

科目

化 学

理学部・医学部・薬学部・工学部・都市デザイン学部

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** ~ **4** の4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。

(注意) 字数を指定している設問の解答では、1マスに1つの文字を書きなさい。アルファベット、数字、句読点、括弧、符号などは、[例]のようにすべて1字とみなしなさい。

[例]

1	1	族	の	銅	の	錯	イ	オ	ン	に	は	[C	u	(N	H	₃)
4]	²	⁺	が	あ	る	。												

1 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

典型金属元素の単体および化合物は様々な性質を示し、工業的に用いられる例も多い。1族元素⁽ⁱ⁾のナトリウムおよび2族元素のカルシウムの単体は高い反応性をもち、常温で水と反応する。カルシウムの化合物の1つである炭酸カルシウムは鉄の製造に用いられる。溶鉱炉中で炭酸カルシウムは加熱されて **ア** となる。生成した **ア** は、鉄鉱石中の不純物であるケイ素の酸化物と反応して **イ** を生じる。また、**ア** は、鉄鉱石中の不純物であるリン、硫黄の酸化物とも反応し、それぞれリン酸のカルシウム塩である **ウ**、硫酸のカルシウム塩である **エ** を生じる。これらの生成物は溶鉱炉中でスラグを形成する。

13族元素のアルミニウムは酸素と強く結合するため、その単体の粉末を空気中で加熱すると⁽ⁱⁱ⁾激しく燃焼する。14族元素の鉛は代表的な二次電池である鉛蓄電池に用いられる。鉛蓄電池は **オ** を正極活物質、**カ** を負極活物質とする電池であり、電解質として **キ** が用いられる。鉛蓄電池では放電が進行すると正極に **ク** が析出する。

問1 **ア** ~ **ク** にあてはまる物質の組成式を記せ。

問2 下線部(i)に示すように、ナトリウムの単体は常温で水と反応する。25℃、 1.0×10^5 Paで1.0 molのナトリウムの単体を多量の水と反応させ、水酸化ナトリウム水溶液を得る実験を行った。この実験について、以下の(1)、(2)の問いに答えよ。

- (1) ナトリウムと水との反応の反応式を記せ。
- (2) 水酸化ナトリウム水溶液が得られる過程で発生する熱量[kJ]を有効数字2桁で求めよ。ただし、水酸化ナトリウム、酸化ナトリウム、水の生成熱はそれぞれ426 kJ/mol、415 kJ/mol、286 kJ/molであり、水酸化ナトリウムの溶解熱は45 kJ/molである。

(次のページへ続く)

問 3 下線部(ii)に示すようにアルミニウムは酸素と強く結合する。この性質を利用して、金属酸化物とアルミニウムの単体の粉末を混ぜて点火することにより金属酸化物を還元し、その金属の単体を得る方法がある。この方法の名称を記せ。また、この方法により酸化鉄(Ⅲ)から鉄を得る反応の反応式を記せ。

問 4 鉛蓄電池を充電する際に陽極上で起こる反応を、電子 e^- を含むイオン反応式で記せ。

(以 下 余 白)

2 次の文章(I), (II)を読み, 以下の問いに答えよ。必要があれば, 次の値を用いよ。

$$\log_{10} 2.0 = 0.30, \log_{10} 3.0 = 0.48, \log_{10} 4.0 = 0.60, \log_{10} 5.0 = 0.70$$

$$\text{原子量: H} = 1.00, \text{C} = 12.0, \text{O} = 16.0, \text{Cl} = 35.5$$

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

(I) 塩酸による炭酸ナトリウム水溶液の中和滴定を以下のように行った。

- (1) 濃塩酸 42.0 mL を 1000 mL のメスフラスコを用いて蒸留水を加えて標線まで希釈し, この溶液をホールピペットとメスフラスコを用いて正確に蒸留水で 10 倍に薄めた。
- (2) 次に, 炭酸ナトリウム水溶液 10 mL をホールピペットで量り取り, コニカルビーカー⁽ⁱ⁾に移した。ここに蒸留水 90 mL を加えてよくかき混ぜた。
- (3) (1)で調製した塩酸をビュレットに入れて, (2)のコニカルビーカー中の溶液を滴定したところ, 2つの中和点が存在する滴定曲線が得られた。第二中和点までに加えた塩酸の体積は 40.0 mL であった。

