

C 4 化 学

この冊子は、化学の問題で 1 ページより 15 ページまであります。

[注 意]

- (1) 試験開始の指示があるまで、この冊子を開いてはいけません。
- (2) 監督者から受験番号等記入の指示があったら、解答用マークシートに受験番号と氏名を記入し、さらに受験番号をマークしてください。
- (3) 解答は、所定の解答用マークシートにマークしたものが採点されます。
- (4) 解答用マークシートについて
 - ① 解答用マークシートは、絶対に折り曲げてはいけません。
 - ② マークには黒鉛筆(HBまたはB)を使用してください。指定の黒鉛筆以外でマークした場合、採点できないことがあります。
 - ③ 誤ってマークした場合は、消しゴムで丁寧に消し、消しくずを完全に取り除いたうえで、新たにマークしてください。
 - ④ 解答欄のマークは、横 1 行について 1 箇所に限ります。2 箇所以上マークすると採点されません。あいまいなマークは無効となるので、はっきりマークしてください。
 - ⑤ 解答用マークシート上部に記載されている解答上の注意事項を、必ず読んでから解答してください。
- (5) 試験開始の指示があったら、初めに問題冊子のページ数を確認してください。
ページの落丁・乱丁、印刷不鮮明等に気づいた場合は、手を挙げて監督者に知らせてください。
- (6) 問題冊子は、試験終了後、持ち帰ってください。

1.00 mol の気体の標準状態における体積は 22.4 L, 摂氏温度 0°C は絶対温度 273 K, 気体定数は $0.082 \text{ L}\cdot\text{atm}/\text{mol}/\text{K}$ とする。また, 原子量を必要とするときは, 次の値を用いなさい。H 1.0, C 12, N 14, O 16, Na 23, S 32, Cl 35.5, K 39, Ca 40, Cr 52, Fe 56, Cu 63.5, Ag 108, I 127

- 1 近年就航した海上自衛隊そうりゅう型潜水艦には, 通常の船舶用のディーゼルエンジンとは別に, 燃焼によって酸素を消費することなく潜水艦を推進させるスターリングエンジンが搭載されている。このような推進システムを大気非依存推進(AIP)という。以下はスターリングエンジンが駆動する原理を説明する実験の記述である。以下の記述に基づき, 問題(1)~(5)に答えなさい。(25 点)

容積 V の容器があり, これに理想気体と見なせる気体 A を詰めると, 温度 27°C で容器内の圧力は $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ であった。これを状態①とする。この容器は, 以下に示した実験条件では気体がもれたり, 外気が流入したりすることのないままで体積を変化させることができる。

状態①の気体 A を体積 V で一定のまま温度 327°C まで加熱したところ, 圧力は ア Pa になった。これを状態②とする。

状態②の気体 A を温度 327°C で一定のまま体積を $2.00 V$ まで膨張させたところ, 圧力は イ Pa になった。これを状態③とする。

状態③の気体 A を体積 $2.00 V$ で一定のまま温度 27°C まで冷却したところ, 圧力は ウ Pa になった。これを状態④とする。

状態④の気体 A を温度 27°C で一定のまま体積 V まで圧縮したところ圧力は状態①と同じになった。

- (1) 問題文中の(ア)～(ウ)に当てはまる数について解答群Ⅰから選び、指定欄にマークしなさい。

解答群Ⅰ【(ア)、(イ)、(ウ)の解答群】

- | | | | | | |
|---|--------------------|---|--------------------|---|--------------------|
| 0 | 1.00×10^4 | 1 | 2.50×10^4 | 2 | 3.30×10^4 |
| 3 | 5.00×10^4 | 4 | 1.00×10^5 | 5 | 2.00×10^5 |
| 6 | 3.00×10^5 | 7 | 4.00×10^5 | 8 | 8.00×10^5 |

