



過去問ライブラリー

Powered by 全国大学入試問題正解

# 大阪大学

## 化学

### 問題

#### 2015年度入試

**【学部】** 理学部、医学部、歯学部、薬学部、工学部、基礎工学部

**【入試名】** 前期日程

**【試験日】** 2月25日



「過去問ライブラリーは、(株) 旺文社が刊行する「全国大学入試問題正解」を中心とした過去問、研究・解答（解答・解説）を掲載しています。本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は、(株) 旺文社または各情報提供者に帰属します。本サービスに掲載の全部または一部の無断複製、配布、転載、譲渡等を禁止します。各設問に対する「研究・解答」は原則として旺文社が独自に作成したものを掲載しています。掲載問題のうち★印を付したものは、著作権法第67条の2第1項の規定により文化庁長官に裁定申請を行った上で利用しています。」

裁定申請日 【2017年】8/1 【2018年】4/24、9/20 【2019年】6/20

〔注意〕 1. 必要があれば次の数値を用いよ。原子量 H=1.0, C=12.0,  
N=14.0, O=16.0, S=32.1 気体定数  $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$   
2. 特にことわらない限り、構造式は右の例にならって示すこと。

3. 体積の単位記号 L は、リットル (例)

を表す。

4. 数字制限のある解答は、右の例

D	-	グ	ル	コ	-	ス	を	5	.	0	×	1	0	-	2	g
/	L	の	N	a	N	O	<sub>3</sub>	水	溶	液	に	溶	か	し	た	。

にならって書くこと。

1 次の文章【I】および【II】を読み、問1～問5に答えよ。

【I】多くの典型元素や遷移元素は複数の酸化数を示す。たとえば、鉄には+2, +3などの酸化数の化合物が知られている。また、クロムには+6という高い酸化数の化合物①K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> や K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> などが知られている。②酸性水溶液中で二クロム酸イオン Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> が Fe<sup>2+</sup> と反応すると、クロムは電子を受け取って Cr<sup>3+</sup> になり、鉄は電子を失って Fe<sup>3+</sup> になる。

問1 下線部①の K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> と K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> は水溶液中で平衡の関係にあり、水溶液の pH によって両者の割合が変わる。この平衡の化学反応式を記せ。

問2 下線部②の反応例として、硫酸で酸性にした濃度  $6.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  の FeSO<sub>4</sub> 水溶液 50.0mL に、硫酸で酸性にした濃度  $3.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  の K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 水溶液を 50.0mL 加えた場合を考える。この反応が終了したとき、水溶液中に存在する Cr<sup>3+</sup> および Fe<sup>3+</sup> の濃度を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> の生成は無視してよい。

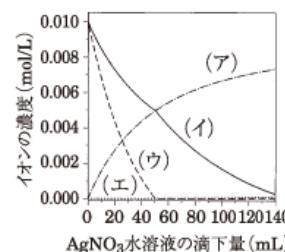
【II】クロム酸イオン CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> は水溶液中で銀イオン Ag<sup>+</sup> と反応し、クロム酸銀 Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> の赤褐色沈殿を生じる。Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> の溶解度積(25°C)は  $3.6 \times 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{L}^3$  である。また、塩化物イオン Cl<sup>-</sup> も水溶液中で銀イオン Ag<sup>+</sup> と反応して塩化銀 AgCl の白色沈殿を生じる。AgCl の溶解度積(25°C)は  $1.8 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$  である。

問3 25°Cにおいて、濃度  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  の K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 水溶液 49.8mL に、濃度  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  の AgNO<sub>3</sub> 水溶液 0.2mL を加えたとき、Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> の沈殿が生じるかどうかを〈沈殿が生じる・沈殿が生じない〉から選べ。また、そのように考えた理由を説明せよ。ただし、K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の生成は無視してよい。

