

大阪大学

化学

問題

2017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。

H の原子量 = 1.0 C の原子量 = 12.0 N の原子量 = 14.0 O の
原子量 = 16.0 S の原子量 = 32.1

2. 特にことわらない限り、構造式は右上の例にならって示すこと。
3. 水素結合は右の例にならって点線で示すこと。
4. 体積の単位記号 L は、リットルを表す。

1 次の文章【I】および【II】を読み、問 1～問 6 に答えよ。

1【I】

硫酸銅(II)水溶液にアンモニア水を加えると、いったん青白色の沈殿が生じる。さらにアンモニア水を加えていくと、沈殿が溶け出して深青色の溶液となる。①この深青色溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えると、ふたたび青白色の沈殿が生じる。

青白色の沈殿は、水にはほとんど不溶であるが、グリシン水溶液中であたためながらかき混ぜると、沈殿が溶け出して青色の溶液となる。この青色溶液中では②銅(II)錯体が形成されている。なお、錯体とは、分子や陰イオンが金属イオンに配位結合した化合物のことである。この②銅(II)錯体においては、2 分子のグリシンが水素イオンを放出して、NH₂ 基および COO⁻ 基を用いてはさみ込むように銅(II)イオンに結合している。

得られた青色水溶液を温かいうちにろ過して室温に放置すると、③銅(II)錯体が淡青色の針状結晶として析出する。③この針状結晶に少量の水を加えて加熱すると、光沢のあるりん片状結晶に変化する。りん片状結晶を構成する錯体は、針状結晶を構成する錯体の幾何異性体であり、その極性は針状結晶を構成する錯体よりも小さい。

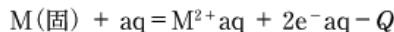
問 1 下線部①の反応をイオン反応式で記せ。

問 2 下線部②の錯体の分子式を記せ。

問 3 下線部③の針状結晶とりん片状結晶を構成するそれぞれの錯体の構造を、右 (例) $\text{Cl} \text{Pt} \text{Cl}$
の例にならって記せ。

1【II】

硫酸銅(II)水溶液に亜鉛の金属板を浸すと、金属板の表面に析出物が生じてくる。これは、亜鉛のイオン化傾向が銅よりも ア ために生じる現象である。銅や亜鉛の金属 M が水中で 2 個の金属イオン M²⁺ になるときに必要なエネルギー Q は、次式のように表される。



このとき、④エネルギー Q は、ヘスの法則を用いて、次の各式(a)～(c)から間接的に求めることができる。

(a) $\text{M(固)} = \text{M(気)} - Q_1$

(b) $\text{M(気)} = \text{M}^{2+}(\text{気}) + 2\text{e}^- - Q_2$

(c) $\text{M}^{2+}(\text{気}) + 2\text{e}^- + \text{aq} = \text{M}^{2+} \text{aq} + 2\text{e}^- \text{aq} + Q_3$

ここで、Q₁ は イ 熱、Q₂ は ウ エネルギー、Q₃ は水和によって安定化されるエネルギーである。

これらの値は、

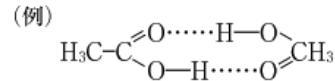
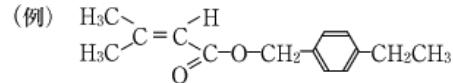
銅では Q₁ = 338kJ/mol, Q₂ = 2703kJ/mol, Q₃ = 2172kJ/mol,

亜鉛では Q₁ = 131kJ/mol, Q₂ = 2640kJ/mol, Q₃ = 2118kJ/mol である。

問 4 ア～ウに適切な語句を記せ。

問 5 下線部④について、Q, Q₁, Q₂, および Q₃ の関係式を記せ。また、銅と亜鉛における Q の値を答えよ。

問 6 銅と亜鉛のイオン化傾向の違いを大きく支配する因子を、Q₁～Q₃ の値に基づいて説明せよ。



2 次の文章を読み、問1～問7に答えよ。

窒素と水素からアンモニアを合成する反応は $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + 92\text{kJ}$ で表され、ある触媒存在下での活性化エネルギーは 96kJ であった。