問 1 (1)で調製した塩酸のモル濃度[mol/L]を有効数字2桁で記せ。また, この溶液の pH を小数第一位まで求めよ。ただし, 濃塩酸の密度を 1.18 g/cm^3 , 質量パーセント濃度を 37.0% とする。

問 2 下線部(i)の炭酸ナトリウム水溶液のモル濃度[mol/L]を有効数字2桁で記せ。また, この溶液の pH を小数第一位まで求めよ。ただし, 炭酸の第一電離定数は $K_{a1} = 5.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$, 第二電離定数は $K_{a2} = 4.0 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$, 水のイオン積は $K_w = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ とする。

問 3 第一中和点と第二中和点を判定するための pH 指示薬を以下の(a)~(c)の中からそれぞれ選び, 記号で答えよ。

pH 指示薬	変色域の pH
(a) メチルオレンジ	3.1 ~ 4.4
(b) ブロモチモールブルー	6.0 ~ 7.6
(c) フェノールフタレイン	8.0 ~ 9.8

問 4 この実験で使用した以下の器具(a)~(d)の中で, 使用前に器具の内壁が蒸留水でぬれていてもそのまま使ってもよいものをすべて選び, 記号で答えよ。

(a) ホールピペット (b) メスフラスコ (c) コニカルビーカー (d) ビュレット

(次のページへ続く)

(II) 燃焼室内にベンゼンと空気を導入して完全燃焼させた後、大気中に排出する装置がある。
この装置において窒素酸化物は発生しないものとする。気体はすべて理想気体としてふるまうものとする。また、空気に占める N_2 および O_2 の体積の割合は、それぞれ N_2 80%、 O_2 20% とする。

問 5 ベンゼンの完全燃焼を表す反応式を記せ。

問 6 ベンゼン 1.0 mol を完全燃焼させるのに必要な空気の最小量を求めよ。なお、空気の量は $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、273 K における体積[L]として、有効数字 2 桁で記せ。

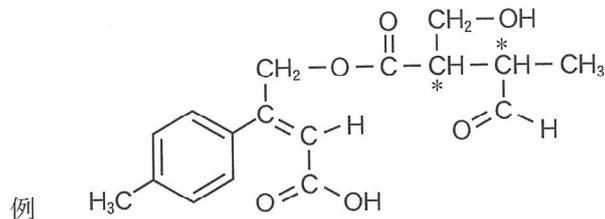
問 7 この装置でベンゼン 1.0 mol を完全燃焼させ、燃焼室内のすべての物質を気体として排出する。排出する気体の体積に占める二酸化炭素の割合を 10% にしたい。装置に供給すべき空気の量を求めよ。なお、空気の量は $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、273 K における体積[L]として、有効数字 2 桁で記せ。

(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。必要があれば、次の原子量を用いよ。

H = 1.00, C = 12.0, O = 16.0, Ca = 40.0, I = 127



ともに炭素数 14 のエステル A とアミド B の混合物がある。これに水酸化ナトリウム水溶液を加えて十分に加熱した。その結果、エステル A とアミド B の加水分解が完全に進行して 3 種類の化合物が生成した。得られた混合物を図 1 の操作により W ~ Z のいずれかの層に分離して、3 種類の芳香族化合物 C, D, E を得た。

