

| | |
|----|----|
| 科目 | 化学 |
|----|----|

理学部・医学部・薬学部・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10ページです。解答用紙は6枚、計算用紙は2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、汚れなどがあつた場合は、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(6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明瞭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(6枚)を提出してください。
7. 問題は **1** ~ **5** の5問です。すべての問題を解答してください。
8. 問題冊子、計算用紙は持ち帰ってください。

| |
|---------|
| 実施年月日 |
| 28.2.25 |
| 富山大学 |

1 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。必要があれば、次の分子量および値を用いよ。

$S_8 = 257$, アボガドロ定数 : $N_A = 6.02 \times 10^{23}/\text{mol}$, $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$

富山県立山町の室堂^{むろどうだい}平に隣接する地獄谷では、地表から熱水や火山ガスが噴出し黄色の硫黄が堆積している。硫黄の単体には多くの ア が存在し、最も安定な (a)斜方硫黄は8つの硫黄原子が王冠状に連なって結合した S_8 分子からなる分子結晶である。 硫黄原子には種々の イ が存在し、そのうち放射能をもつものは、硫黄化合物の生体内代謝を調べるトレーサー法などに用いられている。

火山ガスには有毒な成分として ウ や二酸化硫黄が含まれている。 (b) ウ は弱い還元性をもち、水に溶けて弱酸性を示す。 ウ は、銅イオンやカドミウムイオンなどと反応し、難溶性の沈殿を生じることから、金属イオンの定性分析試薬としても用いられる。一方、二酸化硫黄は水によく溶け、弱酸性水溶液中では電離して A を生じ、塩基性水溶液中ではさらに電離して B を生じる。 (c)二酸化硫黄は還元性をもつため、ワインの酸化防止剤などに用いられている。

(d)硫酸は工業的には二酸化硫黄を原料として製造され、工業製品や医薬品の原料として広く用いられている。 硫酸塩の中で、 エ は水にも酸にも溶けにくく X 線の吸収が大きいので、X 線撮影用の造影剤として用いられている。

問 1 文中の ア ~ エ にあてはまる最も適切な語句を記せ。また、 A , B にあてはまる最も適切なイオン式を記せ。

問 2 下線部(a)について、斜方硫黄の単位格子は、 25°C において、3 辺の長さがそれぞれ 1.05 nm , 1.29 nm , 2.45 nm の直方体であり、単位格子中には 16 個の S_8 分子が含まれている。この温度における斜方硫黄結晶の密度 $x[\text{g}/\text{cm}^3]$ を有効数字 3 桁で求めよ。なお、計算過程も記すこと。計算にあたっては近似式 $1.05 \times 1.29 \times 2.45 \approx 3.32$ を用いてよい。

問 3 下線部(b), (c)の性質は、それぞれ次の廃液処理法(A), (B)に利用されている。それぞれの処理において、下線部の操作で起こる酸化還元反応をイオン反応式で記せ。

- (A) 次亜塩素酸ナトリウム水溶液を、 ウ を含む塩基性の廃液に加え、沈殿を生成させる。 生じた沈殿をろ過により取り除く。
- (B) 二クロム酸カリウムを含む弱酸性の廃液に、二酸化硫黄を加えたのち、水酸化ナトリウム水溶液を加え、生じるクロム化合物を沈殿として取り除く。

(次のページへ続く)

問 4 下線部(d)に関連する記述として誤っているものを、次の(A)~(D)のうちから1つ選び、その記号を記せ。

- (A) 原料の二酸化硫黄は、原油から石油精製の過程で回収された硫黄を、空气中で燃焼して得られる。
- (B) 黄銅鉱(CuFeS_2)から粗銅を得る製錬過程で生じる排ガスは、二酸化硫黄を含むため、硫酸製造の原料として用いられる。
- (C) 二酸化硫黄を三酸化硫黄に酸化する反応には、触媒として酸化バナジウムが用いられる。触媒を用いることで、この酸化反応の平衡が三酸化硫黄側に移動するため、三酸化硫黄が効率よく得られる。
- (D) 三酸化硫黄と水の反応熱は大きいので、三酸化硫黄と水を直接反応させると、水が蒸発し霧状になる。このため、濃硫酸に三酸化硫黄を吸収させて発煙硫酸とし、これを希硫酸で希釈して濃硫酸を得る。