問4 25°Cにおいて、K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> と NaCl を両方溶解させた水溶液(それぞれの濃度は  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  である)50.0mL に AgNO<sub>3</sub> 水溶液(濃度  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ )を少しづつ滴下した。このときの水溶液中に存在する Ag<sup>+</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, および Cl<sup>-</sup> の濃度変化として、最も適するものを図中の(ア)～(エ)から選べ。ただし、K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の生成は無視してよい。

問5 問4の実験において、AgNO<sub>3</sub> 水溶液の滴下量が 0～70mL の範囲で観察される結果として最も適切なものを次の(あ)～(く)から 1つ選べ。

- |  |                             |
|--|-----------------------------|
| (あ) 沈殿は全く生じない                              | (い) 白色沈殿が生じる                |
| (う) 赤褐色沈殿が生じる                              | (え) はじめに白色沈殿が生じ、次に赤褐色沈殿が生じる |
| (お) はじめに赤褐色沈殿が生じ、次に白色沈殿が生じる                | (お) 白色沈殿と赤褐色沈殿が同時に生じる       |
| (き) はじめは白色沈殿と赤褐色沈殿が同時に生じるが、途中から赤褐色沈殿のみが生じる |                             |
| (く) はじめは白色沈殿と赤褐色沈殿が同時に生じるが、途中から白色沈殿のみが生じる  |                             |



**2** 次の文章を読み、問1～問5に答えよ。なお、計算問題は有効数字2桁で答えよ。

メタンハイドレートは水分子のつくる網目状構造の中にメタン分子が取り込まれた固体物質である。その化学式は、 $\text{CH}_4 \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$ と表すことができ、密度は $0.910\text{g/cm}^3$ である。

メタンハイドレートを用いて、以下の操作1～5を行った。

(操作1) 内容積が $1.14\text{L}$ の丈夫な容器Aに、 $119.5\text{g}$ のメタンハイドレートを入れ、 $96\text{g}$ の酸素を封入した。このうち、メタンハイドレートに含まれるメタンをすべて完全燃焼させ、燃焼後、容器内の温度を $300\text{K}$ にした。

(操作2) 次に図1に示すような内容積 $94\text{mL}$ の丈夫な容器Bを用意した。この容器Bには正方形の窓がついている。容器の内部は立方体であり、その正面から内部が見渡せるようにこの窓は取り付けてある。

この容器B内に密度の異なる白・青・赤の3色のビーズ(それぞれⒶⒷⒸで表す)を1つずつ入れ、容器B内を真空としたのち、容器Bの温度を $173\text{K}$ にした。ただし、白・青・赤のビーズの密度は、それぞれ $0.28$ ,  $0.40$ ,  $0.60\text{g/cm}^3$ であり、ビーズの体積は無視できるほど十分に小さい。

(操作3) 操作1の完全燃焼によって生成した二酸化炭素のみを取り出し、その全量を図1の容器Bに移した。容器の温度を徐々に上げ、容器内の温度を $217\text{K}$ にした。

(操作4) 容器Bの温度を徐々に上げ、容器内の温度を $280\text{K}$ にした。

(操作5) 容器Bの温度をさらに上げ、容器内の温度を $310\text{K}$ にした。

問1 メタンの完全燃焼反応の化学反応式を記せ。

問2 操作1終了時の容器A内の二酸化炭素の分圧を求めよ。ただし、温度 $300\text{K}$ 、圧力 $1.0 \times 10^5\text{ Pa}$ において、二酸化炭素の水への溶解度は $0.040\text{mol/L}$ 、水の密度は $1.0\text{g/cm}^3$ とする。この溶解において、ヘンリーの法則が成立するとしてよい。また、水の蒸気圧は無視してよい。

問3 二酸化炭素の状態図は模式的に図2のように示される。操作3のうち、容器B内の二酸化炭素はどのような状態として観察されるか。

図2をもとに50字以内で説明せよ。

問4 操作4のうち、容器Bの内部の圧力は、 $7.0 \times 10^6\text{ Pa}$ を示した。このとき、窓を覗くと、ちょうど半分の高さまで液体で満たされ、白のビーズは、図3のように観察された。

