

京都大学 一般 前期

化 学

(4 問題 100 点)

化学問題 I

次の文(a), (b)を読んで, 問 1 ~ 問 10 に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。ただし, 原子量は, $O = 16$, $Fe = 56$ とし, アボガドロ定数は $6.0 \times 10^{23}/\text{mol}$, 気体 1.0 mol の体積は標準状態で 22.4 L とする。L はリットルを表す。また, 必要があれば $\log_{10} 5 = 0.70$ の値を用いよ。

- (a) 遷移元素である鉄は様々な組成の酸化物を形成し, それらは顔料や磁性材料など幅広い用途に用いられている。いま, 3 種類の鉄の酸化物 A, B, C を考える。

酸化物 A は赤鉄鉱とよばれ, その鉄の酸化数は ア である。

酸化物 B は酸化物 A を還元することで得られる。そのモル質量は 232 g/mol である。酸化物 B は ア と イ の酸化数をもつ鉄が ウ : エ の比で共存する純物質であり, 酸化数が異なる 2 種類の酸化物の混合物ではない。

酸化物 C の化学式は $Fe_{1-x}O$ (ただし $x \geq 0$) と表される。 $x = 0$ のとき, 酸化物 C の組成式は FeO であり, 図 1 のような塩化ナトリウム型の結晶構造をとる。しかし, 実際の酸化物 C では, 図 2 のように, 結晶中の鉄原子の一部が欠損している。このように, 原子が欠損した部分を原子空孔とよぶ。 x が 0 でない値をとり, かつ連続的に変化するという事実は, プルーストが提唱した オ の法則に矛盾するが, このような化合物も少なからず存在する。酸化物 C では, $x > 0$ であっても, 酸化物全体として電気的中性が保たれている。また, 結晶中の鉄原子に欠損が生じると, その影響は結晶全体におよび, 単位格子の一辺の長さ a が減少する ^①。このような a の変化を引き起こす原因はいくつかある。たとえば, 原子空孔 ^② 周辺の原子の配列がゆがんだり, 一部の原子が本来の位置から結晶中の原子と原子とのすき間(格子間位置)に移動したりすることが考えられる。 x がある値より大き

くなると、塩化ナトリウム型の結晶構造は不安定になり、部分的に酸化物 B の結晶構造に置き換わる。

酸化鉄は鋼の工業原料である。たとえば、酸化物 A を高温で一酸化炭素と反応させると、酸化物 A は還元され、酸化物 B、C などを経て、炭素などの不純物を多く含んだ銑鉄が得られる。さらに、銑鉄に酸素を吹き込むと不純物の少ない鋼が得られる。

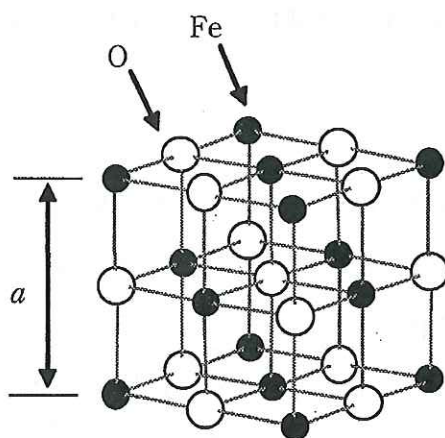


図 1 FeO の結晶構造(単位格子は 1 辺 a の立方体である)

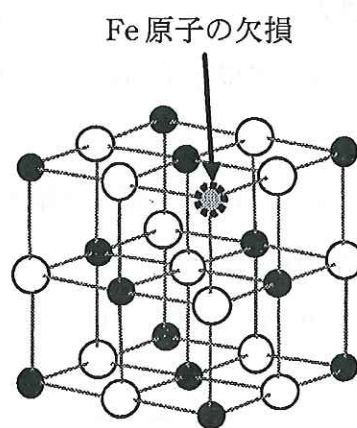


図 2 Fe 原子の欠損の一例

問 1 , に適切な数値を答えよ。

問 2 酸化物 B の組成式を答えよ。

問 3 : が最も簡単な整数比となるよう、それぞれにあてはまる適切な数値を答えよ。

問 4 に適切な語句を答えよ。

問 5 ある条件で生成した酸化物 C (Fe_{1-x}O) について O の質量パーセントを調べたところ、23.0 % であった。このときの x の値を有効数字 2 けたで求めよ。

