

| | |
|----|----|
| 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12ページです。解答用紙は8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(8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(8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]

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 塩 | 化 | ナ | ト | リ | ウ | ム | は | , | 水 | に | 溶 | け | る | と | 電 | 離 | し | て | N |
| a | + | と | C | l | - | を | 生 | じ | る | 。 | | | | | | | | | |

1 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。

Cl = 35.5, Ag = 108

(I) 元素を原子量の順に並べると性質の類似した元素が周期的に現れる。この規則性にもとづき，元素を原子番号順に並べ，性質のよく似た元素が同じ縦の列に並ぶように配列した表を元素の周期表という。周期表において，1，2族と12～18族の元素を という。また， ～ 族の元素を遷移元素という。

は，同族の場合，同じ数の をもち，互いによく似た化学的性質を示す。一方，遷移元素は， のような周期性はなく， の数が1または2とほとんど変化しないため，周期表で左右にとなりあう元素どうしてもよく似た性質を示す。

遷移元素の特徴として，同一の元素でもいろいろな酸化数をとることや，単体や化合物には触媒として利用されるものが多いことが挙げられる。金属イオンに分子や陰イオンが配位結合してできたイオンを錯イオンといい，錯イオンを含む塩を錯塩⁽ⁱ⁾という。錯イオンの中心となる金属イオンは，遷移元素のイオンが多く，ロジウムイオンやイリジウムイオンを中心とした錯イオンは，アルケンの水素化触媒として利用されている。

(次のページへ続く)

問 1 ～ にあてはまる最も適切な語句や数字を記せ。

問 2 次の(1)～(6)の化学反応における遷移元素の元素記号および反応前後の遷移元素の酸化数を記せ。

- (1) 銅を空气中で 1000 °C 以上に加熱する。
- (2) 銅を熱濃硫酸に溶かす。
- (3) 塩化銀の沈殿に光を当てる。
- (4) 硝酸銀を水に溶かし、水酸化ナトリウム水溶液を加える。
- (5) 硫酸酸性にした過マンガン酸カリウム水溶液にシュウ酸水溶液を加える。
- (6) クロム酸カリウムを水に溶かしたのち、硫酸を加えてこの水溶液を酸性にする。

問 3 次の(1)～(3)の錯イオンの化学式を記せ。

- (1) ジアンミン水銀(II)イオン
- (2) テトラヒドロキシド亜鉛(II)酸イオン
- (3) ヘキサシアニド鉄(III)酸イオン

問 4 下線部(i)について、配位結合とはどのような結合か 60 字以内で説明せよ。

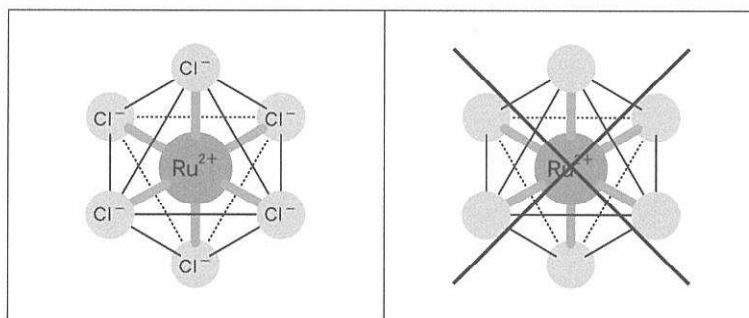
(次のページへ続く)

(II) コバルト(Ⅲ)イオン(Co^{3+}), 塩化物イオン(Cl^-), アンモニア(NH_3)からなる錯塩 A, B, Cがある。これら錯塩に含まれる錯イオンは、配位数が6の八面体構造をとり、中心となる金属イオンに Co^{3+} を1つもち、配位子として Cl^- や NH_3 をもつ。 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ の錯塩 A, B, C を水に溶かし、十分な硝酸銀水溶液を加えた結果、A の水溶液から 5.74 g, B の水溶液から 8.61 g, C の水溶液から 2.87 g の塩化銀の沈殿が生じた。これら錯塩の組成における NH_3 に対する Cl^- の比率は、A の場合 0.60, B の場合 0.50, C の場合 0.75 であった。ただし、水溶液中において、 Co^{3+} に配位している Cl^- は、硝酸銀水溶液を加えても塩化銀として沈殿しないものとする。

