成分で、自然界に多量に存在する高分子化合物である。セルロースなどの天然高分子を化学的に処理し、水酸基 ($-OH$) の一部を化学変化させて作られた繊維を半合成繊維という。セルロースを無水酢酸と反応させる、セルロースの $-OH$ がすべてアセチル化されて、トリアセチルセルロースが生成する。トリアセチルセルロースは有機溶媒に溶けにくい、一部のエステル結合を加水分解して、ジアセチルセルロースにすると、アセトンに溶けるようになる。

一般に、鎖状の合成高分子を繊維状にしたものを合成繊維という。縮合重合で得られる合成繊維として、ナイロン 66、ナイロン 6 が挙げられる。ナイロン 66 はアジピン酸とヘキサメチレンジアミンの縮合重合によって、ナイロン 6 は ϵ -カプロラクタムの開環重合によって得られる。ペットボトルに利用されるポリエチレンテレフタレートはテレフタル酸とエチレングリコールの縮合重合によって合成される。

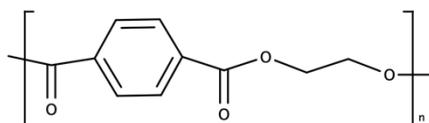
- (1) セルロース 81.0 g を無水酢酸と反応させて、すべてトリアセチルセルロースにした。
- 理論上生成するトリアセチルセルロースの質量を求めよ。
 - 理論上必要な無水酢酸の質量を求めよ。
- (2) ナイロン 66 の構造は以下で示される。アジピン酸、ヘキサメチレンジアミンの構造式をそれぞれ書け。



- (3) ナイロン 6 の構造は以下で示される。 ϵ -カプロラクタムの構造式を書け。



- (4) ポリエチレンテレフタレートの構造は以下で示される。平均分子量 9.6×10^5 のポリエチレンテレフタレート 1 分子中に含まれるエステル結合の個数を求めよ。



鉄、銅に関する以下の文章を読み、問（１）～（５）に答えよ。ただし、同一の記号には同一の語句が入るものとする。

鉄は地殻中に酸化物や硫化物の形で約 5%含まれる。鉄には、酸化数+2 と+3 の化合物が存在するが、空気中では酸化数+3 の化合物の方が安定である。鉄の単体は以下のように得られる。まず、赤鉄鉱や磁鉄鉱などの鉄鉱石とコークス、石灰石を溶鉱炉に入れ、下から熱風を送ると、主に①コークスの燃焼で生じた一酸化炭素によって鉄の酸化物が還元される。こうして得られた鉄は と呼ばれ、炭素を約 4%含み、硬くて脆いが、融点が低いので鋳物に用いられる。転炉で融解した に酸素を吹き込み、炭素を 2～0.02%に減らしたものが である。これは硬くて粘り強いので、鉄骨、レールなどに利用される。

銅は天然に単体として存在することもあるが、多くは黄銅鉱などの化合物として産出する。黄銅鉱を溶鉱炉で空気と共に加熱して鉄や硫黄分を除くと、粗銅が得られる。次に、粗銅板を 、純銅板を として、硫酸酸性の硫酸銅（Ⅱ）水溶液の電気分解を行うと、99.99%以上の純銅が得られる。この操作を銅の電解精錬という。

- (1) 下線部①の反応の化学反応式を書け。ただし、鉄の酸化物は Fe_2O_3 であるとせよ。
- (2) 空欄 、 に当てはまる語句を答えよ。
- (3) 鉄イオンには鉄（Ⅱ）イオン、鉄（Ⅲ）イオンがあり、それらが各種試薬と反応して呈する色は多様である。下の表は、鉄イオンの種類と加える試薬の水溶液の対応を示したものである。空欄に、生じた沈殿の色を答えよ。

	NaOH	$K_4[Fe(CN)_6]$	KSCN
鉄（Ⅱ）イオン			変化なし
鉄（Ⅲ）イオン			

- (4) 空欄 、 のそれぞれには、「陰極」「陽極」のどちらが当てはまるか、答えよ。
- (5) 銅を熱濃硫酸と反応させたときに発生する気体は何か、化学反応式を用いて答えよ。