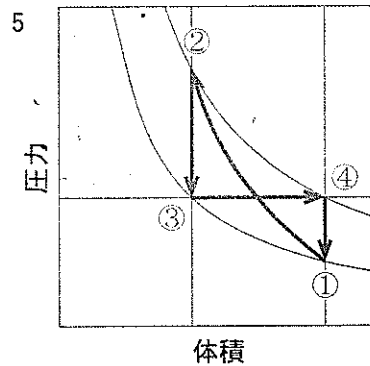
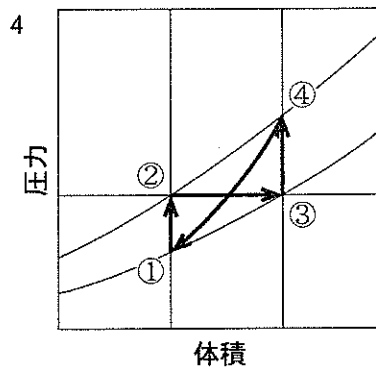
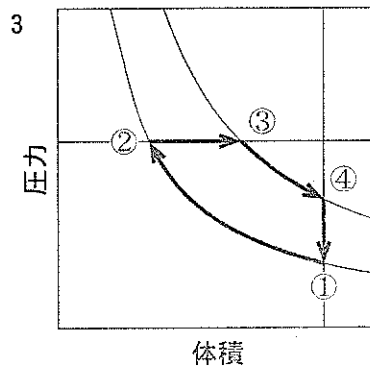
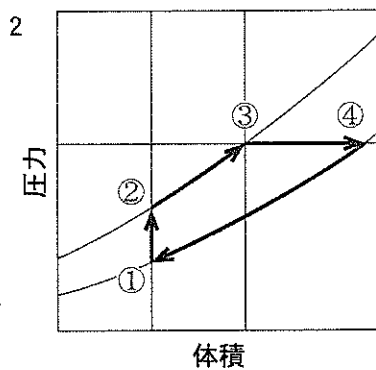
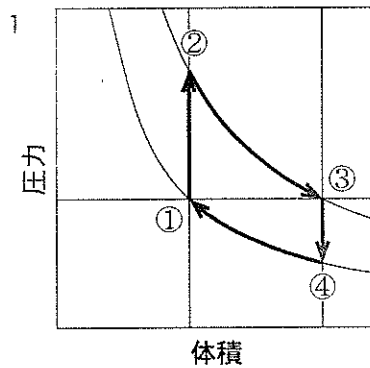
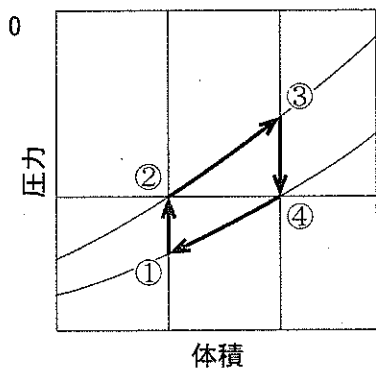
- (2) 理想気体を説明する記述として正しいものを解答群Ⅱから選び、解答欄(a)にマークしなさい。

解答群Ⅱ【(a)の解答群】

- 0 温度が低いとき、ある体積までは実在気体よりも圧縮されやすい。
- 1 分子が極性分子である。
- 2 分子の熱運動を無視することができる。
- 3 分子の体積が変化しないとみなすことができる。
- 4 高温・低圧の状態では理想気体と実在気体は近いふるまいをする。
- 5 分子間の距離が小さくなったときだけ分子間力が働く。

- (3) 状態① → ② → ③ → ④ → ①における圧力と体積の変化を模式的に表したグラフとして、正しいものを解答群Ⅲから選び、解答欄(b)にマークしなさい。