問 5 錯塩 A, B, C の化学式を記せ。導出過程も記せ。

問 6 錯塩 A, B, C の錯イオンの構造について、以下の例にならい、解答用紙の所定欄の図の配位子である6個の○部空欄内に Cl^- か NH_3 を記せ。なお、幾何異性体が存在する場合は、もう1つの構造もあわせて記せ。幾何異性体が存在しない場合は、例にならい、使用しない解答用紙の図に×を記せ。

[例] 幾何異性体のない錯イオンの場合



(以下余白)

2 は次のページから始まります。

2 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。必要があれば、次の値を用いよ。

原子量：H = 1.00, N = 14.0, O = 16.0, Na = 23.0, Cl = 35.5, Cu = 63.5, Ag = 108

ファラデー定数： 9.65×10^4 C/mol

白金電極を用いたH字管電気分解装置に水酸化ナトリウム水溶液を、粗銅および純銅を電極に用いた電解槽1に硫酸銅(II)水溶液を、白金電極を用いた電解槽2に硝酸銀水溶液をそれぞれ入れ、図1のように接続した。電源から4.0 Aの電流を4時間30分12秒流して電気分解したところ、H字管電気分解装置では両極あわせて標準状態(1.013×10^5 Pa, 273 K)で3.36 Lの気体が発生した。このとき、電解槽1の陰極では銅のみが析出し、陽極の下には粗銅中の金や銀を含む陽極泥が沈殿した。⁽ⁱ⁾なお、それぞれの水溶液は電気分解を行うのに十分な濃度であり、流れた電子はすべて電気分解に使われたものとする。

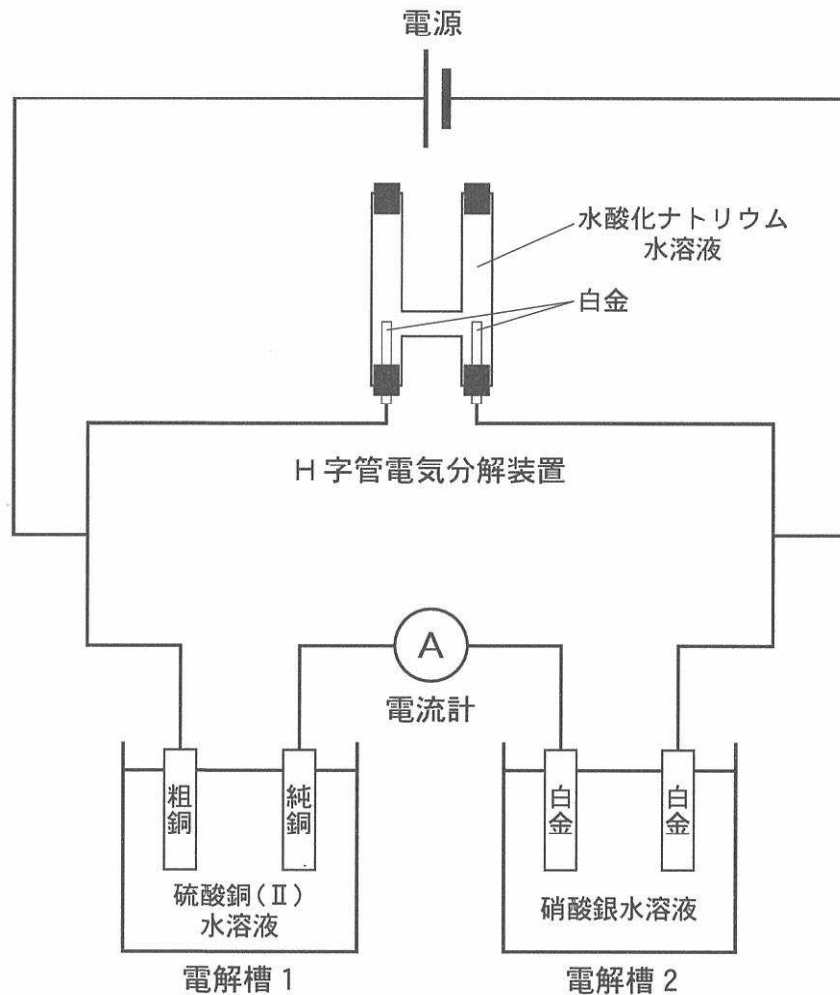


図1

(次のページへ続く)