このとき、青・赤のビーズはそれぞれどのような位置に観測されるか。図3のⒶにならって、ⒷⒸの位置を図3に示せ。

問5 操作5によって、容器Bの内部の様子は大きく変化し、また内部の圧力は $7.4 \times 10^6\text{ Pa}$ となった。このとき、3色のビーズはそれぞれどのような位置に観測されるか。右上の解答用紙の図に示したうえで、それぞれのビーズの位置が図示した位置になる理由を説明せよ。

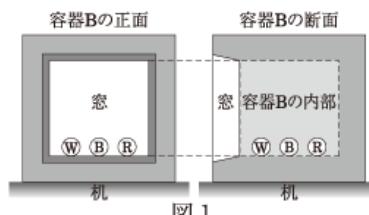


図1

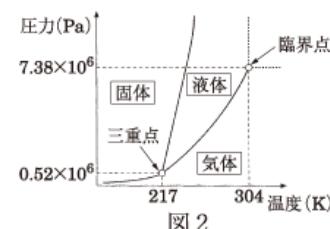
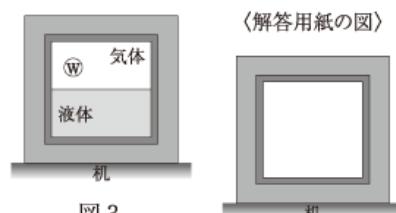


図2

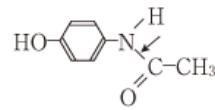


〈解答用紙の図〉

図3

3 次の文章【I】および【II】を読み、問1～問6に答えよ。

**【I】** 化学工業において重要な原料であるベンゼンとエチレンを出発物質として、解熱剤であるアセトアミノフェン(*p*-アセトアミドフェノール)を合成したい。その合成の最終段階は、ベンゼンから5段階の反応を経て合成される化合物Aと、エチレンから3段階の反応を経て合成される化合物Bとの反応である。この最終段階で形成される結合は右の構造式中に矢印で示す結合である。



化合物Aは化合物Cにスズと塩酸を作用させ、水酸化ナトリウムで処理することによって合成できる。化合物Cは化合物Dに硝酸を反応させて得られる。この反応では、化合物Cの他に、その異性体Xも得られる。①化合物Dはベンゼンとプロパンの反応を第1段階とする3段階の反応を経て合成できる。

化合物Bは、2分子の化合物Eから1分子の水がとれて縮合したものである。化合物Eは、エチレンから2段階の酸化反応を経て合成できる。その第1段階の反応で生成する化合物Fはフェーリング液を還元する。また、化合物FはPdCl<sub>2</sub>とCuCl<sub>2</sub>を触媒とし、エチレンを酸化して合成できる。

問1 化合物A～Fの構造式を示せ。

問2 異性体Xの構造式を示せ。

問3 下線部①に記す合成法の名前を答えよ。

問4 下線部①の化合物Dを合成する第3段階の反応で、Dとともに得られる化合物の構造式を示せ。

**【II】** 図1に示すように、アルケンのC=C結合の炭素原子とこれに直結する4個の原子は同一平面上にある。アルケンに対する臭素Br<sub>2</sub>の付加反応では、まずこの平面の上側あるいは下側からBr<sub>2</sub>が接近してBr<sup>+</sup>が結合した中間体が形成され、Br<sup>-</sup>が生成する。図1はアルケンの平面の上側からBr<sub>2</sub>が接近した場合を示す。次に、Br<sup>-</sup>が図2のように反対側から反応を起こす。このとき、Br<sup>-</sup>が中間体のいずれの炭素と反応するか、すなわち(i)と(ii)のいずれの反応が起こるかで生成物の立体構造が異なり、生成物1または生成物2が得られる。ただし、図中のR<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>はアルキル基または水素原子であり、太い線で表された結合は紙面の手前、破線で表された結合は紙面の向こう側にあることを示す。