アンモニアから窒素と水素を生成する逆向きの反応も起こる。この反応は **ア** 热反応である。1 mol のアンモニアの反応では、反応熱は **イ** kJ であり、活性化エネルギーは上記と同じ触媒を用いた場合 **ウ** kJ である。

水素をアンモニアから製造するため、図1(a)に示すように、触媒を均一に充てんした長さ Z の円筒状の反応器にアンモニアとアルゴンの混合気体を連続的に供給した。

反応器内の圧力は、反応器出口の圧力調整器により調整することが可能であり、入口から出口まで一定に保った。また、反応器内の温度は、ヒーターを用いて、入口から出口まで一定に保った。これらの気体はすべて理想気体とみなせ、アルゴンは化学反応しない。

混合気体は反応しながら左から右に円筒の軸方向に進む。各成分のモル流量(単位時間に反応器断面を流れる気体の物質量)

は反応器入口からの距離 z の値に応じて変化する。また、反応器内では圧力が一定に保たれているため、体積流量(単位時間に反応器断面を流れる気体の体積)も z の値に応じて変化する。その結果、各成分の濃度(反応器断面を流れる気体の単位体積あたりの物質量)は z の値に応じて変化する。ただし、円筒軸に垂直な反応器断面における気体の流速および各成分の濃度は断面のどの位置でも等しく、 z のみに依存する。

この反応器を用いて、以下の実験を行った。なお、いずれの実験においても、反応器出口では反応は平衡に達していた。

【実験1】

反応器入口における混合気体の体積流量を $1.25\text{L}/\text{min}$ 、アンモニアおよびアルゴンのモル流量をそれぞれ $4.00\text{mol}/\text{min}$ 、 $6.00\text{mol}/\text{min}$ としたところ、反応器出口での水素のモル流量は **①** $3.00\text{mol}/\text{min}$ となった。このときのアンモニアの濃度分布(反応器入口からの距離とアンモニア濃度の関係)を図1(b)に示した。

つぎに、実験1の条件から、温度と供給するアンモニアのモル流量は変えずに、アルゴンのモル流量を増加させ、以下の条件で実験を行った。

【実験2】

圧力を増加させ、供給する混合気体の体積流量を実験1と同じ流量に保った。

【実験3】

実験1と同じ圧力に保ち、供給する混合気体の体積流量を増加させた。

問1 **ア**～**ウ**に適切な語句あるいは数値を記せ。

問2 実験1における反応器出口でのアンモニアと窒素のモル流量をそれぞれ求めよ。

問3 実験1での反応器出口における水素の濃度を求めよ。また、計算過程も示せ。

問4 実験1の条件における反応 $2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2$ の濃度平衡定数を、単位とともに記せ。また、計算過程も示せ。

問5 実験1における反応器内の水素と窒素の濃度分布を、それぞれ実線(水素)と点線(窒素)で右の解答用紙のグラフに記せ。ただし、解答用紙のグラフに示したアンモニアの濃度分布に基づき答えよ。

問6 実験2における反応器出口での水素のモル流量は、下線部**①**の値に比べてどのようになるか、以下の(A)～(C)から正しいものを選び、記号で答えよ。また、その理由も記せ。

- (A) 大きくなる, (B) 小さくなる, (C) 変化しない

問7 実験3における反応器出口での水素のモル流量は、下線部**①**の値に比べてどのようになるか、以下の(A)～(C)から正しいものを選び、記号で答えよ。また、その理由も記せ。