問 5 硫酸に関わる反応について記述した次の(A)~(D)の文の中で、正しいものを1つ選び、その記号を記せ。

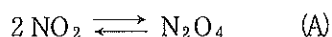
- (A) 25°C で塩化ナトリウムに濃硫酸を加えると、塩化物イオンが酸化されて塩素が発生する。
- (B) 鉛蓄電池を充電すると、電解液の硫酸濃度が低下する。
- (C) ベンゼンに濃硫酸と濃硝酸の混合物を加えて温水中で加熱すると、主としてニトロベンゼンが得られ、ベンゼンスルホン酸はほとんど生成しない。
- (D) 金は希塩酸や希硫酸に溶けないが、濃塩酸と濃硫酸の混合物に溶ける。

(以下余白)

- 2 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。ただし、気体は全て理想気体としてふるまうものとし、必要があれば、次の値を用いよ。

気体定数： $8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

二酸化窒素 NO_2 と四酸化二窒素 N_2O_4 は、それぞれ赤褐色と無色の気体である。 n_0 [mol] の純粋な NO_2 を、圧力 $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、温度 300 K のもと、体積可変な容器に密閉したところ、下記の反応(A)の平衡に達し、体積が V [L]、 NO_2 と N_2O_4 の物質量が、それぞれ 1.00 mol と 3.00 mol になった(状態1)。



問 1 V の値を有効数字 3 桁で求めよ。

問 2 n_0 の値を有効数字 3 桁で求めよ。

問 3 温度 300 K における反応(A)の濃度平衡定数 K_1 [(mol/L)⁻¹] を有効数字 3 桁で求めよ。

問 4 上記の状態1 (濃度平衡定数 K_1 [(mol/L)⁻¹]) から温度を上げると、気体の色が次第に濃くなり新しい平衡に達した。昇温後の濃度平衡定数を K_2 [(mol/L)⁻¹] とすると、 K_1 と K_2 には の関係が成り立つ。また、 NO_2 から N_2O_4 が生成するときの反応熱を Q とすると の関係が成り立つ。

, にあてはまる最も適切な式を、それぞれ次の①~③より選び、番号を記せ。

| | ア |
|---|-------------|
| ① | $K_1 > K_2$ |
| ② | $K_1 = K_2$ |
| ③ | $K_1 < K_2$ |

| | イ |
|---|---------|
| ① | $Q > 0$ |
| ② | $Q = 0$ |
| ③ | $Q < 0$ |

(次のページへ続く)

問 5 上記の状態 1 から温度を一定に保って圧力を増加させると、反応(A)の平衡は、 に移動する。これは、気体分子の総数が 方向に平衡が移動するためである。
, にあてはまる最も適切な語句の組み合わせを、次の①～④より選び、番号を記せ。

| | ウ | エ |
|---|-----|-----|
| ① | 右方向 | 増える |
| ② | 右方向 | 減る |
| ③ | 左方向 | 増える |
| ④ | 左方向 | 減る |

