

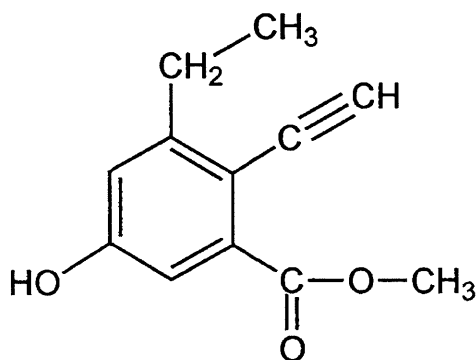
化学Ⅰ・化学Ⅱ

「解答上の注意」

各問の解答は、解答用紙の指定されたところに記入せよ。必要ならば、原子量は次の値を用いよ；H = 1.0, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0。

第5問の間1と間2は選択問題である。いずれか一つだけを選び、解答すること。間1と間2の両方を解答した場合は、間1と間2のいずれも採点の対象にならないので注意すること。

構造式は、下記の例にならって記せ。原子間の結合（単結合、二重結合および三重結合）は明確に示すこと。ただし、炭素原子と水素原子の間の結合、および酸素原子と水素原子の間の結合を示す線（価標）は省略してもよい。



第1問

次の文章を読み、問1～問5に答えよ。

炭素原子の最も外側の電子殻である（ A ）殻には、（ B ）個の電子が入っている。この最外殻電子は（ ア ）と呼ばれ、原子がイオンになったり他の原子と結びつくときに重要な働きをする。炭素と（ ア ）数が同じである（ イ ）族元素のうち、最も原子番号の近いのはケイ素である。炭素原子は最大4個の原子と共有結合することが可能である。たとえば、①クロロメタンは炭素原子1個に水素原子3個と塩素原子1個が共有結合した物質である。炭素の単体にはダイヤモンドや黒鉛、フラーレンのように、性質の異なる（ ウ ）が存在する。黒鉛では炭素原子は他の（ C ）個の炭素原子と共有結合し、巨大な平面層状構造を形成している。そのため、炭素原子の（ ア ）のうち1個は動きやすい状態にある。このため、炭素原子の全ての（ ア ）が結合に関与しているダイヤモンドと比べ、黒鉛の電気伝導性は（ エ ）。

天然に存在する炭素の（ オ ）存在比は、 ^{12}C が98.93%、 ^{13}C が1.07%であり、 ^{14}C は極微量しか存在しない。そのため、炭素の原子量は（ カ ）となる。 ^{14}C は炭素の放射性（ オ ）である。 ^{14}C はある種の放射線を放出すると、中性子が1個減り陽子が1個増えることにより、原子番号（ D ）、元素記号（ E ）で表される元素になる。

問1 （ A ）～（ E ）に入る適切な数値またはアルファベットを記せ。

問2 （ ア ）～（ オ ）に入る適切な語句を記せ。

問3 （ カ ）に入る数値を求め、小数第2位まで記せ。ただし、 ^{12}C を基準とした ^{13}C の相対質量を13.00とする。

問4 メタンと塩素を混合し、その混合気体に光を当てると、メタンの水素原子が塩素原子によって置き換えられる。この反応により下線部①のクロロメタンが生じる。この反応の反応式を記せ。

問5 メタンおよびクロロメタンの電子式を下記の例にならって記せ。

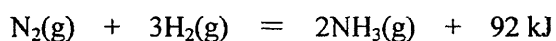
例)



第2問

問1 次の文章を読み、(1)～(4)に答えよ。

窒素と水素からアンモニアが生成する反応の熱化学方程式は、次式で与えられる。
なお、添字 (g) はその物質が気体であることを示す。



アンモニアが生成するこの反応は (A) 反応であり、(B), (C) で平衡が右へ移動する。アンモニアは、工業的にはハーバー・ボッシュ法により合成される。ハーバー・ボッシュ法では、反応速度を増すために鉄の酸化物を触媒として用い、アンモニアの生成を促進する。アンモニアは水に溶解すると、弱い (D) 性を示す。また、水溶液中のアンモニアは、 Cu^{2+} に (E) 結合することにより $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ などの (F) を生成する。

(1) (A) に入る語句と、(B), (C) にあてはまる反応条件で、適切な組み合わせを次のア～クの中から選び、その記号を記せ。

ア	A : 発熱	B : 低温	C : 低圧
イ	A : 発熱	B : 高温	C : 低圧
ウ	A : 発熱	B : 低温	C : 高圧
エ	A : 発熱	B : 高温	C : 高圧
オ	A : 吸熱	B : 低温	C : 低圧
カ	A : 吸熱	B : 高温	C : 低圧
キ	A : 吸熱	B : 低温	C : 高圧
ク	A : 吸熱	B : 高温	C : 高圧