問 6 下線部①に関して、 $x = 0.060$ および 0.080 のときの a を測定したところ、それぞれ、 $4.30 \times 10^{-8} \text{ cm}$ 、 $4.29 \times 10^{-8} \text{ cm}$ であった。 a は x に対して直線的に変化すると仮定するとき、 $x = 0$ のときの酸化物 C(FeO) の密度を有効数字 2 けたで求めよ。

問 7 a が変化する原因として、下線部②に書かれたことのほかに、どのようなことが考えられるか。鉄の酸化数に着目して、解答欄の枠の範囲内で述べよ。

問 8 下線部③に関して、酸化物 A から、直接、鉄の単体が得られるとして、その反応式を示せ。

(b) 次に、鉄の単体の反応について考えてみよう。いま、ある量の鉄の単体をビーカーに入れ、 0.10 mol/L の硫酸水溶液 150 mL を加えたところ、^④ある気体 22.4 mL (標準状態) を発生しながらすべて溶けて淡緑色の水溶液となった。この水溶液に酸化剤を加えたところ、溶液中の鉄イオンはすべて酸化され、溶液は黄褐色に変化した。さらに、よくかき混ぜながら水酸化ナトリウム水溶液 50.0 mL を加えたところで、 Fe(OH)_3 の 沈殿が生じはじめた。^⑤

問 9 下線部④の鉄の単体の重量 $[\text{g}]$ を有効数字 2 けたで求めよ。

問 10 下線部⑤に関して、 Fe(OH)_3 の沈殿が生じはじめた pH を小数点以下 1 けたまで求めよ。計算過程も含めて、解答欄の枠の範囲内で記せ。水のイオン積 K_w および Fe(OH)_3 の溶解度積 K_{sp} は、それぞれ $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ および $1.0 \times 10^{-38} (\text{mol/L})^4$ とする。ただし、酸化剤を加えたことによる水溶液全体の体積変化は無視できるものとする。

化学問題 II

次の文(a), (b)を読んで, 問1～問4に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。問題文中のLはリットルを表す。気体は理想気体として振る舞うものとする。また, 気体定数は $8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$, アボガドロ定数は $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ とする。数値で答える必要のある箇所では有効数字2けたで答えよ。

(a) シリカゲルや活性炭などの物質は多孔質物質と呼ばれる。多孔質物質は広い表面積を持つことが知られており, その表面に多くの気体分子が付着する。この現象を吸着といい, 多孔質物質は乾燥剤や脱臭剤として利用されている。以下では吸着現象の原理について考え, 多孔質物質の表面積を実験的に求める方法を考えてみよう。多孔質物質の表面には気体分子を吸着できる場所(以下, 吸着点と呼ぶ)が存在する。その総数を N_0 とし, そのうち N 個の吸着点が気体分子を吸着しているものとする。各吸着点は気体分子を1個しか吸着できないものとする。また吸着された気体分子の間に相互作用はなく, 化学反応もおこらないものと仮定する。

単位時間あたりに多孔質物質が吸着する気体分子の数 r_a は, 気体の圧力 P と空いている吸着点の数に比例する。このとき比例定数 k_a を用いると,

$$r_a = k_a P \times (\boxed{\text{ア}}) \quad (1)$$

と表される。

一方, 吸着された気体分子の脱離もおこる。単位時間あたりに脱離する気体分子の数 r_d は気体分子を吸着している吸着点の数, つまり吸着された気体分子の数に比例する。このとき比例定数 k_d を用いると,

$$r_d = k_d \times (\boxed{\text{イ}}) \quad (2)$$

と表される。

気体と多孔質物質を接触させると, 一定量の気体分子が吸着され平衡状態となる。このとき, 単位時間あたり, 多孔質物質表面が吸着する気体分子の数は, 吸着点から脱離する気体分子の数に等しい。ここで k_a / k_d を K とおくと, N は N_0 , K , P を用いて次式のように表される。

