

K 4 化 学

この冊子は、化学の問題で 1 ページより 21 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のだけが採点されます。
- (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、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。

(下書き用紙)

(下書き用紙)

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, I 127

- 1 次の(1)～(5)の文章中の空欄 (ア) ～ (タ) に最も適当なものを指定された解答群の中から選び、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。必要なら、同一番号を繰り返し用いてよい。また、空欄 ① ～ ⑰ にあてはまる数字または+、-の符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。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、 $\log_{10} 2 = 0.30$, $\log_{10} 5 = 0.70$, $10^{0.2} = 1.6$, $10^{0.8} = 6.3$ の数値を使いなさい。(25点)

- (1) アンモニア NH_3 の水素原子を炭化水素基で置き換えた化合物をアミンといい、とくに炭化水素基がベンゼン環のものは (ア) アミンに分類される。最も簡単な (ア) アミンであるアニリン $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ は、特有の臭気をもつ無色の液体である。アニリンは水には溶けにくい、アルコールなどの有機溶媒にはよく溶ける。アニリンにさらし粉水溶液を加えると (イ) に呈色する。また、硫酸酸性の (ウ) 水溶液をアニリンに加えて加熱し、十分に反応させると黒色染料であるアニリンブラックが得られる。アニリンに加えて、フェノール、安息香酸、トルエン、ニトロベンゼンを含むジエチルエーテル(以下エーテル)溶液からアニリンを分離するには、(エ) を加えて振とうし、エーテル層と水層を分離したのち、(オ) を含む (カ) 層に油滴が生じるまで十分な (キ) 水溶液を加えて、生じた油滴をエーテルで抽出する。

解答群 I 【(ア)～(キ)の解答群】

- | | | |
|-------------|-------------|--------------|
| 00 脂肪族 | 01 芳香族 | 02 青 色 |
| 03 青緑色 | 04 黄 色 | 05 赤橙色 |
| 06 赤紫色 | 07 さらし粉 | 08 ニクロム酸カリウム |
| 09 亜硝酸ナトリウム | 10 安息香酸 | 11 希塩酸 |
| 12 無水酢酸 | 13 水酸化ナトリウム | 14 炭酸水素ナトリウム |
| 15 フェノール | 16 エーテル | 17 ヘキサン |
| 18 ニトロベンゼン | 19 水 | 20 アニリン塩酸塩 |
| 21 アニリン硫酸塩 | 22 アニリン酢酸塩 | 23 アセトアニリド |

(2) 電解質を水に溶かすと電離してイオンを生じ、電離していない元の化合物と平衡状態になる。このような電離による平衡を電離平衡という。純粋な水もわずかながら電離して(式1)のような電離平衡になっている。



電離のときの平衡定数を電離定数といい、(ク) が変化しなければ一定である。水の電離定数を $K[\text{mol/L}]$ とすると(式2)が得られる。

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (\text{式2})$$

ここで、水の密度を 1 g/cm^3 とすると、電離前の水のモル濃度 $[\text{H}_2\text{O}]$ は約 ① ② . ③ mol/L であり、 $[\text{H}^+]$ や $[\text{OH}^-]$ と比べて非常に大きいためほとんど一定とみなしてよい。したがって、(式2)は(式3)のように書くことができる。

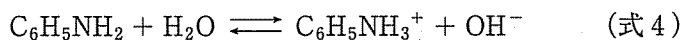
$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K[\text{H}_2\text{O}] = K_w \quad (\text{式3})$$

このとき、 $K_w[(\text{mol/L})^2]$ を (ク) といい、(ク) が変わらなければ常に一定の値を示す。例えば、 25°C では ④ . ⑤ $\times 10^{\text{⑥ ⑦ ⑧}}$ $(\text{mol/L})^2$ となる。水が電離する反応は (コ) 反応である。したがって、温度が上昇すると、(サ) により平衡が移動する。このため、 40°C の純水の pH は (シ) 。