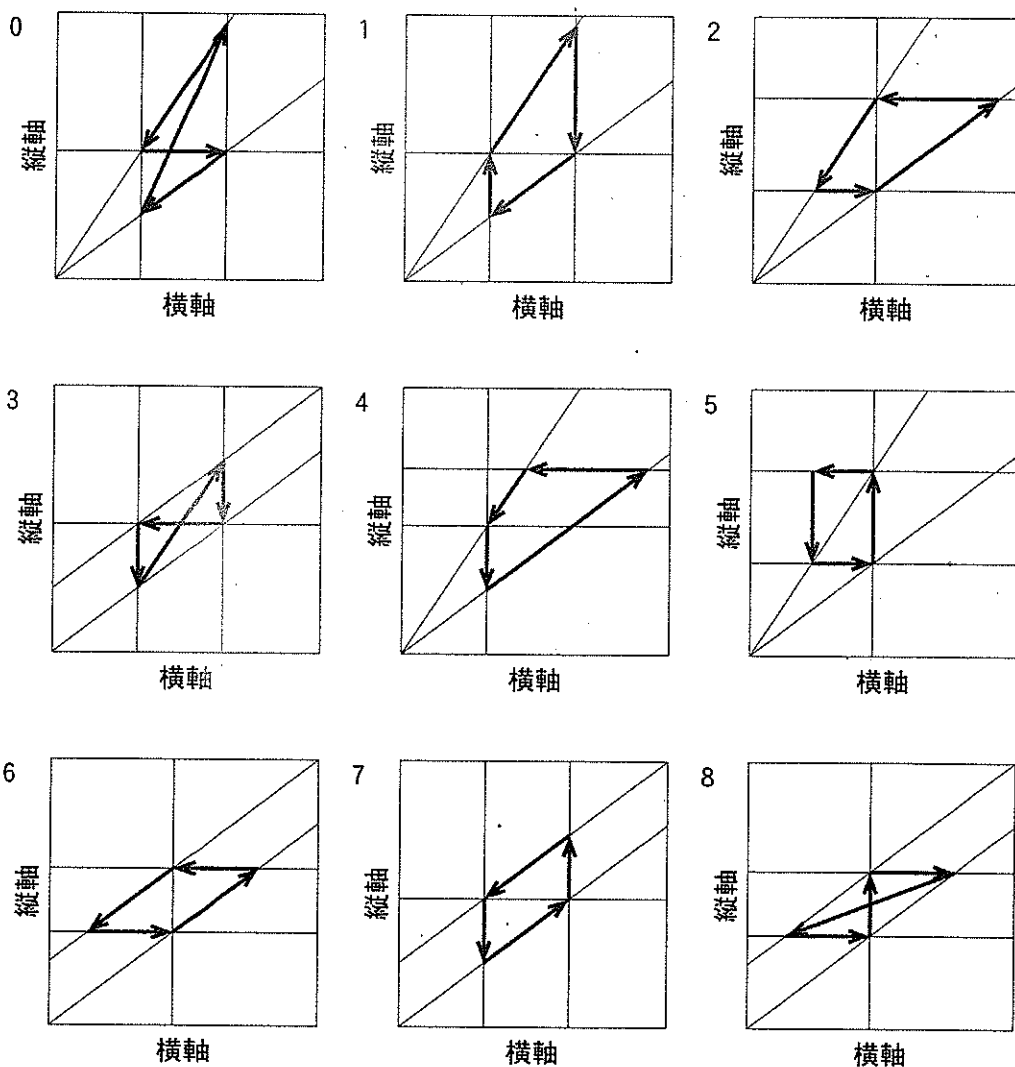
解答群Ⅲ [(b)の解答群]



(4) 状態① → ② → ③ → ④ → ①における圧力と温度の変化を模式的に表したグラフとして、正しいものを解答群Ⅳから選び、解答欄(c)にマークしなさい。ただし、横軸は温度、縦軸は圧力である。

また、状態① → ② → ③ → ④ → ①における体積と温度の変化を模式的に表したグラフとして、正しいものを解答群Ⅳから選び、解答欄(d)にマークしなさい。ただし、横軸は温度、縦軸は体積である。

解答群Ⅳ [(c)、(d)の解答群]



- (5) 気圧 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、温度 0°C において、理想気体 1.00 mol の体積が 22.4 L であったとすると、気圧 $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、温度 0°C における理想気体 1.00 mol の体積は (エ) L である。また、気圧 $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、温度 25°C における理想気体 1.00 mol の体積は (オ) L である。(エ)、(オ)に当てはまる数として最も近いものを解答群 V から選び、指定欄にマークしなさい。

解答群 V [(エ)、(オ)の解答群]

0	20.3	1	20.7	2	22.2
3	22.6	4	23.4	5	24.2
6	24.7	7	26.0	8	29.8

右のページは白紙です。

- 2 下記の文章中の空欄 (ア) ~ (カ) には最も適当なものを指定された解答群から選び、その番号を解答用マークシートの指定された欄にマークしなさい。また、空欄 ① ~ ⑭ にはあてはまる数字を解答用マークシートの指定された欄にマークしなさい。数値は四捨五入し、指示された桁までマークしなさい。ただし、必要のない桁には0をマークしなさい。必要であれば、 $\log_{10} 2 = 0.30$, $\log_{10} 3 = 0.48$, $10^{0.05} = 1.1$, $10^{0.1} = 1.3$, $10^{0.9} = 7.9$ の数値を用いなさい。また、水のイオン積 K_w を $1.0 \times 10^{-14}(\text{mol/L})^2$ とする。(25点)