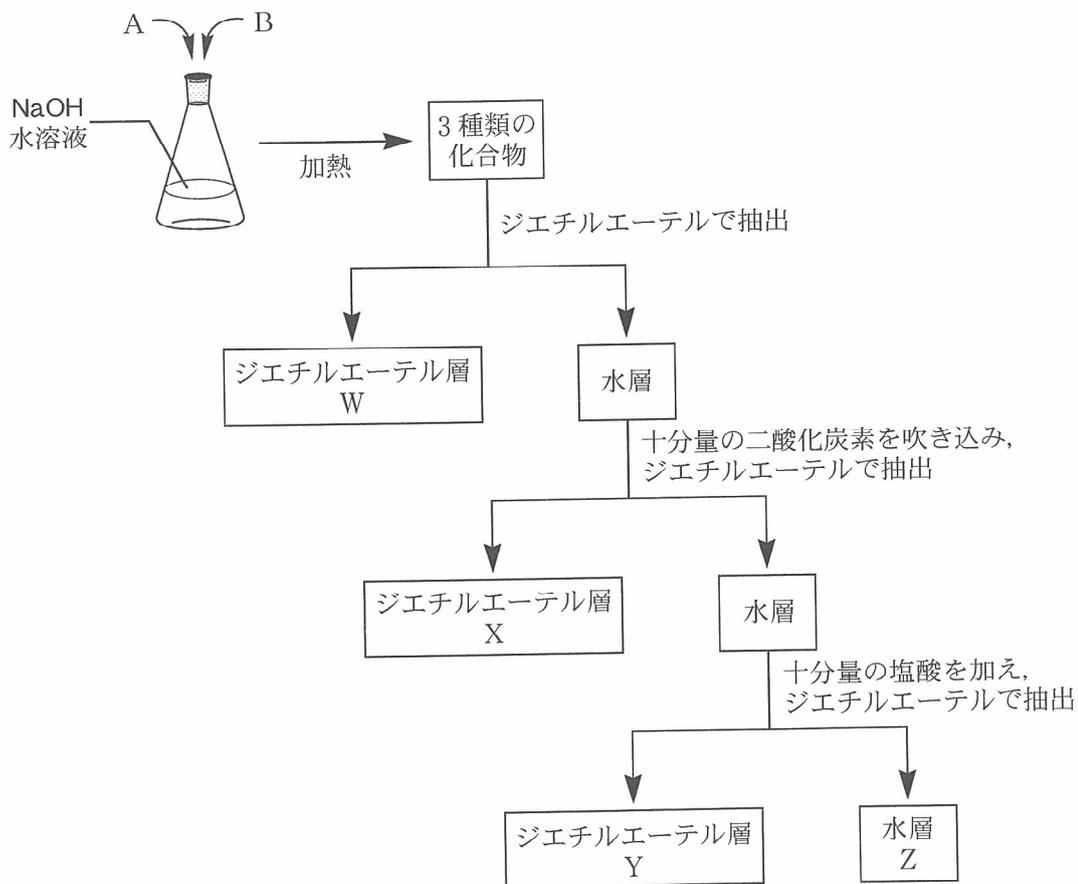


図 1

(次のページへ続く)

化合物 C, D, E の構造を調べるためにいくつかの実験を行い, 以下の結果を得た。

化合物 C :

- ・脱水剤を加えて加熱すると, 水 1 分子がとれて縮合した分子式 $C_{16}H_{14}O_3$ の化合物 F が得られた。
- ・化合物 C を過マンガン酸カリウム水溶液と反応させると, 合成樹脂である PET の原料が合成できた。

化合物 D :

- ・塩化鉄(III)水溶液によって紫色を呈した。
- ・化合物 D のナトリウム塩に高温高圧下で二酸化炭素を反応させた後, 希硫酸を加えると化合物 G が得られた。化合物 G と無水酢酸とを反応させるとアセチルサリチル酸が合成できた。

化合物 E :

- ・さらし粉水溶液によって赤紫色を呈した。
- ・化合物 E をジアゾ化した後, 化合物 H とのカップリング反応により, 図 2 のアゾ化合物が得られた。

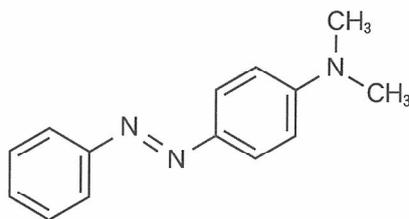


図 2

問 1 化合物 A ~ H の構造式を記せ。

問 2 化合物 C, D, E はそれぞれ図 1 の W ~ Z のどの層に分離されるか。記号で答えよ。

問 3 化合物 C の異性体のうち, ベンゼン環以外の環状構造をもたず, 不斉炭素原子をもつ芳香族化合物が 1 つある。その化合物の構造式を記せ。その際, 不斉炭素原子に * を付けよ。

(次のページへ続く)