(2) (D) ～ (F) に入る適切な語句を記せ。

(3) Cu^{2+} を含む水溶液に、徐々にアンモニア水を加えていった場合に観察される現象を説明せよ。

(4) 窒素と水素からアンモニアが生成する上記の反応では、窒素、水素、アンモニアの平衡混合物が得られる。この平衡混合物の中から、効率よくアンモニアを回収する方法を記せ。

問2 次の文章を読み、(1)～(4)に答えよ。なお、 $1\text{ ml}=1\text{ cm}^3$ である。

市販のアンモニア水(溶液A)を購入して、密度を測定したところ、 0.900 g/cm^3 であった。溶液Aの 10.0 ml をホールピペットで正確にとり、 1000 ml のメスフラスコを用いて正確に水で希釈した(溶液B)。

溶液B中のアンモニア濃度を決定するために、 0.100 mol/l のシュウ酸*水溶液を用いて中和滴定を行った。ホールピペットによりシュウ酸水溶液の 10.0 ml をビーカーにとり、これにプロモチモールブルー溶液(BTB)**を指示薬として数滴加えた。ビュレットにより溶液Bを滴下したところ、①指示薬の変色(黄→青)までに 12.5 ml の滴下量を要した。

*シュウ酸： $(\text{COOH})_2$

**プロモチモールブルーの変色域：pH 6.0 黄色～pH 7.6 青色

(1) この中和滴定におけるシュウ酸とアンモニアの中和反応の反応式を記せ。

(2) 下線部①の結果から、溶液Bに含まれるアンモニアのモル濃度を求め、有効数字2桁で記せ。

(3) 溶液B 1000 ml に含まれるアンモニアの質量は何gかを求め、有効数字2桁で記せ。

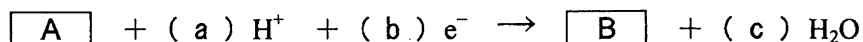
(4) 溶液Aに含まれるアンモニアの質量パーセント濃度を求め、有効数字2桁で記せ。

第3問

問1 次の文章を読み、(1)～(4)に答えよ。

マンガンの単体は、銀白色の硬くてもろい金属であり、各種の合金の製造に利用されている。化合物においてマンガンは多様な酸化数をもつことが特徴である。最も高い①酸化数+7をもつマンガンのオキシ酸のカリウム塩は黒紫色の針状結晶である。この化合物の水溶液は強力な酸化剤として作用する。また、マンガンの②酸化数が+4の酸化物は乾電池の正極に利用されている。

- (1) 下線部①および②の物質名を記せ。
- (2) 下線部①の化合物を溶かした水溶液が酸性条件下で酸化剤として作用すると、マンガンは酸化数が+2まで還元される。水溶液中で塩は電離しているものとして、このときの還元反応を電子 e^- を含んだ反応式で示すと次式になる。



$\boxed{\text{A}}$ および $\boxed{\text{B}}$ に適切なイオン式、(a)～(c)に適切な係数を記せ。

- (3) 過酸化水素水の濃度を滴定により決定するために以下の実験を行った。過酸化水素水をコニカルビーカーにとり、希硫酸を加えた後に、この溶液を振り混ぜながら、下線部①の化合物を溶かした水溶液をビュレットからゆっくり滴下した。このとき、滴下ごとにコニカルビーカーの中の溶液で同時に観察される2つの現象を以下のア～エの中から選び、記号で記せ。

- ア 黒色の沈殿が析出する。
イ 無色の気体が発生する。
ウ 溶液全体が赤紫色に着色する。
エ 滴下した溶液の色が消える。

(4) (3)の実験操作において、さらにビュレットからの滴下を続け、反応が正確に終了する量で滴下を止めるためには、コニカルビーカーの中の溶液のどのような変化に着目するのが適切かを簡潔に述べよ。

問2 次の文章を読み、(1)～(4)に答えよ。

実験1 銅の化合物である は水に容易に溶解し、 Cu^{2+} を含む青色の水溶液が得られる。この溶液に2枚の 電極を挿入し、これらに一定の直流電流を流して溶液を電気分解すると、一方の電極で無色無臭の気体が発生し、もう一方では固体が析出した。

実験2 不純物として約2%の金、銀、鉄および亜鉛を含んだ純度の低い粗銅を陽極に用い、純度の高い銅を陰極に用いて、 の水溶液を電気分解した。このとき両電極いずれからも気体は発生しなかった。