$$N = \boxed{\text{ウ}} \quad (3)$$

(3)式について、 P/N を P の関数と考えると図1のような直線関係が得られる。
その傾きは エ と表され、 P/N 軸の切片は オ となる。

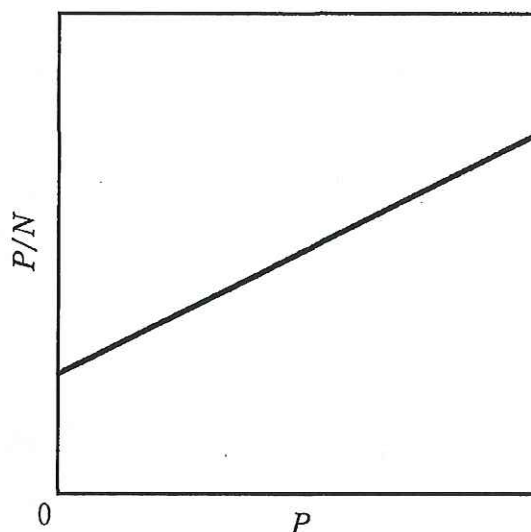


図1 P/N と P の関係

したがって2つの異なる平衡状態での圧力 P_1 , P_2 における気体分子の吸着量 N_1 , N_2 を実験で求めることができれば、多孔質物質の吸着点の総数 N_0 は次式で表される。

$$N_0 = \frac{P_2 - P_1}{\text{カ}} \quad (4)$$

さらに、吸着された気体分子1個が多孔質物質の表面を占める面積がわかれば、最終的に多孔質物質の表面積を見積もることができる。

問1 ア ~ カ に適した式を記入せよ。

(b) 多孔質物質であるシリカゲルの表面積を調べるために図2に示した装置を用いてヘリウムと窒素について実験を行った。温度 100 K において、シリカゲルはヘリウムを吸着しないが、窒素分子を吸着する。また、吸着された窒素分子の数と平衡圧力との関係は、(3)式に従うものとする。容器 I と容器 II は、弁 A によって隔てられており、弁 A の開閉によってそれらの体積は変化しないものとする。さらに、容器 II には弁 B が付いており、この弁を介して容器 II に気体を導入したり、排気したりすることができる。装置の温度は常に 100 K に保たれるものとする。また容器は気体分子を吸着しないものとし、弁 A、弁 B の体積、ならびに吸着された窒素分子によるシリカゲルの体積変化は無視できるものとする。容器 II の体積については、あらかじめ 50 mL であることがわかっている。シリカゲル試料 0.10 g を容器 I に入れたのち、以下の実験 1 ～実験 3 を行った。

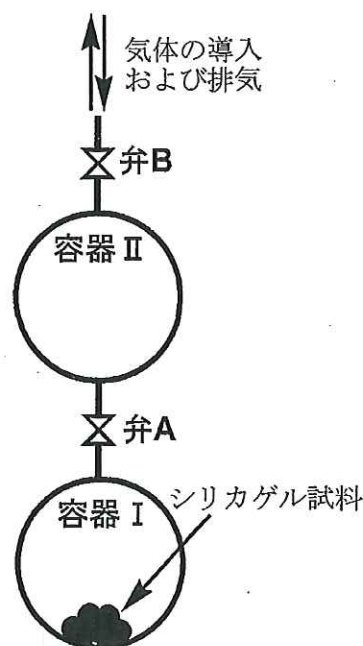


図2 実験装置

実験 1

まず、加えたシリカゲル試料の体積を除いた容器 I の体積(これを有効体積と呼ぶ)^①を求めるために、ヘリウムを用いて次の実験を行った。すべての弁を開けて容器内を十分に排気したのち、すべての弁を閉じた。次に弁 B を開けて容器 II にヘリウムを一定量導入し、弁 B を閉じたところ、容器 II の圧力は $1.5 \times 10^4 \text{ Pa}$ を示した。次に弁 A を開けたのちに、容器 I と II の圧力を測定したところ $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ となった。

実験 2

実験 1 の終了後、すべての弁を開けて容器 I と II を十分に排気したのち、すべての弁を閉じた。次に導入気体を窒素とし、弁 B を開けて容器 II に窒素を一定量導入したのち弁 B を閉じたところ、容器 II の圧力は $1.7 \times 10^4 \text{ Pa}$ を示した。次に弁 A を開けて平衡に達したのちに、容器 I と II の圧力を測定したところ^② $0.80 \times 10^4 \text{ Pa}$ となった。