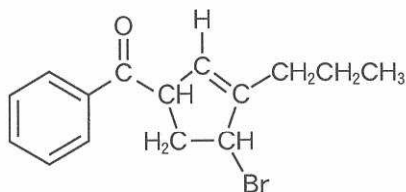
- 問 1 H 字管電気分解装置の陽極および陰極で起こる反応を、電子 e^- を含むイオン反応式でそれぞれ記せ。
- 問 2 電源から流れた全電子の物質質量[mol]を有効数字 2 桁で求めよ。
- 問 3 電流計を流れた電子の物質質量[mol]を有効数字 2 桁で求めよ。計算過程も記せ。なお、H 字管電気分解装置で生成した気体は水溶液に溶解せず、理想気体としてふるまうものとする。
- 問 4 電解槽 1 および電解槽 2 の陰極に析出した金属の質量[g]を有効数字 2 桁でそれぞれ求めよ。計算過程も記せ。なお、陰極では金属の析出のみが起こるものとする。
- 問 5 下線部(i)について、粗銅中の金や銀が陽極泥として沈殿した理由を 40 字以内で記せ。
- 問 6 電気分解後の電解槽 2 の水溶液は pH が変化していた。この理由をそれぞれの電極で起こる反応と関連づけて 60 字以内で記せ。

(以 下 余 白)

3 次の文章(I), (II)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。必要があれば, 次の原子量を用いよ。

H = 1.00, C = 12.0, Br = 79.9

[例]



(I) 同じ分子式 C_7H_{12} をもち, 不斉炭素をもたない化合物 A, B, C を用いて, 以下の実験結果を得た。なお, 化合物 A, B は六員環構造を, 化合物 C は枝分かれのない鎖状構造(直鎖状の構造)をもつ化合物である。

実験結果 1 化合物 A, B, C のそれぞれに過剰量の臭素を作用させて付加反応を行った。化合物 A, B では 1 分子に対し臭素 1 分子が, 化合物 C では 1 分子に対し臭素 2 分子がそれぞれ付加した。

実験結果 2 化合物 A, B のそれぞれに, 酸性条件下, 過剰量の過マンガン酸カリウムを作用させて酸化反応を行った。化合物 A からはカルボキシ基とケトン基をもつ化合物 D が生成し, 化合物 B からは二酸化炭素の発生をともな⁽ⁱ⁾って化合物 E が生成した。

実験結果 3 化合物 E は, 環状構造をもつ第二級アルコールである化合物 F を硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液で酸化することによっても生成した。

実験結果 4 化合物 A, B のそれぞれに塩化水素を作用させて付加反応を行ったところ, いずれにおいても主生成物(主に得られる化合物)として化合物 G が得られた。

実験結果 5 化合物 C にアンモニア性硝酸銀水溶液を作用させたところ, 分子内の 1 つの水素原子が銀原子に置き換わった生成物が得られた。

実験結果 6 化合物 C に水 1 分子を付加させると, 不安定な中間体を経て, 化合物 H が生成した。化合物 H はアンモニア性硝酸銀水溶液と反応しなかった。

(次のページへ続く)

問 1 化合物 A, B, C, D, E, F, G, H の構造式を記せ。

問 2 化合物 A, B, C, D, E, F のうち、ヨードホルム反応を起こす化合物をすべて記号で記せ。

問 3 実験結果 2 の下線部(i)において、二酸化炭素は、ある有機化合物を経て生成する。その有機化合物の化合物名を記せ。

問 4 実験結果 1 に示した臭素の付加反応において、化合物 C を 100 mg 用いた場合、得られる臭素が付加した化合物の質量 [mg] を有効数字 3 桁で求めよ。