(1) 化合物 および電極材質 として正しい組み合わせを以下のア～エの中から選び、記号で記せ。

- | | | |
|---|--------------------------------|--------|
| ア | C : CuO | D : 炭素 |
| イ | C : CuCl_2 | D : 鉄 |
| ウ | C : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ | D : 亜鉛 |
| エ | C : CuSO_4 | D : 白金 |

(2) **実験1**において、陽極と陰極で主として起こる反応を電子 e^- を含んだ反応式で記せ。

(3) 実験2において、陽極に使用した粗銅中の不純物である金、銀、鉄および亜鉛は、電気分解後にどこに、どのように存在するか、それぞれ以下のア～エの中から選び、記号で記せ。ただし、同じ記号を二度以上使用してもよい。

ア 金属として陰極表面に析出する。

イ 金属として溶液の底に沈殿する。

ウ 塩として溶液の底に沈殿する。

エ イオンとして溶液中に存在する。

(4) 実験2において、電気分解反応が進行するにつれて、不純物の影響により溶液中の Cu^{2+} の濃度はどのように変化するか簡潔に述べよ。

第4問

炭素，水素，酸素からなり，エステル結合を有する化合物 A がある。化合物 A の構造式を決定するためにいくつかの実験を行い，次の結果Ⅰ～Ⅲを得た。これらの結果をもとに，問1～問7に答えよ。構造式を書くときは，「解答上の注意」の例にならって記せ。

結果Ⅰ 化合物 A を 81.0 mg はかりとって酸素中で完全に燃焼させたところ，二酸化炭素 220.0 mg と水 45.0 mg が得られた。また，化合物 A の分子量は 162 であった。

結果Ⅱ 化合物 A を加水分解すると，化合物 B と化合物 C が得られた。化合物 B は，水にも有機溶媒にも溶けやすく，刺激臭のある無色の揮発性の高い液体であり，ヨードホルム反応と銀鏡反応を示した。化合物 B は，触媒存在下でアセチレンに水を付加させることによって合成することもできた。この付加反応において，まず生じる化合物 D は不安定であり，ただちにその異性体である化合物 B に変化した。

結果Ⅲ 化合物 C は，ベンゼン環をもつカルボン酸であった。特定の触媒あるいは酸化剤の存在下で化合物 C を酸化すると，ベンゼンの *p*-二置換体 E が得られた。化合物 E と (ア) を縮合重合させると (イ) が得られた。(イ) は，合成繊維や合成樹脂として広く利用されており，リサイクル利用も普及している。

問1 結果Ⅰに基づいて，化合物 A の組成式と分子式を記せ。

問2 結果Ⅱに基づいて，化合物 B と化合物 D の化合物名を記せ。

問3 結果Ⅰ～Ⅲに基づいて，化合物 C の分子式を記せ。

問4 結果Ⅲの (ア) と (イ) にあてはまる適切な化合物名を記せ。

問 5 化合物 E の構造式を記せ。

問 6 化合物 C の構造式を記せ。

問 7 化合物 A の構造式を記せ。

第5問

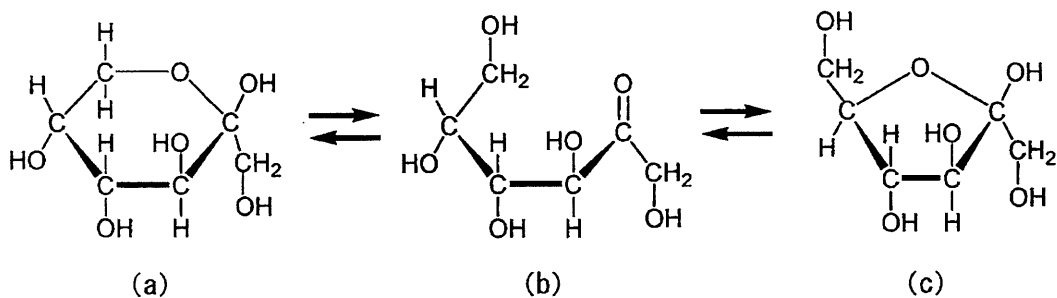
次の問1と問2は**選択問題**である。いずれか一つだけを選び、解答すること。
問1と問2の両方を解答した場合は、いずれも採点の対象にならないので注意すること。

問1（**選択問題**） 本問を選択した場合は、解答用紙（その5）の**問題選択欄**の問1に○を記すこと。

次の文章を読み、(1)～(5)に答えよ。

植物の細胞壁の主成分であるセルロース $(C_6H_{10}O_5)_n$ は、各種の繊維原料などに用いられている。例えば、セルロースを部分的にアセチル化した(A)繊維や、セルロースを(B)試薬に溶かして再生した銅アンモニアレーヨン(キュプラ)がある。また、セルロースに水酸化ナトリウムと二硫化炭素を反応させて得られるコロイド溶液を希硫酸中で薄膜状にした(C)は、包装材料などに用いられる。

