

科目	化 学
----	-----

理学部・工学部

注 意

1. 開始の合図があるまで、この問題冊子を開いてはいけません。
2. この問題冊子は、全部で14ページです。解答用紙は9枚、計算用紙は1枚で、問題冊子とは別になっています。試験開始の合図があってから確認してください。
3. 問題冊子あるいは解答用紙に、文字などの印刷不鮮明、ページの落丁・乱丁、汚れなどがあった場合は、手を挙げて監督者に知らせてください。
4. 試験開始後に、すべての解答用紙(9枚)上部の指定欄に志望学部を記入し、受験番号欄(2カ所)に算用数字で受験番号を記入してください。氏名を書いてはいけません。
5. 解答は、解答用紙の所定欄に記入してください。解答用紙の所定欄以外に記入した解答は、採点の対象としません。
6. すべての解答用紙(9枚)を提出してください。
7. 問題は①～⑦の7問です。①, ②, ③, ④, ⑤を必ず解答し、これらに加えて⑥または⑦のいずれか1問を選び、解答してください。⑥と⑦のうち、選んだ問題の解答用紙の選択欄に○印をつけてください。選択欄は問題番号の横にあります。⑥と⑦の選択欄のどちらにも○印をつけた場合、あるいはどちらにも○印をつけていない場合には、この2問は0点とします。
8. 問題冊子、計算用紙は持ち帰ってください。

1 次の文章を読んで以下の問いに答えよ。

リンは単体では天然に存在せず、リン鉱石にリン酸カルシウムなどの化合物として存在する。工業的にはリン鉱石にケイ砂とコークスを混ぜ、電気炉中で強熱して単体を得る。この方法で得られる単体のリンは **ア** とよばれ、強い毒性を持っており、空气中で自然発火するので水中で保存される。**ア** を窒素中、250℃付近で数時間加熱すると **イ** が得られる。**ア** と **イ** はリンの **ウ** で、空气中で燃焼させると、いずれも吸湿性の強い白色の十酸化四リンを生じる。十酸化四リンに水を加えて加熱するとリン酸が得られる。

窒素はリンと同じ **エ** 族の元素で、地球の大気の主成分である。無色・無臭の気体で、常温では化学反応をおこしにくい。窒素の代表的化合物としてアンモニアがある。アンモニアは、無色、刺激臭のある気体で、水によく溶ける。アンモニアはさまざまな遷移金属イオンと錯イオンを形成する。銀(I)イオンを含む水溶液にアルカリ水溶液を加えて生じた沈殿は、アンモニア水を過剰に加えること^(b)で錯イオンを生じ、溶解して無色の水溶液となる。

また、窒素は酸素と反応して窒素酸化物を生じる。窒素酸化物には一酸化窒素や二酸化窒素のほか、一酸化二窒素、五酸化二窒素^(c)なども知られている。アンモニアを酸化して得られる硝酸は、発煙性のある無色の液体で、強酸であるとともに酸化力が強い。銅は希硝酸と濃硝酸のいずれとも反応するが、その生成物はそれぞれ異なり、希硝酸との反応では一酸化窒素を、濃硝酸との反応では二酸化窒素を生じる。^(d)

問 1 **ア** ~ **ウ** にあてはまる適切な語句と、**エ** にあてはまる適切な数を記せ。

問 2 下線部(a)の反応を化学反応式で表せ。

問 3 下線部(b)に関して、銅(II)イオンを含む水溶液でも、同様の操作で錯イオンが生じる。硫酸銅(II)を含む水溶液に十分な量の水酸化ナトリウム水溶液を加えて水酸化銅(II)の沈殿を生じる反応と、この水酸化銅(II)の沈殿に過剰のアンモニア水を加えて錯イオンを生じる反応を、それぞれ化学反応式で表せ。

問 4 下線部(c)に関して、(i)一酸化窒素と(ii)一酸化二窒素の窒素原子の酸化数を記せ。

問 5 下線部(d)に関して、それぞれの反応を化学反応式で表せ。

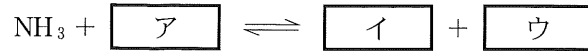
問 6 下線部(d)に関して、鉄板を希硝酸に浸すと気体を発生して溶ける。一方、鉄板は濃硝酸には溶けない。濃硝酸に溶けない理由を、40字以内で記せ。

(以 下 余 白)