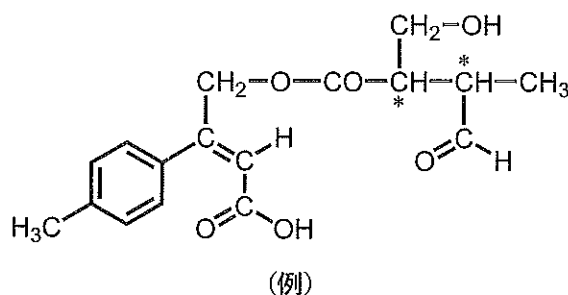
問 6 上記の状態 1 の混合気体に、ヘリウムを加えた。この後、全圧と温度を、状態 1 と同じく、それぞれ $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ と 300 K にした場合、反応(A)の平衡は、状態 1 に比べて 。一方、体積と温度を、状態 1 と同じく、それぞれ $V[\text{L}]$ と 300 K にした場合、反応(A)の平衡は、状態 1 に比べて 。
, にあてはまる最も適切な語句を、それぞれ次の①～③より選び、番号を記せ。また、それらを選択した理由を、「分圧」の語句を用いて、それぞれ 80 字以内で記せ。ただし、ヘリウムは NO_2 , N_2O_4 と反応しないものとする。また、理由を記す際には、英字・数字を、それぞれ 1 字と数えよ。(例えば、 H_2O は 3 字と数える。)

| | オ |
|---|----------|
| ① | 右方向へ移動する |
| ② | 左方向へ移動する |
| ③ | 移動しない |

| | カ |
|---|----------|
| ① | 右方向へ移動する |
| ② | 左方向へ移動する |
| ③ | 移動しない |

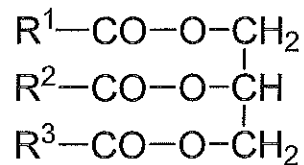
(以下 余 白)

- 3 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。構造式は以下の例にならって記せ。ただし、*は不斉炭素原子を表す。



分子式 $C_4H_4O_4$ で表される化合物 A はジカルボン酸であり、A を $160\text{ }^\circ\text{C}$ 程度に加熱すると脱水が起こり、化合物 B が得られた。一方、A の幾何異性体である化合物 C は、同程度に加熱しても脱水しなかった。次に、化合物 C と分子式 C_4H_8O で表される化合物 D との混合物に、濃硫酸を少量加えて加熱すると、(a)エステル化が進行し、化合物 E が得られた。E に、炭酸水素ナトリウム水溶液を加えても、気泡は発生しなかった。また、D は臭素水を脱色した。さらに、D にヨウ素を含む水酸化ナトリウム水溶液を加えて、おだやかに加熱すると、黄色沈殿が生じた。

- 問 1 化合物 A ~ E の構造式を記せ。不斉炭素原子には全て*を付けよ。
- 問 2 化合物 A と化合物 C の名称を記せ。
- 問 3 化合物 D の構造異性体の中で、アンモニア性硝酸銀水溶液との反応で銀を析出させる全ての異性体の構造式を記せ。
- 問 4 下線部(a)の反応とは逆に、エステルは、酸やアルカリの水溶液中で加熱すると加水分解される。高級脂肪酸とグリセリンのエステルである油脂と、水酸化ナトリウム水溶液を混合して加熱すると、加水分解(けん化)が進行して、高級脂肪酸のナトリウム塩(セッケン)とグリセリンが得られる。この反応の化学反応式を記せ。ただし、油脂の構造式は右に示したものを用いよ。構造式中の $R^1 \sim R^3$ は、アルキル基を示す。



(次のページへ続く)

4 次の文章を読み、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 = 1.00, C = 12.0, O = 16.0, Cu = 63.5

糖類は一般式 $C_m(H_2O)_n$ で表される物質の総称であり、エネルギー源としてはもとより、医薬品や甘味料として、我々の生活に深く関わっている。

グルコースのように、それ以上加水分解されない糖を単糖といい、スクロースのように、1分子の糖から加水分解によって2分子の単糖を生じるものを二糖という。また、デンプンやセルロースのように、多数の単糖が結合した構造をもつものを **ア** という。