解答群Ⅱ【(ク)～(シ)の解答群】

- | | | |
|------------|------------|--------------|
| 00 温 度 | 01 濃 度 | 02 pH |
| 03 水のイオン積 | 04 溶解度積 | 05 発 熱 |
| 06 吸 熱 | 07 質量保存の法則 | 08 ルシャトリエの原理 |
| 09 ヘンリーの法則 | 10 7である | 11 7よりも大きい |
| 12 7よりも小さい | | |

- (3) 水酸化ナトリウムなどの強塩基は、水溶液中ではほぼ完全に電離している。一方、アンモニアやアニリンなどの弱塩基は水溶液中で電離平衡の状態にある。アニリンが水に溶けると、(式4)のような電離平衡が成り立つ。



このときの平衡定数を K' とすると、化学平衡の法則から(式5)が得られる。

$$K' = \boxed{\text{(ス)}} \quad (\text{式5})$$

ここで、希薄水溶液では水の濃度 $[\text{H}_2\text{O}]$ は一定と考えてよいので、アニリンの電離定数 K_b は(式6)のように表すことができる。

$$K_b = \boxed{\text{(セ)}} \quad (\text{式6})$$

解答群Ⅲ【(ス)および(セ)の解答群】

$$0 \quad \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}$$

$$1 \quad \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2][\text{OH}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$2 \quad \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$3 \quad \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2][\text{OH}^-]}$$

$$4 \quad \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}$$

$$5 \quad \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2][\text{OH}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]}$$

$$6 \quad \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]}$$

$$7 \quad \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2][\text{OH}^-]}$$

- (4) アニリンを水に溶解し、0.10 mol/L のアニリン水溶液を 10 mL 調製した。
 この溶液の pH を測定すると 8.8 であった。このときのアニリンの電離定数 K_b は 9 . 10 $\times 10^{\text{11 12 13}}$ mol/L である。この値はアンモニアの電離定数 1.7×10^{-5} mol/L と比べると (ノ) , このことからアニリンは (タ) 塩基であることがわかる。

解答群Ⅳ【(ノ)および(タ)の解答群】

- 0 小さく 1 大きく 2 アンモニアよりも強い
 3 アンモニアよりも弱い

- (5) 0.10 mol/L アニリン水溶液 10 mL を 0.10 mol/L 希塩酸で滴定した。希塩酸を 14 15 mL 加えたとき中和点に到達し、そのときの pH は約 16 17 である。

(下書き用紙)

- 2 以下に示す(1)～(3)の文章を読み、その中に含まれる問いに答えなさい。この際、空欄 ～ には、これにあてはまる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。このとき、同じものを何回用いてもよい。ファラデー定数は 9.65×10^4 C/mol とする。 (25 点)

- (1) 酸化還元反応に伴い放出される化学エネルギーを電気エネルギーに変換するための装置を化学電池という。イオン化傾向の異なる 2 種の金属を電極として互いに接触しない様にして電解質水溶液に浸し、化学電池を作製したとき、2 種の金属のうちイオン化傾向の大きな金属は電解質水溶液中に として溶け出しやすく、電極として用いると 極となる。一般に電流が 0 (ゼロ)における正極と負極との間の電位差を電池の起電力といい、両極板に用いる金属のイオン化傾向の差が大きいほど起電力は なる。

現在、多くの種類の電池が使われているが、放電し続けると起電力が低下し、充電することができない電池を一次電池という。一次電池の例としては、電解液に塩化亜鉛を主体とし、これに塩化アンモニウムを加えた水溶液を用いる などがある。一方、放電により起電力が低下しても外部から放電時と逆向きの電流を流すことにより充電が可能な電池を二次電池という。二次電池の例としては電解液に希硫酸を用いる がある。