実験 3

実験 2 の終了後、弁 A、弁 B を操作して容器 I と II の内部を減圧した。その結果、平衡圧力が $0.16 \times 10^4 \text{ Pa}$ となり、吸着された窒素分子の量が実験 2 のときと比べて $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 減少していることがわかった。

問 2 実験 1 の下線部①に関して、容器 I の有効体積[mL]を求めよ。

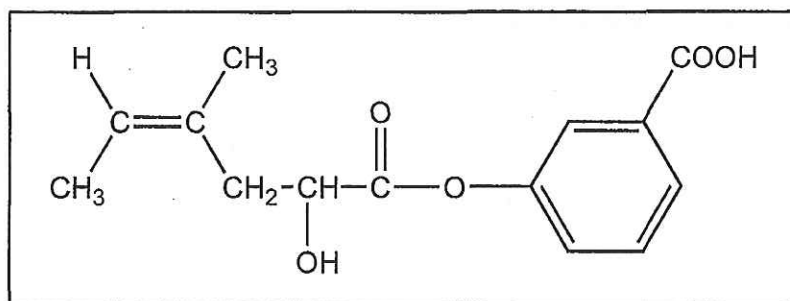
問 3 実験 2 の下線部②に関して、平衡圧力 $0.80 \times 10^4 \text{ Pa}$ でシリカゲル試料に吸着されている窒素分子の物質質量[mol]を求めよ。

問 4 吸着された窒素分子 1 個がシリカゲルの表面を占める面積は他の実験から $2.0 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ であることがわかった。この値を用いて、シリカゲル試料 1 g あたりの表面積[m²]を求めよ。

化学問題 III

次の文(a), (b)を読んで, 問1～問7に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。構造式を記入するときは, 記入例にならって記せ。なお, 構造式の記入に際し不斉炭素原子の立体化学は考慮しなくてよい。また, 原子量は, $H = 1.00$, $C = 12.0$, $O = 16.0$ とし, 気体 1.00 mol の体積は標準状態で 22.4 l とする。

構造式の記入例：



- (a) 環状構造を1つだけ持つ芳香族炭化水素 A, B, C, D, E の分子式は C_9H_{10} であり, 水素の付加反応により分子式 C_9H_{12} の化合物 F, G, H のいずれかを与えた。化合物 A, B, C からは同一の化合物 F が生成し, 化合物 B と C は互いに幾何異性体の関係にある。化合物 G は化合物 D から生じ, フェノールの工業的生産に利用される化合物として知られている。化合物 H を与える化合物 E は, 適切な条件下において酸化すると化合物 I とギ酸に分解され, さらに化合物 I は触媒を用いて空気酸化することにより PET 樹脂の原料となるジカルボン酸 J に変換された。化合物 J は, 分子式 $C_{10}H_{14}O_2$ の化合物 K に水酸化ナトリウムとヨウ素を加えて温めたのち十分量の塩酸を加えても合成することができる。化合物 J の異性体の1つである化合物 L を加熱したところ, 水分子がとれて分子式 $C_8H_4O_3$ の化合物 M が得られた。化合物 M にアニリンを作用させると, 分子式 $C_{14}H_{11}NO_3$ の化合物 N が生成した。

問 1 分子式が C_9H_{10} の芳香族炭化水素で、化合物 A, B, C, D, E のように環状構造を 1 つだけ持つ化合物は他にいくつあるか答えよ。

問 2 化合物 G および M の化合物名を記せ。

問 3 化合物 A, E, K, N の構造式を記せ。

(b) 化合物 O のエステル結合を加水分解し、芳香族カルボン酸 P (分子式 $C_{12}H_{14}O_2$) とアルコール Q (分子式 C_4H_8O) を得る実験を行った。化合物 P および Q はいずれも二重結合を 1 つ含んだ炭素鎖を持ち、幾何異性体は存在しない。ある時点で反応を停止させたところ、加水分解は途中までしか進行しておらず、化合物 O, P, Q の混合物が 25.0 g 得られた。この混合物に対し白金触媒の存在下、水素を常温常圧で反応させたところ、標準状態で 4.48 l の水素が消費されることがわかった。