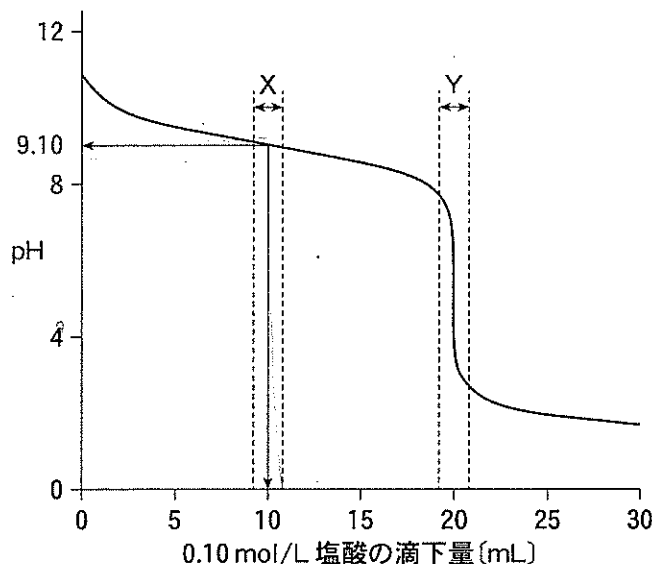
化合物Bは1価の弱塩基であり、水に溶かすと電離平衡により(式1)を与える。



また、Bは塩酸と反応してBHClを生成し、BHClは水中では(式2)のように完全に電離する。



0.10 mol/LのBの水溶液20 mLに0.10 mol/Lの塩酸を滴下しながら、pHメーターを用いて25℃におけるpHを測定したところ、下に示す滴定曲線が得られた。ここで、25℃における0.10 mol/L水溶液中のBの電離度を α 、電離定数を K_b (mol/L)とする。また、 α は1に比べて十分に小さく、 $(1 - \alpha)$ の値は1とみなせる。[化合物]または[イオン]はそれぞれ、その化合物またはイオンの濃度を表す。 H_3O^+ は H^+ と略記する。



K_b は、ア と表され、0.10 mol/L の塩酸を 10 mL 滴下した溶液の pH が 9.10 であることから、 $K_b = \overset{\text{↑}}{\text{①}} \overset{\text{↑}}{\text{②}} \times 10^{-\overset{\text{↑}}{\text{③}}} \text{ mol/L}$ と求められる。

範囲 X に相当する溶液では、B と BHCl が共存し、滴下した塩酸による pH の変化が緩やかで、緩衝作用を有する。ヒトの細胞内も pH が約 6.9 に保たれているが、これは主に イ の緩衝作用による。0.10 mol/L の B の水溶液 20 mL に 0.10 mol/L の塩酸を 10 mL 滴下し、これに水を 2.0 mL 加えて希釈した溶液の pH は ④ ⑤ . ⑥ ⑦ である。

ア の解答群

- | | | |
|---|---|---|
| 0 $\frac{[\text{B}][\text{BH}^+]}{[\text{OH}^-]}$ | 1 $\frac{[\text{B}][\text{OH}^-]}{[\text{BH}^+]}$ | 2 $\frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$ |
| 3 $\frac{[\text{OH}^-]}{[\text{B}][\text{BH}^+]}$ | 4 $\frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}][\text{OH}^-]}$ | 5 $\frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}$ |

イ の解答群

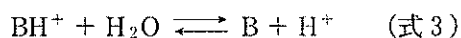
- 0 炭酸と炭酸水素イオン
- 1 酢酸と酢酸イオン
- 2 アンモニアとアンモニウムイオン
- 3 リン酸水素イオンとリン酸二水素イオン
- 4 グリシンの両性イオンとグリシンの陰イオン

塩酸を滴下する前の 0.10 mol/L の B の水溶液の pH は 8 9 . 10 11

↑
小数点

である。溶液の温度を 25℃ に保ちながら、B の水溶液を水で希釈して濃度を 0.025 mol/L とすると、そのときの電離度は ウ , そのときの電離定数は エ と表される。

範囲 Y は中和点の前後であり、ここでは pH が急激に変化する。BHCl から生じた BH^+ は(式 3) のように加水分解されるため、中和点の溶液は酸性を示す。このときの加水分解定数は オ と表される。