(II) 有機化合物の合成には、目的とする物質に応じて様々な方法が用いられる。例えば、以下の(1)~(8)により、それぞれ異なる有機化合物を得ることができる。

- (1) 酸化亜鉛を主体とする触媒を用いて、一酸化炭素と水素を反応させる。
- (2) 酢酸とエタノールの混合物に濃硫酸を少量加えて加熱する。
- (3) リン酸を触媒とし、エチレンに水を付加させる。
- (4) 酢酸ナトリウムを水酸化ナトリウムとともに加熱する。
- (5) 160 °C に加熱した濃硫酸にエタノールを加え、分子内で水分子を脱離させる。
- (6) クメン法を用いてフェノールを製造する際に生じる。
- (7) 炭化カルシウムに水を加える。
- (8) ベンゼンにニッケルを触媒として加圧した水素を作用させる。

問 5 (1)~(8)により得られる有機化合物として最も適切なものを、以下の(ア)~(ソ)の中から選び、記号で記せ。

- | | | | |
|-------------|-------------|--------------|-----------|
| (ア) メタン | (イ) エタン | (ウ) メタノール | (エ) エタノール |
| (オ) アセチレン | (カ) エチレン | (キ) プロペン | (ク) ベンゼン |
| (ケ) シクロプロパン | (コ) シクロヘキサン | (サ) アセトン | (シ) 酢酸 |
| (ス) 無水酢酸 | (セ) 酢酸エチル | (ソ) アセトアルデヒド | |

(以下 余 白)

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) 動物の体内や植物の種子などに多く含まれる油脂は1, 2, 3-プロパントリオール(グリセリン)と高級脂肪酸のエステルである。この油脂に水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱すると, 油脂は加水分解されてグリセリンと高級脂肪酸のナトリウム塩が生じる。生じた高級脂肪酸の塩はセッケンと呼ばれる。セッケンを一定濃度以上になるように水に溶かすと, セッケンが多数集まったコロイド粒子が形成される。セッケンの水溶液に油を添加して振りまぜると, 油は微細な小滴となり分散する。油脂を構成する脂肪酸は, 炭化水素基が単結合のみからなる 脂肪酸と, 炭素原子間に二重結合や三重結合をもつ 脂肪酸に大きく分類される。 脂肪酸の融点は, 炭化水素基の炭素原子の数が なるほど高くなる。また, 脂肪酸の炭化水素基の炭素原子の数が同じであるとき, 融点は二重結合の数が なるほど低くなる。生体内における油脂の加水分解反応は, により促進される。酵素反応には最適温度があり, ヒトの の最適温度は37℃付近である。

問1 下線部(i)について, 水溶液中で形成されるコロイド粒子の名称を記せ。

問2 下線部(ii)について, 油が小滴となり分散する作用の名称を記せ。

問3 および にあてはまる最も適切な語句を記せ。

問4 および にあてはまる語句の組み合わせとして最も適切なものを, 以下の(ア)~(エ)の中から選び, 記号で記せ。

- (ア) 少なく, 少なく (イ) 多く, 少なく
(ウ) 少なく, 多く (エ) 多く, 多く

(次のページへ続く)

問 5 e にあてはまる酵素の名称として最も適切なものを、以下の(ア)~(カ)の中から選び、記号で記せ。

- (ア) アミラーゼ (イ) リパーゼ (ウ) チマーゼ
(エ) インベルターゼ (オ) トリプシン (カ) カタラーゼ

問 6 下線部(iii)について、最適温度で酵素反応を行ったときの反応速度に比べ、より高い温度で酵素反応を行ったときの反応速度はどうかと考えられるか、理由を含めて 40 字以内で説明せよ。

問 7 グリセリンに濃硝酸と濃硫酸の混酸を作用させたところ、グリセリンのヒドロキシ基がすべてエステル化され、グリセリンの硝酸エステル化合物が生じた。以下の(1)~(3)の問いに答えよ。