問 4 炭化カルシウムを出発原料とする化合物 D と化合物 O の合成を図 3 に示した。化合物 D を得る際、副生成物として化合物 L が生じる。また、化合物 I に水が付加した化合物 M は不安定であり、すぐに異性化して化合物 N となる。工業的には、化合物 N はエチレンから触媒と酸素を用いて合成されている。また、エチレンに水を付加させた化合物 P を酸化することでも化合物 N が合成できる。化合物 I ~ P の構造式を記せ。

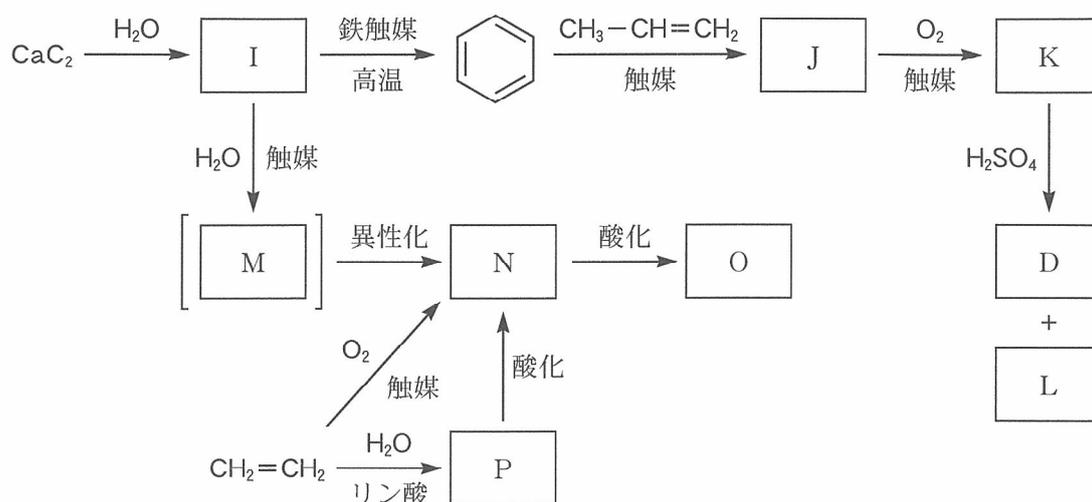


図 3

問 5 図 3 で示した炭化カルシウムからベンゼンを経る化合物 D の合成法を用いると、炭化カルシウム 1.00 kg から化合物 D が何 kg 合成できるか。有効数字 3 桁で求めよ。ただし、各反応は完全に進行するものとする。

問 6 化合物 A ~ P (ただし、化合物 M を除く) を同じ質量となるように量り取り、それぞれに水酸化ナトリウム水溶液とヨウ素を加えて加熱したところ、いくつかの化合物からヨードホルムの黄色沈殿が生じた。黄色沈殿を生じた化合物をすべて選び、その記号を沈殿の量が多い順に左から並べて答えよ。ただし、水酸化ナトリウム水溶液やヨウ素は十分な量を用い、ヨードホルム反応は完全に進行したものとする。

(以下余白)

4 は次のページから始まります。

4 次の文章(I)，(II)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

(I) 高分子化合物は，天然高分子化合物と合成高分子化合物の2種類に大別される。天然高分子化合物としては，核酸やタンパク質などがあげられる。タンパク質は， α -アミノ酸が脱水縮合により多数連なった高分子である。タンパク質を構成している α -アミノ酸は，分子中の同一の炭素原子に酸性の **ア** 基と塩基性の **イ** 基が結合した構造をもつ。タンパク質を構成している α -アミノ酸の中で，**ウ** を除く α -アミノ酸は，不斉炭素原子をもつため一对の **エ** 異性体がある。天然に存在する α -アミノ酸は主に **オ** 体(または **オ** 型)である。

タンパク質を構成する α -アミノ酸の配列順序を **a** 構造という。タンパク質は，その分子内で **カ** 結合が形成されることにより，**キ** と呼ばれるらせん形構造になる場合や，**ク** と呼ばれるジグザグ形構造になる場合がある。このような，比較的狭い範囲で規則的にくり返される立体構造を **b** 構造という。

一方，合成高分子化合物は，1分子内に2個以上の官能基をもつ単量体を用いる重合方法である **ケ** や，炭素原子間に二重結合や三重結合のような不飽和結合をもつ単量体を用いる重合方法である **コ** などにより得られる。図1に示すポリエステルやポリアミドは，**サ** によって得られる。