- (A) 大きくなる, (B) 小さくなる, (C) 変化しない

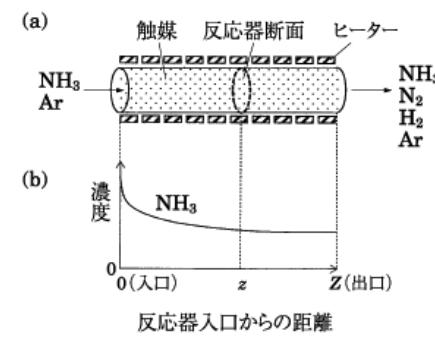
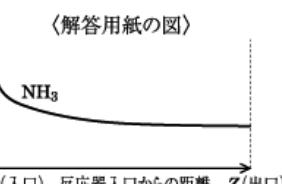


図1 (a)反応器,(b)アンモニアの濃度分布



3 次の文章を読み、問1～問7に答えよ。

フェノールは、ベンゼンの水素原子をヒドロキシ基で置換した化合物である。フェノールは、一般にベンゼンとプロパンを原料とするア法を用いて製造され、消毒剤や薬、合成樹脂の原料に使われる。フェノールのベンゼン環の水素原子1つをメチル基に置換したクレゾール(C_7H_8O)にはイ種類の構造異性体が存在する。さらに①クレゾール以外に、 C_7H_8O の分子式で示されるベンゼン環を含む構造異性体には、メチルフェニルエーテルとウが存在する。一方、フェノールの誘導体の一つに、薬理作用のあるサリチル酸がある。②サリチル酸は、安息香酸よりもかなり強い酸であり、胃の粘膜などを痛める問題がある。そのため、実際には試薬としてエを用いて、アセチルサリチル酸に誘導して、薬品として用いることが多い。

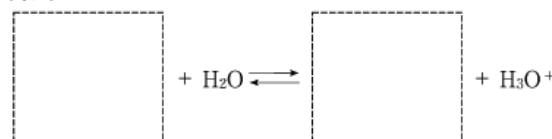
フェノールは、高分子合成のモノマーとしても使われる。③フェノールとホルムアルデヒドを酸触媒と加熱すると、オと呼ばれる重合反応によってノボラックという化合物が生成する。さらに硬化剤を加えて加熱することによって、熱硬化性のフェノール樹脂が得られる。また、フェノールは水酸化ナトリウム水溶液と反応して、カと呼ばれる塩が形成される。④ビスフェノールAから同様の反応により得られる塩と、エピクロロヒドリンとの反応によって接着剤の原料となる⑤エポキシ樹脂が製造される。

問1 ア～カにあてはまる適切な語句、化合物名または数字を記せ。またウの構造式もあわせて記せ。

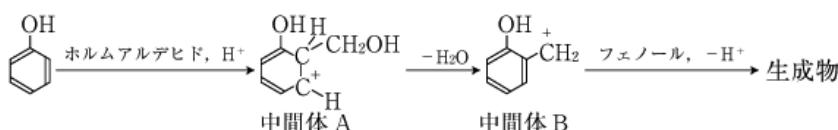
問2 クレゾールと下線部①に示す構造異性体である化合物ウの希薄水溶液がそれぞれある。両者を区別するための方法を答えよ。

問3 サリチル酸の構造式、および下線部②の現電離平衡式

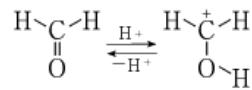
象を説明するためにふさわしいサリチル酸の電離状態の構造を、それぞれ右の破線枠内に記して、サリチル酸を水に溶かした際の電離平衡の式を完成させよ。また、この構造をもとに、サリチル酸が強い酸性を示す理由を答えよ。



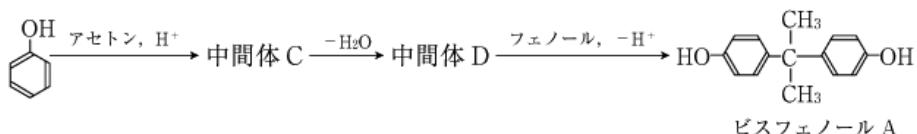
問4 下線部③の初期段階の反応経路を以下に示す。反応の第1段階、第2段階については、下に説明を加えた。中間体Bとフェノールが1:1の物質量比で反応した際の生成物の構造式を記せ。ただし、フェノールのオルト位で反応が進行したものとして答えよ。