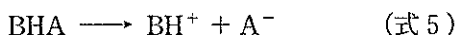
ウ と エ の解答群

- | | | | |
|----------------|-------------|-------------|---------------|
| 0 α | 1 2α | 2 4α | 3 0.5α |
| 4 0.25α | 5 K_b | 6 $2K_b$ | 7 $4K_b$ |
| 8 $0.5K_b$ | 9 $0.25K_b$ | | |

オ の解答群

- | | | |
|------------------------|--------------------------|-----------------------|
| 0 $K_b \cdot K_w$ | 1 $\frac{K_b}{K_w}$ | 2 $\frac{K_w}{K_b}$ |
| 3 $\frac{[OH^-]}{K_b}$ | 4 $\frac{K_b}{[OH^-]}$ | 5 $\frac{[H^+]}{K_b}$ |
| 6 $\frac{K_b}{[H^+]}$ | 7 $\sqrt{K_b \cdot K_w}$ | |

ここで、0.10 mol/L の塩酸に代えて、濃度が 0.10 mol/L の 1 価の弱酸 HA の水溶液を用いて同様に滴定を行った。なお、HA を水に溶かすと(式 4)の電離平衡が成り立ち、25℃における 0.10 mol/L の水溶液中の HA の電離定数を K_a (mol/L) とする。また、B と HA の中和により生じた BHA は(式 5)のように水中で完全に電離し、さらに中和点の溶液では(式 3)および(式 6)の平衡が成り立っている。



中和点における溶液の $[\text{H}^+]$ は K_a と K_b の大きさによって決まり、 $K_a/K_b = 0.50$ であるとき、25℃における中和点の溶液の pH は以下の手順で求めることができる。中和点の溶液において、 $[\text{HA}] + [\text{A}^-] = [\text{BH}^+] + [\text{B}] = C$ (mol/L) とすると、 $C \gg K_a$ 、 $C \gg K_b$ である。また、 $[\text{BH}^+] + [\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$ であるから、 $C \gg [\text{H}^+]$ 、 $C \gg [\text{OH}^-]$ 、 $CK_a \gg K_w$ ならびに $CK_b \gg K_w$ の場合には次式が成立する。

$$\frac{CK_b}{K_b + [\text{OH}^-]} = \frac{CK_a}{K_a + [\text{H}^+]}$$

$[\text{H}^+]$ を K_a 、 K_b および K_w を用いて表すと、(カ) となる。したがって、 $K_a/K_b = 0.50$ のとき、中和点の溶液の pH は ⑫ . ⑬ ⑭ である。
↑
小数点

(カ) の解答群

- | | | |
|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 0 $\frac{K_w}{K_a \cdot K_b}$ | 1 $\frac{K_w}{\sqrt{K_a \cdot K_b}}$ | 2 $\sqrt{\frac{K_a \cdot K_w}{K_b}}$ |
| 3 $\sqrt{\frac{K_b \cdot K_w}{K_a}}$ | 4 $K_a \cdot \sqrt{\frac{K_w}{K_b}}$ | 5 $K_b \cdot \sqrt{\frac{K_w}{K_a}}$ |

3 次の設問に答えなさい。

(25 点)

研究室にあった構造式が不明な化合物 A の構造を明らかにするために以下の実験を行った。化合物 A は、エステル結合およびアミド結合を有し、炭素、水素、酸素および窒素から構成されている。化合物 A を水酸化ナトリウムにて加水分解後、実験Ⅲ～実験Ⅵの分離操作を行うことによって、3 種類の化合物 B, C, D を得た。化合物 B, C, D はすべてベンゼン環を有していた。以下の文章を読み、(1)～(13)の各設問に答えなさい。この際、空欄 (ア) には最も適当な語句を解答群 I から選び、その番号を解答用マークシートの指定された欄にマークしなさい。また、空欄 ① ～ ③⑤ にあてはまる数字を解答用マークシートの指定された欄にマークしなさい。数値は四捨五入し、指示された桁まで記入しなさい。必要のない桁には 0 をマークしなさい。ただし、アミド結合を有する化合物は水酸化ナトリウムにてエステル結合と同様、加水分解を受けるものとする。

【実験Ⅰ】 エステル結合およびアミド結合を有し、炭素、水素、酸素および窒素からなる化合物 A を元素分析した結果、C が 77.2 %, H が 6.2 %, N が 3.8 % であった。