化合物 P には不斉炭素原子が 1 つ存在するが、化合物 P と水素の反応により生成するカルボン酸 R は不斉炭素原子を持たない。化合物 R のベンゼン環には 4 つの水素原子が結合しており、そのうち任意の 1 つの水素原子を他の原子で置き換える場合、理論上 2 種類の異性体が生じうる。一方、化合物 Q と水素の反応により生成するアルコール S は分岐型のアルキル基を有する構造であり、化合物 S をおだやかに酸化して生じる化合物 T の水溶液にアンモニア性硝酸銀水溶液を加えると銀が析出する。

問 4 下線部①の実験結果より、実験に用いた化合物 O の物質量が求まる。

何 mol の化合物 O を用いたか、有効数字 2 けたで答えよ。

問 5 実験に用いた化合物 O のうち何%が加水分解されたか、有効数字 2 けたで答えよ。

問 6 化合物 P に関する記述として正しいものを(ア)～(オ)の中からすべて選び、記号で答えよ。

- (ア) 化合物 P をナトリウムフェノキシドの水溶液に加えると、フェノールが遊離する。
- (イ) 化合物 P はフェーリング液と反応し、赤色沈殿が生じる。
- (ウ) 1 mol の化合物 P と 1 mol のナトリウムを完全に反応させると、1 mol の水素が発生する。
- (エ) 1 mol の化合物 P を完全燃焼させると、1 mol の化合物 R を完全燃焼させるときと同量の二酸化炭素が生成する。
- (オ) 化合物 P のナトリウム塩の水溶液は中性である。