2 次の文章を読んで以下の問いに答えよ。

濃度不明の酸または塩基の水溶液の濃度は、それぞれ濃度のわかっている塩基または酸の水溶液で滴定することにより求まる。このような操作を中和滴定という。

例として、25℃でアンモニア水を塩酸で滴定する場合を考えてみよう。弱塩基の一つであるアンモニアは、水溶液中ではその一部が次式のように電離している。



ここでアンモニアの電離定数(K_b)は次のように表される。

$$K_b = \boxed{\text{エ}} \text{ [mol/l]}$$

25℃で求めたアンモニアの電離定数は 2.3×10^{-5} mol/lである。この電離定数から、0.10 mol/lアンモニア水の電離度は $\boxed{\text{A}}$ となり、このアンモニア水のpHは $\boxed{\text{B}}$ と計算できる。また、このアンモニア水50 mlをビーカーにとり、0.10 mol/l塩酸で滴定したところ、50 mlを滴下したところで中和の終点(中和点)に達した。この中和点でのpHが酸性側にかたよるか、塩基性側にかたよるかは、適切な指示薬を選択するための重要な情報の一つとなる。滴定後の水溶液の体積が100 mlであるとすると、この水溶液は $\boxed{\text{C}}$ mol/lの $\boxed{\text{オ}}$ の水溶液と考えることができ、したがってこの水溶液は{弱い酸性・中性・弱い塩基性}を示す。

次に、メチルアミン(CH_3NH_2)の水溶液を滴定する場合について考えてみよう。メチルアミンは、アンモニア分子の一つの水素がメチル基で置換された構造をもつ塩基であり、水溶液中ではアンモニアと同じように電離する。アンモニアのときと同じ条件下で求めた電離定数は 3.2×10^{-4} mol/lであることから、メチルアミンはアンモニアより{弱い・強い}塩基であることがわかる。0.10 mol/lメチルアミン水溶液 $\boxed{\text{D}}$ mlをビーカーにとり、0.10 mol/l塩酸で滴定したところ、50 mlを滴下したところで中和点に達した。この滴定後の水溶液のpHは、アンモニア水を滴定した場合のpHに比べて{小さい・大きい}。

問 1 $\boxed{\text{ア}} \sim \boxed{\text{ウ}}$, $\boxed{\text{オ}}$ に最も適した化学式を記せ。

問 2 $\boxed{\text{エ}}$ に最も適した式を記せ。

問 3 $\boxed{\text{A}} \sim \boxed{\text{D}}$ に当てはまる数値を求めよ。なお、pHは小数点第2位まで、それ以外の場合は有効数字2桁で答えよ。また、必要ならば以下の数値を用いよ。

[数値]

$$\sqrt{2.3} = (2.3)^{\frac{1}{2}} = 1.5$$

$$\log_{10} 2.3 = 0.36$$

$$\sqrt{3.2} = (3.2)^{\frac{1}{2}} = 1.8$$

$$\log_{10} 3.2 = 0.51$$

$$\sqrt{1.5} = (1.5)^{\frac{1}{2}} = 1.2$$

$$\log_{10} 1.5 = 0.18$$

$$\sqrt{1.8} = (1.8)^{\frac{1}{2}} = 1.3$$

$$\log_{10} 1.8 = 0.26$$

問 4 下線部(a)~(c)について、{ }内から最も適した語句を選び、解答欄に記せ。

(以 下 余 白)

3 次の文章を読んで以下の問いに答えよ。

水素ガスと窒素ガスを反応させてアンモニア(気体)を製造したい。この反応におけるアンモニアの生成熱は 46 kJ/mol である。

問 1 上記の反応を熱化学方程式で記せ。

問 2 ある濃度の水素ガスと窒素ガスを 500°C で反応させたところ、アンモニアの生成率は、図 1 中の一点鎖線(— · — · —)のような時間変化を示した。同じ濃度で同様の反応を、 600°C で行なうと、アンモニアの生成率は、どのような時間変化を示すか、解答用紙の図中に実線で記せ。なお、平衡状態における生成率は、図中の点線のいずれかに一致するものとする。

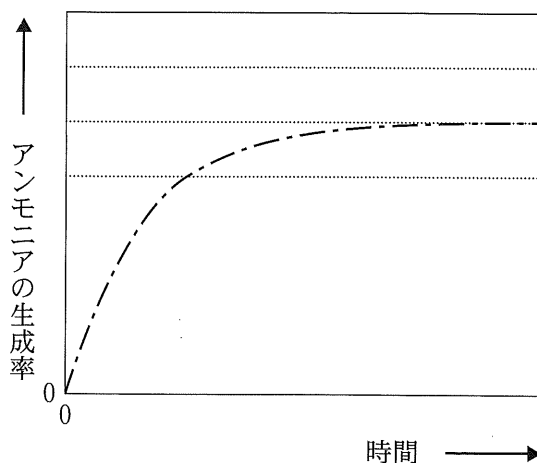
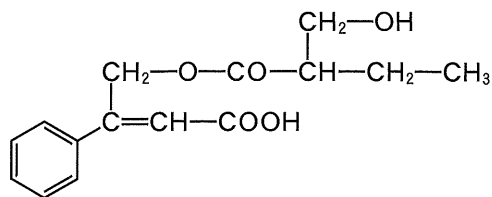