問5 図1とは異なりBr<sub>2</sub>がアルケンの平面の下側から接近して形成された中間体について、図2のようないくつかの反応を考える。R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>が結合した炭素とBr<sup>-</sup>が反応して得られる化合物を生成物3、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>が結合した炭素とBr<sup>-</sup>が反応して得られる化合物を生成物4とする。生成物3と生成物4の構造式を、図2のように立体構造がわかるように記せ。

問6 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>の分子式をもち、互いにシス-トランス異性体の関係にある化合物Gと化合物Hがある。これらの化合物をBr<sub>2</sub>と反応させると、化合物Gからは1対の鏡像異性体(光学異性体)の混合物、化合物Hからは1種類のみの生成物5が得られた。化合物Hと生成物5の構造式を示せ。ただし、生成物5については図2のように立体構造がわかるように記せ。

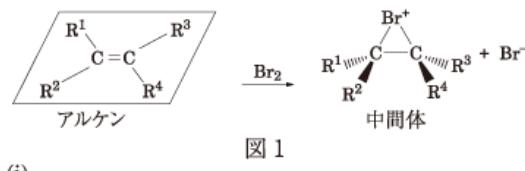


図1

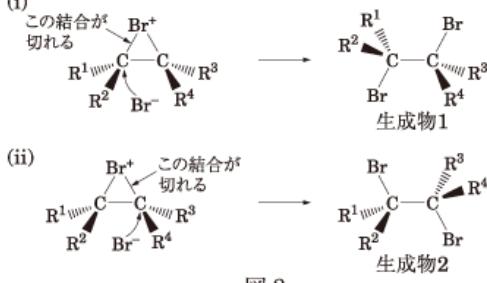


図2

4 次の文章を読み、問1～問5に答えよ。

分子量が270前後のペプチドAの構造を調べる

ため、以下の実験を行った。ただし、ペプチドAは、

天然のタンパク質を構成するアミノ酸のみからできているものとする。

実験1 ペプチドA 53.0mgを完全燃焼させたところ、水 27.0mgと二酸化炭素 70.4mgが得られた。

実験2 ペプチドA 53.0mgを完全燃焼させ、得られた窒素酸化物をすべて窒素 N<sub>2</sub>に変換した。このとき得られた窒素 N<sub>2</sub>の体積は、標準状態で 6.72mLであった。

実験3 ペプチドA 53.0mgを完全燃焼させて分析したところ、硫黄が 6.4mg含まれていることがわかった。

実験4 ペプチドAを完全に加水分解したのち、ろ紙を用いたペーパークロマトグラフィーにより分離した。分離後のろ紙に[あ]の水溶液を噴霧してドライヤーで温めたところ、赤紫～青紫色の斑点が3つ現れたため、ペプチドAは3種類のアミノ酸からなることがわかった。

実験5 ペプチドAを適切な条件で部分的に加水分解すると、⑦2種類のアミノ酸と⑧2種類のジペプチドが得られた。下線部⑦のアミノ酸のうちの1つは不斉炭素原子をもっていなかった。

実験6 下線部⑧の2種類のジペプチドを、それぞれ水酸化ナトリウム水溶液に溶かして加熱した後、酢酸鉛(II)水溶液を加えたところ、いずれも⑨黒色沈殿が生じた。一方、下線部⑦の2種類のアミノ酸について同様の実験を行ったところ、黒色沈殿は生じなかった。

実験7 ある手法により分析したところ、ペプチドAにはメチル基が存在しないことがわかった。

問1 ペプチドAの分子式を答えよ。

問2 [あ]にあてはまる適切な化合物名を書け。

問3 下線部①の黒色沈殿の化学式を書け。

問4 実験1～実験7の結果から、ペプチドAのアミノ酸の配列順序は何通り考えられるか。

問5 ペプチドAの可能な構造式のうちの1つを示せ。ただし、光学異性体の構造は区別しなくてよい。