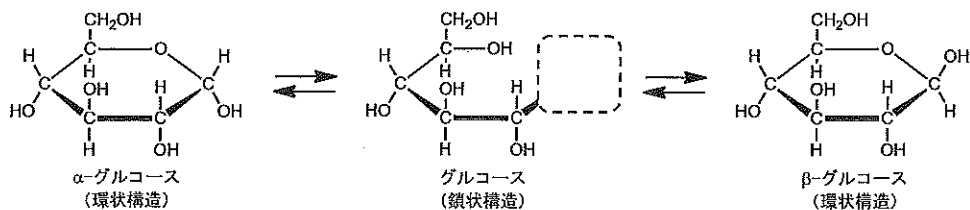
グルコースは、自然界では光合成によって、**イ** と **ウ** を原料として作られる一方、酵素の働きによって、エタノールと **イ** に分解されるため、エタノールの工業的製法の原料としても重要である。また、グルコースの異性体であるフルクトースは、単糖のなかで最も強い甘味をもっている。フルクトースは、グルコースとの脱水縮合により、**エ** 結合と呼ばれるエーテル結合を生成し、グルコースとフルクトースの中間の甘味を持つ二糖であるスクロースを生じる。**エ** 結合は、**オ** 性水溶液中での加熱や、酵素の作用によって加水分解を受ける。

問1 文中の **ア** ~ **オ** にあてはまる最も適切な語句を記せ。

問2 (1) フェーリング液は還元性をもつ糖(還元糖と呼ばれる)の検出に用いられる。これは **カ** 色のフェーリング液が還元糖と反応して、**キ** 色の酸化銅(Ⅰ)の沈殿が観察されることを利用したものである。

カ , **キ** にあてはまる最も適切な語句を記せ。

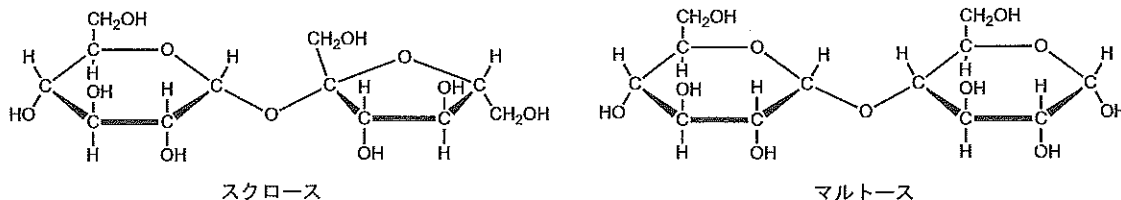
(2) グルコースは水溶液中で以下に示した平衡にある。解答用紙に示した構造式の破線の枠内に必要な構造を記し、鎖状構造のグルコースの構造式を完成させよ。



(3) (1)で述べたグルコースとフェーリング液との反応において、フェーリング液中の銅イオンによって酸化されるグルコースの官能基の名称を記せ。

(次のページへ続く)

問 3 スクロース x [mol] とマルトース y [mol] との混合物 A が 1.71 g ある。これを水に溶かし、インベルターゼを加え、完全に加水分解反応を行った。次に、反応生成物に含まれている糖を全て取り出して、十分な量のフェーリング液を加えて加熱し、全ての還元糖を完全に酸化した。この反応で生じた酸化銅(I)を全て回収・乾燥して質量を測定したところ、0.858 g であった。



- (1) スクロースの分子量を有効数字 3 桁で答えよ。
- (2) 混合物 A 中のスクロースの質量を有効数字 3 桁で求めよ。なお、計算過程も記すこと。ただし、酵素による加水分解反応は、完全な基質特異性をもって進行するものとし、フェーリング液を用いた反応は、1 mol の還元糖から 1 mol の酸化銅(I)を生じるものとする。

(以下余白)

5 次の文章を読み、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 = 1.00, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0, Cl = 35.5

高分子は、1種類の単量体からなる高分子と、2種類以上の単量体からなる高分子に分類することができる。1種類の単量体からなる高分子には、ポリエチレンや^(a)ポリ塩化ビニル、ポリメタクリル酸メチル(アクリル樹脂あるいはメタクリル樹脂)、ナイロン6、生ゴム(天然ゴム)、ブタジエンゴムなどがある。主な用途として、軽く、耐水性にすぐれたポリエチレンは , 燃えにくく安価なポリ塩化ビニルは , 透明度の高いポリメタクリル酸メチルは が、それぞれ挙げられる。生ゴムの主成分は、ポリイソプレンである。生ゴムは弾性が低く、耐熱性、耐久性にも乏しいが、数%の硫黄を加えて加熱することで、弾性、強度、耐久性などが向上する。この操作を といい、得られたゴムを弾性ゴムという。