図 1 500°C で水素ガスと窒素ガスを反応させた場合のアンモニア生成率の時間変化

問 3 反応容器中に Fe_3O_4 を主成分とする触媒を添加し、問 2 と同じ濃度の水素ガスと窒素ガスを 500°C で反応させるとアンモニアの生成率はどのような時間変化を示すか。触媒がない場合の時間変化(図 1 中の一点鎖線)との違いがわかるように解答用紙の図中に実線で記入せよ。また、そのような時間変化となる理由を、活性化エネルギーおよび平衡定数という用語を用いて、120 字以内で説明せよ。必要であれば、図を描いて説明してもよい。図は文字数には含めない。

(以 下 余 白)

- 4 次の文章を読んで以下の問いに答えよ。必要があれば次の原子量を用いよ。H = 1.0, C = 12.0, O = 16.0, Br = 80.0。構造式は例にならって記せ。



(例)

4種の化合物A, B, C, Dがある。化合物AとBとの脱水縮合によりエステルEが、一方、化合物CとDとの脱水縮合によりエステルFが得られた。

さらに、化合物A~Fについて以下のことがわかった。

- 1) エステルEとFは同じ分子式であった。
- 2) 化合物Aの元素分析の結果は、C 70.6%, H 5.9%, O 23.5%であった。また、質量分析(分子量を測定する分析法)の結果、化合物Aの分子量は136であった。
- 3) AとDは炭酸水素ナトリウムと反応して二酸化炭素を発生した。
- 4) Aを過マンガン酸カリウムで酸化するとGが得られた。Gは加熱すると、水1分子がとれて、Hへと変換された。化合物Gの構造異性体の1つはポリエステル原料であった。
- 5) 化合物Bを酸化すると化合物Jが得られた。化合物Jは酢酸カルシウムの熱分解によっても得られることがわかった。
- 6) 化合物A, B, Dの溶液に臭素水を通して、臭素の色の変化はほとんど見られなかった。しかし、Cのメタノール溶液に臭素を加えると1分子のCに対し3分子の臭素が反応して化合物Iが白色沈殿として生じた。
- 7) Dの溶液に偏光を通すと偏光面が回転した。つまりDは不斉炭素原子を含むことがわかった。

問1 化合物Aの示性式と分子式を求めよ。

問2 化合物A~Jの構造式を例にならって記せ。ただし、不斉炭素原子の立体的な配置を示す必要はない。

(以 下 余 白)

5 油脂に関する以下の問いに答えよ。必要があれば次の原子量を用いよ。

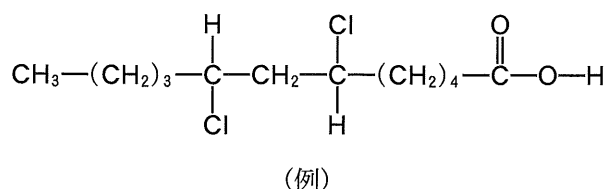
H = 1.0, C = 12.0, O = 16.0, K = 39.0, Br = 80.0。

問 1 油脂は炭素原子数の多い脂肪酸とグリセリンのエステルである。水酸化カリウムによる油脂のけん化の化学反応式を書け。ただし、油脂 1 分子を構成する 3 分子の脂肪酸は、 $R\text{-COOH}$ 、 $R'\text{-COOH}$ および $R''\text{-COOH}$ とせよ。

問 2 ある油脂(分子量 888)は、炭素原子数が 18 個の飽和脂肪酸 2 分子と、炭素原子数が 18 個の不飽和脂肪酸 1 分子と、グリセリンとのエステルであった。また、この不飽和脂肪酸の二重結合は、カルボキシル基の炭素原子を 1 番目とすると、9 番目と 10 番目の炭素原子間に一個あり、その配置はシス形であった。この油脂 1 g をけん化するのに必要な水酸化カリウムは何 g か。小数点第 2 位まで求めよ。

問 3 この油脂のけん化により得られる不飽和脂肪酸 1 g に付加できる臭素は何 g か。小数点第 2 位まで求めよ。

問 4 問 3 の付加反応の化学反応式を、臭素が付加する前の脂肪酸のシス形の化学構造と、反応により臭素が結合した脂肪酸分子中の炭素原子がわかるように記せ。ただし、臭素が付加した後の不斉炭素原子の立体的な配置は考えなくてもよい。構造式は例にならって記せ。



問 5 油脂を水酸化ナトリウムでけん化すると、セッケン RCOONa が得られる。セッケンの水溶液は繊維などの固体表面をぬれやすくする。このような作用を示す物質を一般になんと呼ぶか、答えよ。