【実験Ⅱ】 化合物 A 3.73 g を少量のエタノールに溶解したのち、水酸化ナトリウム水溶液で化合物 A を完全に加水分解するのに、1.00 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 20.0 mL を必要とした。その結果、3 種類の化合物(化合物 B, C, D)を 1 : 1 : 1 の物質量の比で含む混合物が得られた。

【実験Ⅲ】 実験Ⅱで得られた混合物に塩酸を加えて pH 2 とし、ジエチルエーテルを加えて良く振り混ぜたのち、静置し、水層①と有機層①に分離した。

【実験Ⅳ】 実験Ⅲで得られた水層①は、水酸化ナトリウム水溶液を加えて pH 12 とし、ジエチルエーテルを加えて良く振り混ぜたのち、静置し、水層②と有機層②に分離した。有機層②よりジエチルエーテルを完全に蒸発させたところ、化合物 B が得られた。

【実験Ⅴ】 実験Ⅲで得られた有機層①は、水酸化ナトリウム水溶液を加えて振り混ぜたのち、静置し、水層③と有機層③に分離した。有機層③よりジエチルエーテルを完全に蒸発させたところ、化合物 C が得られた。

【実験Ⅵ】 実験Ⅴで得られた水層③は、HCl 水溶液を加えて pH 2 とし、ジエチルエーテルを加えて良く振り混ぜたのち、静置し、水層④と有機層④に分離した。有機層④よりジエチルエーテルを完全に蒸発させたところ、化合物 D が得られた。

【実験Ⅶ】 化合物 D は加熱すると、容易に分子内で脱水して酸無水物 E を与えた。また、化合物 D は濃硫酸を触媒としてエタノールと加熱すると、 $C_{13}H_{16}O_4$ の分子式を有するエステル F を与えた。ただし、化合物 D は三置換ベンゼンである。

【実験Ⅷ】 化合物 C 12.2 mg を燃焼させると、二酸化炭素 35.2 mg、水 9.00 mg が生成した。化合物 C の分子量は 150 以下であった。

【実験Ⅸ】 化合物 B に希塩酸を加え、冷却下 $NaNO_2$ を作用させるとジアゾニウム塩が生成した。さらにナトリウムフェノキシド水溶液を作用させると、赤橙色の *p*-ヒドロキシアゾベンゼン骨格をもつ化合物を生成した。

(1) 実験ⅠおよびⅡの結果より、化合物 A の分子式は

C

①	②
---	---

 H

③	④
---	---

 N

⑤	⑥
---	---

 O

⑦	⑧
---	---

 となる。

(2) 化合物 D は

ア

 性物質である。

解答群Ⅰ【アの解答群】

0 酸

1 中

2 塩基

3 両

(3) 実験Ⅶの結果より、酸無水物 E の分子式は

C

⑨	⑩
---	---

 H

⑪	⑫
---	---

 O

⑬	⑭
---	---

 となる。

(4) 化合物 D と同一の分子式を有し、分子内脱水により酸無水物を与える異性体は化合物 D を含めて、全部で 15 個存在する。ただし、酸無水物を与える異性体は三置換ベンゼンとする。

(5) 化合物 D と同一の分子式および同一の官能基を有する三置換ベンゼンは、酸無水物を与える異性体を含めて全部で 16 個存在する。

(6) 実験Ⅷの結果より、化合物 C の分子式は

C 17 18 H 19 20 O 21 22 となる。

(7) 化合物 C を一置換ベンゼンとしたとき、NaOH 水溶液とヨウ素を加えてあたためると CHI_3 を生成する異性体は光学異性体を含めて全部で 23 個存在する。

(8) 化合物 C を一置換ベンゼンとしたとき、無水酢酸と反応してアセチル体を与える異性体は光学異性体を含めて全部で 24 個存在する。

(9) 化合物 C を二置換ベンゼンとしたとき、無水酢酸と反応してアセチル体を与える異性体は全部で 25 個存在する。

(10) 0.980 g の化合物 C を無水酢酸でアセチル化することにより、化合物 C のアセチル体を得た。アセチル化の反応が 100 % 進行するとした場合、無水酢酸 (密度 1.08 g/cm^3) は 26 . 27 28 mL 必要となる。