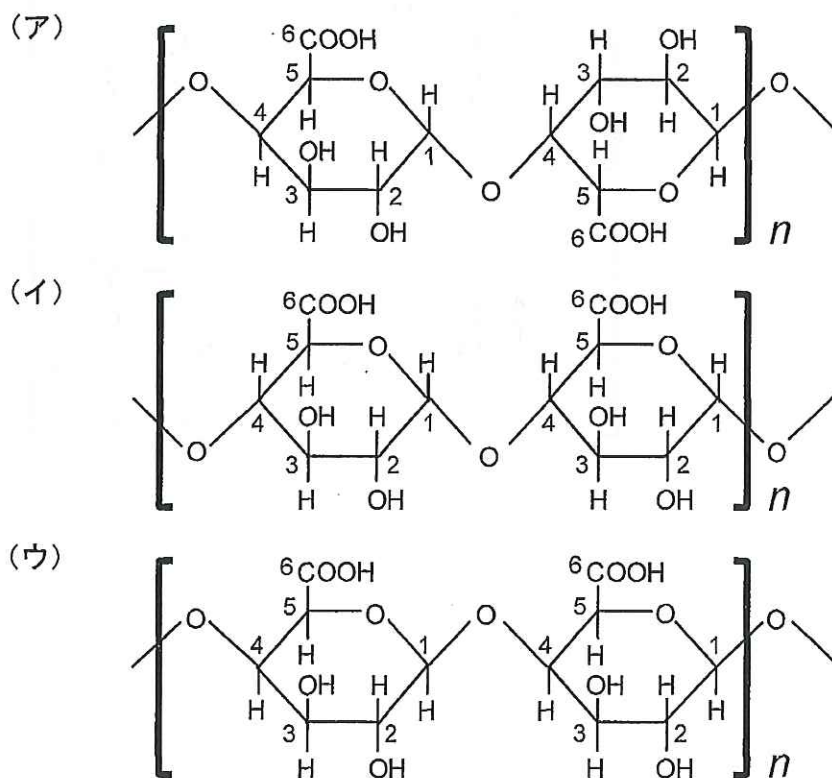
問 7 化合物 P, Q の構造式を記せ。

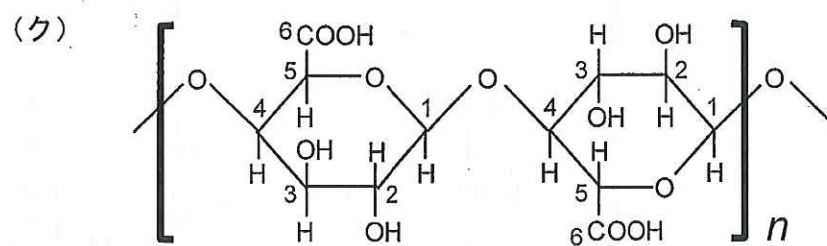
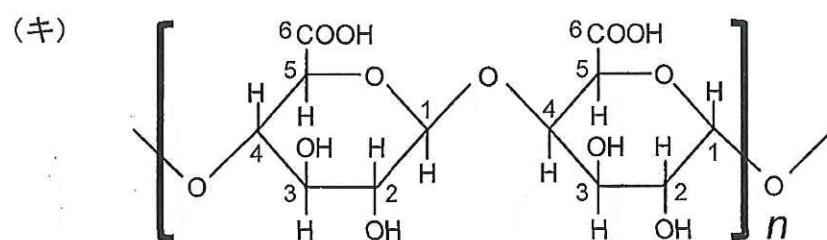
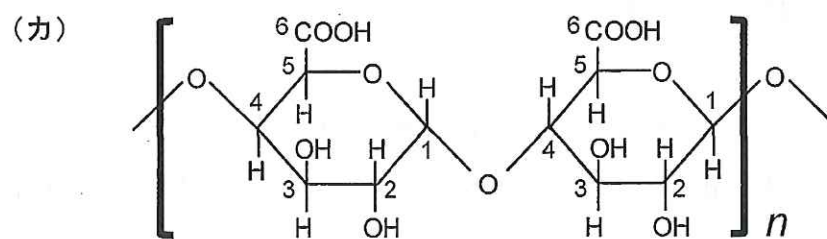
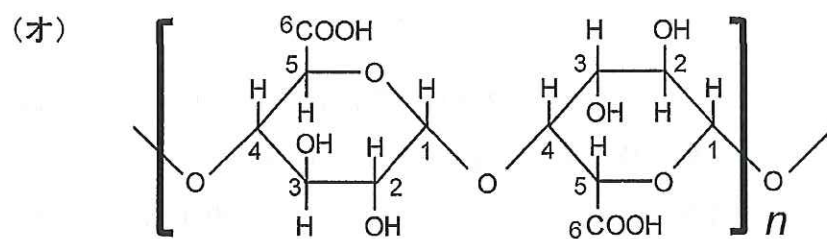
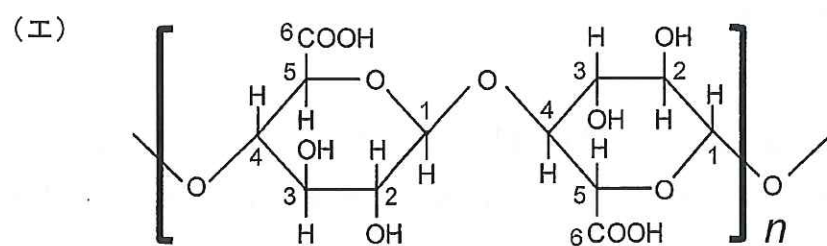
化学問題 IV

次の文(a), (b)を読んで, 問1～問8に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。数値で答える必要がある箇所では有効数字3けたで答えよ。問題文中のLはリットルを表す。

- (a) ホモガラクトツロナンは, ガラクツロン酸が α 1,4-グリコシド結合した多糖である。ガラクトースは4位の炭素原子に結合したヒドロキシ基の方向がグルコースとは逆になった異性体で, ガラクトースの6位の炭素がカルボキシル基になったものがガラクトツロン酸である。

問1 ホモガラクトツロナンの繰り返し単位として適切なものを, 次の(ア)～(ウ)から1つ選び, 記号で答えよ。ただし, 構造式中の数字は炭素原子の位置番号を示す。





問 2 ミカン果実に含まれるホモガラクトツロナンでは、カルボキシル基の 20 % がメチルエステル化されていた。このホモガラクトツロナンを緩衝液 (pH 4.2, 25℃) に溶解したとき、残りのカルボキシル基の 50 % が電離していた。この溶液の pH を 6.0 へと上昇させると、ホモガラクトツロナンのカルボキシル基の状態はどのように変化するか。最も適切な組み合わせを、次の(ア)～(キ)から 1 つ選び、記号で答えよ。

	緩衝液 の pH	ホモガラクトツロナンのカルボキシル基の状態		
		メチルエステル化 されているカルボ キシル基	電離している カルボキシル基	電離していない カルボキシル基
	4.2	20 %	40 %	40 %
(ア)	6.0	減 少	増 加	増減なし
(イ)	6.0	減 少	増減なし	増 加
(ウ)	6.0	減 少	増 加	増 加
(エ)	6.0	減 少	減 少	増 加
(オ)	6.0	増減なし	増 加	減 少
(カ)	6.0	増減なし	減 少	増 加
(キ)	6.0	増減なし	増減なし	増減なし