一方、ナイロン66やポリエチレンテレフタレート、フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂(ユリア樹脂)などは、2種類の単量体からなる合成高分子である。このうち、尿素樹脂は、尿素と を原料とし、そこに を加えて加熱することで合成される。尿素樹脂は耐熱性にすぐれ、成形時の収縮や変形が小さいため、主な用途は である。2種類の単量体からなる合成高分子は、合成条件によらず、高分子中に含まれる単量体の物質質量比が一定であるもの(グループIとする)と、異なるもの(グループIIとする)に分類できる。ナイロン66やポリエチレンテレフタレートはグループIに含まれる。ナイロン66では、アジピン酸とヘキサメチレンジアミンの物質質量比は一定で1:1である。フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂は、グループIIに含まれる。フェノール樹脂では、フェノールと の物質質量比がおおよそ1:1.5のものが主に製造されている。一方で、反応させる単量体の比率を変えるなど、(b)合成条件を変更すると、フェノールと の物質質量比が1:1.0~1:1.5の範囲にあるフェノール樹脂も生成する。

高分子を化学反応により単量体などの分子量の小さな化合物へと分解し、化学工業の原料などに用いることを、 リサイクルという。ナイロン6の リサイクルは実際に行われている。これは、(c)ナイロン6を完全に加水分解した場合に得られる単量体は1種類であり、分離精製が容易であるためである。一方、ナイロン66から得られる単量体は2種類であり、分離精製は容易ではない。

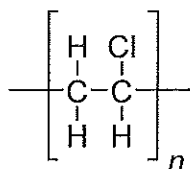
(次のページへ続く)

問 1 ~ にあてはまる最も適切な語句を、次の(あ)~(き)から選び、記号で答えよ。

- | | |
|----------------------------|-------------------------|
| (あ) 清涼飲料水のボトル | (い) 水道パイプ, 建材, ホース |
| (う) 包装用フィルム, 買い物袋 | (え) 風防ガラス, 大型水槽, 光ファイバー |
| (お) CD, DVD, 自動車のヘッドランプレンズ | (か) 灰皿, 鍋や釜の取っ手, 接着剤 |
| (き) プリント基板, 自動車のブレーキパッド | |

問 2 ~ にあてはまる最も適切な語句を記せ。

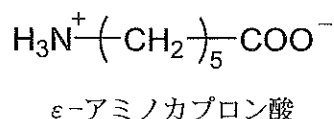
問 3 下線部(a)のポリ塩化ビニルの構造式を以下に示す。平均重合度 1.00×10^3 のポリ塩化ビニルの平均分子量を有効数字 3 桁で求めよ。



ポリ塩化ビニル

問 4 下線部(b)に関連し、酸触媒を用いてフェノールと を付加縮合させると、直鎖状構造の中間生成物(ノボラック)が生じ、これに硬化剤を加えて加熱するとフェノール樹脂が生成する。ノボラックにおけるフェノールと の物質質量比は 1 : 1.0 より小さい。これを参考に、下線部(b)の理由を、フェノール樹脂とノボラックの構造の違いに着目し 100 字以内で記せ。ただし、英字・数字は、それぞれ 1 字と数える。(例えば、 H_2O は 3 字と数える。)

問 5 下線部(c)について、ナイロン 6 を完全に加水分解すると、以下に示した ϵ -アミノカプロン酸が得られる。1.13 g のナイロン 6 を完全に加水分解したときに得られる ϵ -アミノカプロン酸の質量を有効数字 3 桁で求めよ。



(以下余白)