↑
小数点

(11) 化合物 A, C, D の分子式から考えると、化合物 B の分子式は

C 29 30 H 31 32 N 33 34 となる。

(12) 実験Ⅸの結果より、アゾベンゼン骨格をもつ化合物を生成する化合物 B の異性体は全部で 35 個存在する。

(13) 化合物 B の異性体の中で、一置換ベンゼン骨格をもつ化合物は全部で 36 個存在する。

右のページは白紙です。

4 糖類に関する次の設問(1)～(3)に答えなさい。

文章中の空欄 (ア) ～ (ケ) に最も適当なものを指定された解答群から選び、その番号を解答用マークシートの指定された欄にマークしなさい。また、(1) ～ (16) には最も適当な数字を解答用マークシートの指定された欄にマークしなさい。ただし、必要のない桁には0をマークしなさい。

(25 点)

(1) ラクトース、スクロースおよびマルトースは、いずれも同じ分子式

C (1) (2) H (3) (4) O (5) (6) で表される糖類である。このうちスク

ロースは (ア) の中に多く存在し、グルコース分子中の (7) (8) 位のヒドロキシ(ル)基と (イ) 分子中の (9) (10) 位のヒドロキシ(ル)基が

(ウ) した構造をしている。この結合は希酸を加えて加熱したり、

(エ) と呼ばれる酵素を作用させると開裂する。この反応によって得られる混合物を (オ) 糖と呼ぶ。したがって、例えば34.2 gのスクロースを

完全に開裂すると、総量で (11) (12) . (13) gの糖類が得られる。一方、ラク
↑
小数点

トースは (カ) の中に多く含まれる糖類で、 (キ) からなる。

解答群 I [(ア)～(カ)の解答群]

- | | | |
|-----------|------------|-----------|
| 00 ヒトの血液 | 01 蜂 蜜 | 02 寒 天 |
| 03 サトウキビ | 04 水あめ | 05 牛 乳 |
| 06 綿 花 | 07 グルコース | 08 フルクトース |
| 09 ガラクトース | 10 セロビオース | 11 マンノース |
| 12 アミラーゼ | 13 ペプシン | 14 豚リパーゼ |
| 15 マルターゼ | 16 インベルターゼ | 17 ラクターゼ |
| 18 カタラーゼ | 19 電 離 | 20 脱水縮合 |
| 21 共重合 | 22 転 化 | 23 けん化 |
| 24 転 写 | 25 水 和 | |

解答群Ⅱ【(キ)の解答群】

- 0 2分子のグルコース
- 1 グルコースとフルクトース
- 2 グルコースとガラクトース
- 3 フルクトースとガラクトース
- 4 2分子のフルクトース
- 5 2分子のガラクトース

(2) 糖類の水溶液にフェーリング液を加え穏やかに加温すると、還元性をもつものでは (ク) の沈殿が生じる。また、ラクトース、スクロースおよびマルトースの各水溶液にフェーリング液を加え加温すると (ケ) 。

解答群Ⅲ【(ク)の解答群】

- | | | |
|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 0 Cu_2O | 1 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ | 2 CuSO_4 |
| 3 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ | 4 Ag | 5 Ag_2CrO_4 |
| 6 Ag_2O | 7 AgNO_3 | 8 AgCl |
| 9 I_2 | | |

解答群Ⅳ【(ケ)の解答群】

- 0 ラクトース、スクロース、マルトースのすべてで沈殿を生じる
- 1 ラクトース、スクロース、マルトースのすべてで沈殿は生じない
- 2 ラクトースとスクロースだけで沈殿を生じる
- 3 ラクトースとマルトースだけで沈殿を生じる
- 4 スクロースとマルトースだけで沈殿を生じる
- 5 ラクトースだけで沈殿を生じる
- 6 スクロースだけで沈殿を生じる
- 7 マルトースだけで沈殿を生じる

- (3) ある量のマルトースを水に溶解し、酸を加えて十分に加熱し、冷却後に炭酸ナトリウム Na_2CO_3 の粉末を加えて中和した。さらに、この溶液に十分量のフェーリング液を加えて加熱したところ、42.9 g の沈殿を得た。最初のマルトースの質量を求めると

14	15
----	----

 .

16

 g となる。ただし、単糖類 1 モルが
- ↑
小数点

フェーリング液と反応すると 1 モルの沈殿が生じるものとする。