(b) アミロースの加水分解について、以下の実験材料を用いて実験 1 と実験 2 を行った。

[実験材料]

- ・アミロース : α -グルコースが $\alpha 1, 4$ -グリコシド結合によって結合した直鎖多糖
- ・ α -アミラーゼ : 糖鎖内部の任意の $\alpha 1, 4$ -グリコシド結合を加水分解してマルトースを生成する酵素
- ・ β -アミラーゼ : 糖鎖の非還元末端の $\alpha 1, 4$ -グリコシド結合を加水分解してマルトースを生成する酵素
- ・セロハン膜 : 分子量 1000 以下の物質を透過するもの
- ・フェーリング液

[実験 1]

- 操作 1 アミロース x [g] を水 100 mL に加え、おだやかに熱した後、冷却した。
- 操作 2 調製したアミロース溶液をセロハン膜に包み、 27°C における浸透圧を測定した。
- 操作 3 このアミロース溶液を α -アミラーゼ溶液 50.0 mL と混合した。
- 操作 4 この混合液を 37°C で放置して、溶液中のアミロースをすべてマルトースへと変換した。
- 操作 5 反応後の溶液を 95°C で 5 分間熱処理した。
- 操作 6 冷却後、溶液の凝固点降下を測定した。

[実験 1 の結果]

今回の実験条件下でのアミロース溶液の密度は 1.028 g/cm^3 、浸透圧は 1500 Pa であった。操作 6 の凝固点降下度は 0.310 K であった。

[実験 2]

- 操作 1 実験 1 の操作 1 と同じアミロース溶液を調製した。
- 操作 2 調製したアミロース溶液に β -アミラーゼ溶液 50.0 mL を加えた。
- 操作 3 混合後の溶液を 37 °C で 1 時間放置した。
- 操作 4 反応後の溶液を 95 °C で 5 分間熱処理した。
- 操作 5 冷却後の溶液をセロハン膜に包み, 750 mL の水が入ったビーカー中に浸し, セロハン膜の外液を長時間かくはんした。
- 操作 6 外液を 20.0 mL 取り, 十分な量のフェーリング液と混ぜた後に加熱したところ, 赤色沈殿が生成した。
- 操作 7 赤色沈殿の重量を測定し, その物質量を算出した。

[実験 2 の結果]

生成した赤色沈殿の物質量は 1.60×10^{-4} mol であった。

以下の問 3 ～問 8 では、次の数値ならびに条件を用いて解答せよ。

原子量は $H = 1.00$, $C = 12.0$, $O = 16.0$ とする。浸透圧は溶液のモル濃度と絶対温度に比例し、比例定数は $8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$ とする。また、希薄溶液の凝固点降下度は、溶質の質量モル濃度に比例し、水のモル凝固点降下は $1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} / \text{mol}$ とする。添加したアミラーゼの量ならびにアミラーゼ処理による水分子の増減は凝固点降下に影響をおよぼさないものとする。

問 3 実験 1 の操作 1 で溶解したアミロースの質量[g]を求めよ。

問 4 使用したアミロースの平均分子量を求めよ。

問 5 使用したアミロースの 1 分子中の α -グルコースの分子数(平均重合度)を求めよ。

問 6 実験 1 の操作 3 を行う際、アミラーゼ溶液ではなく飽和濃度の硫酸アンモニウム水溶液を誤って用いてしまった。すると、アミロース溶液が白濁し、沈殿が生じた。次の (i), (ii) に答えよ。

(i) この沈殿現象を何というか答えよ。

(ii) このときの硫酸アンモニウムの作用を 35 文字以内で記せ。

問 7 実験 2 で生じた赤色沈殿は何か、化学式で答えよ。

問 8 実験 2 での β -アミラーゼによる消化によって、1 分子のアミロースに重合しているグルコースの分子数は何%減少していたか求めよ。ただし、1 mol のグルコースをフェーリング液と反応させたとき、赤色沈殿は 1 mol 生じるとする。

化学問題は、このページで終わりである。