合成高分子化合物は重合度に幅があり，分子量が均一でない。また，固体では高分子鎖の配列が規則正しい部分と不規則な部分をもつという特徴がある。高分子鎖が規則正しく配列した部分を **c** 領域(または **c** 構造)，高分子鎖の配列が不規則な部分を **d** 領域(または **d** 構造)と呼ぶ。合成高分子化合物の固体は，分子量が均一でないことや **e** 領域(または **e** 構造)をもつため，明確な融点をもたないが，軟らかくなり変形する温度である **シ** をもつ。

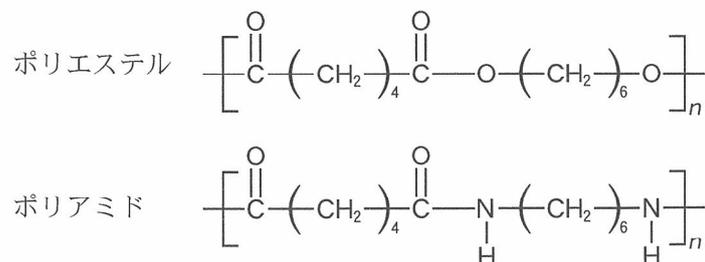


図1

問1 **ア** ~ **シ** にあてはまる最も適切な語句を記せ。なお，同じ語句をくり返し使ってもよい。

(次のページへ続く)

問 2 ~ にあてはまる最も適切な語句を次の(あ)~(け)から選び、記号で記せ。なお、同じ記号をくり返し使ってもよい。

- | | | |
|--------|------------------|----------|
| (あ) 一次 | (い) 架橋 | (う) 結晶 |
| (え) 高次 | (お) 三次 | (か) 層状 |
| (き) 二次 | (く) 無定形(非結晶ともいう) | (け) 六方最密 |

問 3 分子量が 204 のジペプチドを加水分解したところ、ともに不斉炭素原子をもつ α -アミノ酸 A, B のみが得られた。 α -アミノ酸 A を構成する元素を分析したところ、356 mg の α -アミノ酸 A には、56 mg の窒素が含まれていた。また α -アミノ酸 B を、エタノールを用いて完全にエステル化すると、その分子量が 56 増えた。 α -アミノ酸 A, B の構造式を問題 の例にならってそれぞれ記せ。また、導出過程も記せ。

問 4 図 1 に示したポリエステルおよびポリアミドについて考える。重合度や形成加工法が同じでも、ポリエステル繊維とポリアミド繊維の強度は大きく異なる。強度がより高い繊維の名称を選び、さらに 2 種類の繊維の強度に違いが出る理由を、図 1 に示した 2 種類の高分子の構造上の特徴をもとに 120 字以内で記せ。

(II) 天然高分子化合物からも繊維が作製されている。その 1 つであるレーヨン[®]は、図 2 に示す化学構造をもつ を適当な溶媒に溶かした後、再生させることで得られる。また、 をもとにした半合成繊維も開発されている。 を無水酢酸と反応させ、ヒドロキシ基をすべてアセチル化した後、その一部を加水分解することにより が得られる。この から作製されたアセテート繊維は、絹の代替繊維として多用されている。

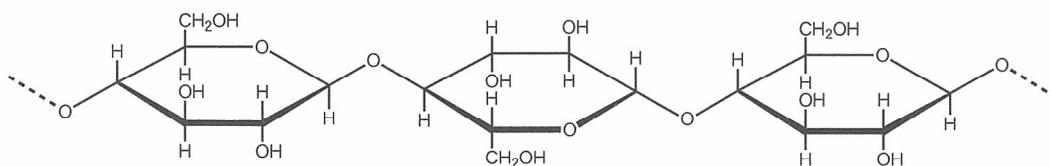


図 2

問 5 , にあてはまる最も適切な化合物名をそれぞれ記せ。

問 6 重合度が同じ を原料として作製されたレーヨンとアセテート繊維を比べると、アセテート繊維はレーヨンより強度が低い。その理由を、 と の構造上の特徴をもとに 200 字以内で記せ。なお、解答中では化合物は化合物名で記し、X, Y などの記号で記述しないこと。

(以下 余 白)