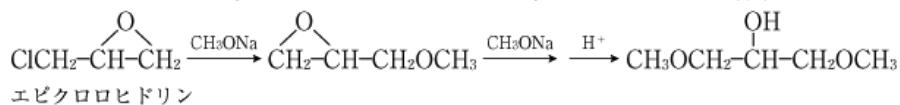
【説明】 ホルムアルデヒドに酸(H^+)を加えると、右式右辺に示すように、炭素原子上に正電荷を有する化学種(炭素陽イオン)が得られる。この化学種は、フェノールのオルト位またはパラ位の炭素と共有結合で結びつく。オルト位で共有結合が形成された中間体Aから、1分子の水が脱離して、新たな炭素陽イオン(中間体B)が生成する。



問5 下線部④に示すビスフェノールAは、次に示す反応経路のように2分子のフェノールと1分子のアセトンから得られる。問4に示した反応の第1段階を参考に、1分子のフェノールと1分子のアセトンが反応した中間体Cの構造式を記せ。ただし、フェノールのパラ位で反応したものとして答えよ。



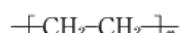
問6 エピクロロヒドリンに、 CH_3ONa を反応させると、以下の反応が進行する。



ビスフェノールAと水酸化ナトリウムが反応して得られる塩を少量とり、過剰のエピクロロヒドリンと反応させた。この反応によって得られる主生成物の構造式を記せ。

問7 ビスフェノールAとエピクロロヒドリンが1:1の物質量比で重合して得ら (例)

れる下線部⑤に示すエポキシ樹脂の構造式を、右の例にしたがって記せ。



4 次の文章【I】および【II】を読み、問1～問5に答えよ。

4【I】

タンパク質はヒトの皮膚や筋肉を構成し、食品の肉類や豆類に多く含まれる。生物体内で触媒として働くアミノ酸も、主にタンパク質で構成されている。タンパク質は、多数の α -アミノ酸が脱水縮合して連なった構造をしている。この縮合により形成された結合をイ結合という。タンパク質の水溶液に水酸化ナトリウムとウを加えて振り混ぜると、エ色を呈する。この反応はオ反応とよばれ、タンパク質中のイ結合にもとづくものである。一方、タンパク質の水溶液にカを加えて熱すると黄色になり、さらにアンモニア水などを加えて塩基性にするとキ色になる。この反応をキサントプロテイン反応といい、タンパク質中に含まれる芳香環がク化されるために起こる。

タンパク質は、それぞれ固有のアミノ酸配列をもつ。この配列順序をタンパク質のケ構造という。さらに、タンパク質はそれぞれの機能を発現するために、複雑な立体構造をつくる。一方、加熱やpHの変化によりタンパク質の形状が変化して性質が変わることを、タンパク質のコという。これは、①複雑な立体構造を保つために寄与している水素結合が切れるなどによる。

問1 ア～コに適切な語句あるいは化合物名を記せ。

問2 下線部①に関わる水素結合はイ結合のX基とY基の間で形成される。この水素結合の様子をX基とY基の構造とともに記せ。

【II】

α -アミノ酸は一般式 $R-CH(NH_2)-COOH$ で表され、側鎖Rの違いによってアミノ酸の種類が決まる。2分子の天然 α -アミノ酸が脱水縮合して生成した分子量236の化合物Pがある。化合物Pを5.90mgはかりとり、乾燥酸素中で完全燃焼させたところ、二酸化炭素13.20mgと水3.60mgが生成した。

問3 化合物Pに含まれる炭素原子と水素原子の数をもっとも簡単な整数の比で表し、計算過程とともに記せ。

問4 1分子の化合物Pの側鎖に含まれる炭素原子と水素原子の数を求め、計算過程とともに記せ。

問5 化合物Pとして考えられる構造式をすべて記せ。ただし、不斉炭素原子に関わる立体構造の表記は必要ない。