(以 下 余 白)

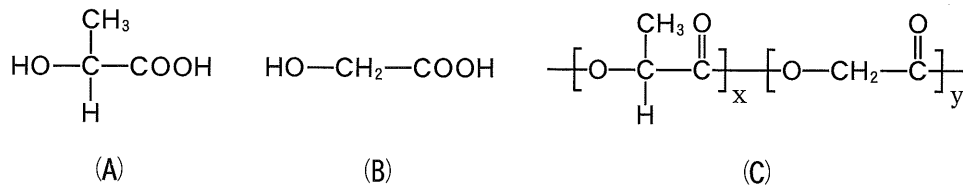
6 ポリエステルに関する次の文章①, ②を読んで以下の問いに答えよ。必要があれば次の原子量を用いよ。H = 1.0, C = 12.0, O = 16.0。

① 多数の単量体がエステル結合により連なった高分子をポリエステルという。化合物 ア と、*p*-キシレンの酸化により得られる化合物 イ の縮合重合では、ウ が得られ、衣料品や清涼飲料水容器などに広く用いられている。

問 1 ア, イ, およびポリエステル ウ の化合物名を書け。

問 2 それぞれ n 分子の化合物 ア と化合物 イ から、ポリエステル ウ をつくる化学反応式を書け。ただし、ウ の両末端の構造は書かなくてもよい。

② 下図に示した乳酸(A)とグリコール酸(B)から合成したポリエステル(C)は、生体内で分解されるために、抜糸がいらぬ手術用縫合糸として用いられている。ただし、下図(C)の x, y は、それぞれ [] 内の部分が任意の数 (x 個と y 個) 含まれていることを表している。



問 3 このポリエステル(C)の元素分析を行ったところ、炭素の含有率が 45% であった。ポリエステル(C)に含まれている乳酸由来の成分の比率 $x/(x+y)$ を、小数点第 2 位まで求めよ。また、計算の過程も示せ。ただし、(C)の分子量は十分に大きいので、分子の両末端部が分子量に与える影響は考えなくてもよい。

(以 下 余 白)

7

糖類に関する次の文章を読んで以下の問いに答えよ。必要があれば次の原子量を用いよ。

H = 1.0, C = 12.0, O = 16.0。

糖類は植物によって二酸化炭素と水から 光合成 により作られる。動物はそれを食物として体内に取り入れ、エネルギー源として用いている。

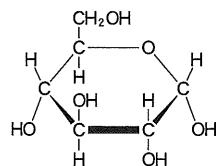
問 1 下線部(a)について、単糖であるグルコース($C_6H_{12}O_6$)が光合成により作られるとき、2807 kJ/mol のエネルギーを必要とする。この反応の熱化学方程式を書け。

問 2 下線部(b)について、アルコール発酵($C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2 C_2H_5OH + 2 CO_2$)によってエタノールを 230 g 作りたい。

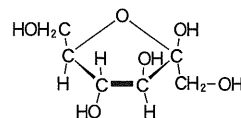
- (1) グルコースは何 g 必要か。
- (2) (1)の量のグルコースを得るためには、植物は標準状態で何 l の二酸化炭素を必要とするか。二酸化炭素を理想気体とし、理想気体 1 モルの標準状態における体積は 22.4 l とする。
- (3) 植物が(1)の量のグルコースを光合成するとき、何 kJ のエネルギーが必要か。

ただし、これらの反応は完全に進行するものとする。また、答えは小数点以下を切り捨てて整数で示せ。

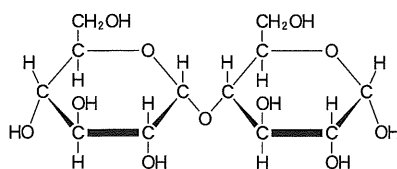
問 3 単糖類のグルコースやフルクトースは水溶液中では還元性を示す。一方、グルコースが 2 分子縮合したマルトースは還元性を示すのに対し、グルコースとフルクトースが縮合したスクロースは還元性を示さない。これら 4 種の糖の性質の違いは、それぞれの糖のどのような部分構造に由来するのか。グルコース、フルクトース、マルトース、スクロースのそれぞれについて、該当する部分構造を示して説明せよ。以下にそれぞれの糖の結晶状態での構造式を示す。なお、解答欄には下記と同じ構造式を記しておくので、それを用いて説明せよ。



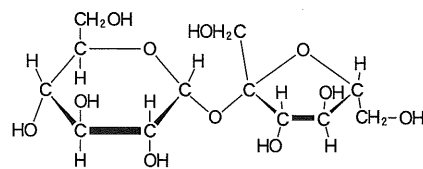
グルコース



フルクトース



マルトース



スクロース