- (1) グリセリンの分子量を小数点第 1 位まで求めよ。
- (2) 生じた硝酸エステル化合物の名称を記せ。
- (3) (2)の化合物を生じる反応で、質量パーセント濃度 70.0% の濃硝酸を 54.0 g 消費したとき、濃硝酸と作用したグリセリンの質量[g]および生じた硝酸エステル化合物の質量[g]をそれぞれ有効数字 3 桁で求めよ。また、計算過程も記せ。

(次のページへ続く)

(II) 固体状態の高分子化合物では、分子鎖が規則的に配列した結晶部分と、分子鎖が不規則に配列した無定形部分が混在する。一般に低分子化合物では、分子間の距離が短いほどファンデルワールス力は強く作用する。したがって、高分子化合物では、分子鎖の密度が 結晶部分は硬く、密度が 無定形部分は軟らかい性質を示す。

高圧条件下において触媒を用いないで合成したポリエチレンは枝分かれが ため軟らかいのに対して、低圧条件下で触媒を用いて合成したポリエチレンは枝分かれが ため硬い。

型ポリイソプレンであるグッタペルカ(gutta-percha)は、分子鎖の形が になりやすく、力を加えても変形しにくいのにに対して、 型ポリイソプレンである天然ゴムは、分子鎖の形が になりやすいため、弱い力で引っ張ると伸び、力を取り除くと元に戻るゴム弾性を示す。ゴム弾性は、引っ張られて伸びた分子鎖が熱運動によって元の形に戻ることで発現するため、引っ張って伸ばしたゴムを するとゴムは縮む。

三次元網目構造をもち、硬くて耐熱性の高いフェノール樹脂は、フェノールにホルムアルデヒドを付加させた2種類の間生成物(図1)から合成される。 性条件下で付加反応を行うと、付加した $-\text{CH}_2\text{OH}$ (メチロール基)の炭素が陽イオンになり、他のフェノールと縮合しやすくなるため、付加と縮合を繰り返すことで、重合度が10程度以下の直鎖状分子の混合物が生成される。これをノボラックと呼ぶ。 性条件下では縮合反応が起こりにくいため、重合度の低い分子の混合物が得られる。これをレゾールと呼ぶ。常温においてノボラックは 状態で、 性を示すのに対して、レゾールは 状態で、 性を示す。ノボラックからフェノール樹脂を合成する際には、硬化剤を加えて加熱する必要があるのに対して、レゾールでは加熱するだけでよい。

(iv)

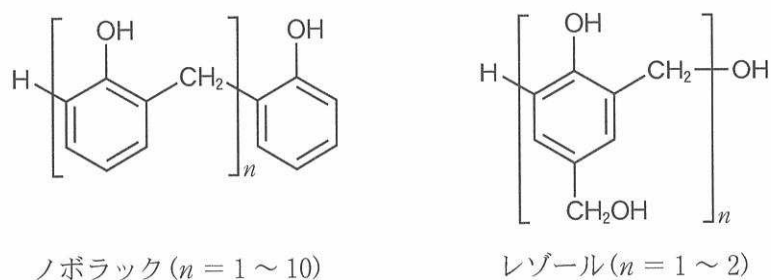


図1

(次のページへ続く)

問 8 ~ にあてはまる最も適切な語句を，以下の(ア)~(チ)の中から選び，記号で記せ。

- | | | | | |
|----------|---------|-----------|---------|--------|
| (ア) 大きい | (イ) 小さい | (ウ) 多い | (エ) 少ない | (オ) シス |
| (カ) トランス | (キ) 直線形 | (ク) 丸まった形 | (ケ) 加熱 | (コ) 冷却 |
| (サ) 酸 | (シ) 塩基 | (ス) 固体 | (セ) 液体 | (ソ) 気体 |
| (タ) 熱硬化 | (チ) 熱可塑 | | | |

問 9 下線部(iv)について，レゾールに硬化剤を加えず加熱するだけで，三次元網目構造をもち，硬くて耐熱性の高いフェノール樹脂を合成できる理由を 60 字以内で記せ。

(以 下 余 白)