セルロースを構成する単糖の構造異性体である(D)は、ハチミツや果実に含まれ、甘味の強い糖である。(D)の水溶液は①フェーリング液を還元し、水溶液中では4種の環状構造が、一つの鎖状構造を経て平衡状態にある。以下の(a)～(c)は、(D)の鎖状構造を経たβ体の平衡混合物の構造である。



- (1) (A) ~ (D) のそれぞれにあてはまる適切な語句を記せ。
- (2) セルロースに濃硝酸と濃硫酸を作用させると、火薬原料のトリニトロセルロースができる。トリニトロセルロース 600 g をつくるには、原料のセルロースは何 g 必要か。反応は完全に進行するものとし、四捨五入して整数値で答えよ。
- (3) 下線部①の反応に最も関与する部分構造を、解答欄の構造式に丸で囲んで示せ。
- (4) (a) ~ (c) の不斉炭素原子の数をそれぞれ記せ。
- (5) 次の文章中の下線部②~⑤について、誤りのある部分の番号を一つ選び、正しく直せ。

スクロースは、② α -グルコースと (D) が脱水縮合したもので、その水溶液は還元性を③示す。また、スクロースを④インベルターゼで加水分解すると、グルコースと (D) の等量混合物の⑤転化糖を生じる。

問2 (選択問題) 本問を選択した場合は、解答用紙(その5)の問題選択欄の問2に○を記すこと。

次の文章を読み、(1)～(5)に答えよ。

生物体の組織の中には、水に溶けにくく、クロロホルムやエーテルなどの有機溶媒に溶けやすい脂質と呼ばれる有機化合物が含まれている。脂質には、単純脂質とリン酸や糖類を含む複合脂質がある。油脂は単純脂質に分類され、1分子の(A)と3分子の脂肪酸が(B)結合を形成していることから、(C)脂肪とも呼ばれる。油脂は、動物の皮下脂肪や植物の種子中に多く含まれ、エネルギーの貯蔵や断熱の役割を果たしている。動物性油脂には飽和脂肪酸が、植物性油脂には不飽和脂肪酸がそれぞれ多く含まれており、常温でのそれぞれの状態は異なる。同じ炭素数の脂肪酸で比べた場合、不飽和脂肪酸の融点の方が(D)のは、天然の不飽和脂肪酸の多くが(E)型の二重結合をもち、分子が折れ曲がるため、(F)基どうしの密な配列がとれないからである。一方、複合脂質には(A)に2分子の脂肪酸と1分子のリン酸基が(B)結合した構造をもつリン脂質がある。

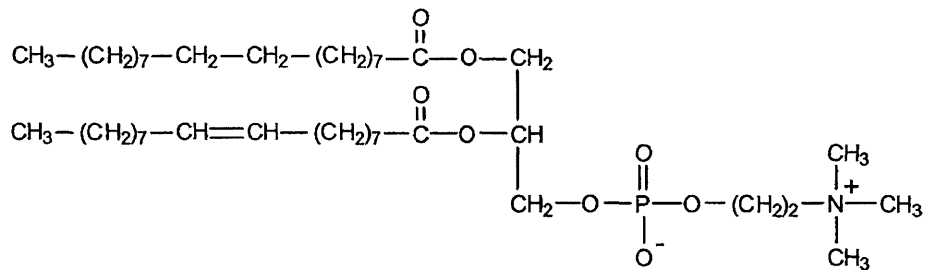
(1) (A), (D), (E), (F)にあてはまる適切な語句を記せ。

(2) (B), (C)に入る適切な語句を次のア～クより選び、記号で記せ。

ア	エーテル	イ	エステル	ウ	アミド	エ	イオン
オ	酸性	カ	中性	キ	塩基性	ク	極性

(3) 示性式がそれぞれ、 $C_{17}H_{33}COOH$ のオレイン酸、 $C_{17}H_{31}COOH$ のリノール酸、 $C_{17}H_{29}COOH$ のリノレン酸がある。これらを融点の低い順に並べ、化合物名で記せ。

- (4) 以下は代表的なリン脂質であるレシチンの構造式を示している。親水性に関与する部分構造を、解答欄の構造式に丸で囲んで示せ。



- (5) リン脂質の説明として正しいものを、(4)の構造式を参考にしてすべて選び、記号で記せ。

- ア リパーゼによる油脂の消化によって生成する
- イ でんぷんの消化を助ける
- ウ タンパク質を凝固させる
- エ 細胞膜の二重層構造を形成する
- オ 遺伝情報を担う核酸の構成成分である
- カ 乳化作用がある