～ の解答群

- | | | | |
|----------------|---------|-----------------|------|
| 00 大きく | 01 小さく | 02 正 | 03 負 |
| 04 陽イオン | 05 陰イオン | 06 マンガン乾電池 | |
| 07 ニッケル・水素電池 | | 08 鉛蓄電池 | |
| 09 リチウム電池 | | 10 空気電池 | |
| 11 リチウムイオン電池 | | 12 ニッケル・カドミウム電池 | |
| 13 アルカリマンガン乾電池 | | | |

- (2) 「ダニエル電池」は図1のような構造をしている。A槽には硫酸亜鉛水溶液に亜鉛板が、B槽には硫酸銅(Ⅱ)水溶液に銅板が浸漬されている。A槽とB槽の間は、両液が混合しない様に素焼き板でできた隔壁で仕切られている。

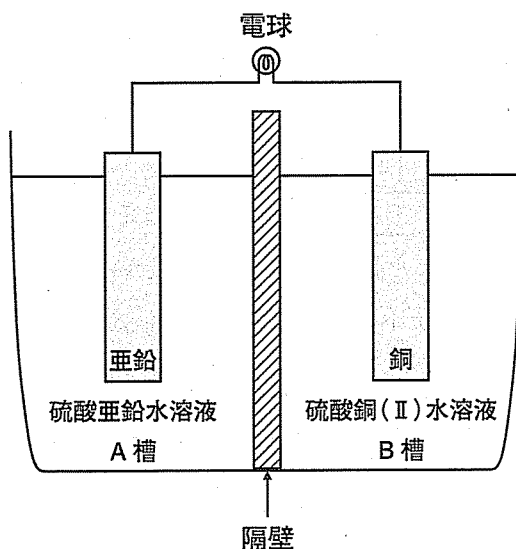


図1 ダニエル電池の概略図

「ダニエル電池」では負極活物質は (カ) であり、正極活物質は (キ) である。放電すると隔壁を介して陰イオンは (ク) 側へ移動する。隔壁を取り去ると起電力は小さくなるが、これは亜鉛板表面で (ケ) の反応が起こるためである。

図1の「ダニエル電池」の放電時間を長くするためには (コ) を高くする。

(カ) ～ (ク) および (コ) の解答群

- | | | | | |
|-------|--------------------|----------------|--------------------|-------|
| 0 Zn | 1 Zn^{2+} | 2 Cu | 3 Cu^{2+} | 4 正 極 |
| 5 負 極 | 6 硫酸亜鉛水溶液の濃度 | 7 硫酸銅(Ⅱ)水溶液の濃度 | | |

(ケ) の解答群

- | | |
|---|---|
| 0 $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ | 1 $\text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{ZnCl}_2$ |
| 2 $\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2$ | 3 $\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{ZnSO}_4$ |
| 4 $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ | |

(3) イオン交換膜で中央部分を A 槽および B 槽に隔てた電解槽を作製した。この電解槽の A 槽に塩化ナトリウムの飽和水溶液を、B 槽には水を入れた。次いで、A 槽には陽極として炭素を挿入し、B 槽には陰極として鉄を挿入して電気分解を行なった。このとき、陽極では (サ) が (シ) されて (ス) が発生し、陰極では (セ) が (ソ) されて (タ) が発生した。この電気分解で、B 槽中では (チ) が生成した。イオン交換膜には陽極側から陰極側へ (ツ) のみ流入させるため、(テ) を用いた。また、この実験で得られた (チ) は固体状態で空気中の水分を吸収する (ト) 性を示すため、乾燥した状態で保存する必要がある。

この方法で塩化ナトリウムの飽和水溶液を x A の電流で電気分解したところ、 y mol/L の濃度で (チ) を含む水溶液が z mL 得られた。このとき、電流を流した時間は (ナ) 秒であり、両極から発生した気体の体積の合計は、標準状態で (ニ) mL である。ただし、発生した気体はいずれも水に溶解しないものとする。

(サ) ～ (ト) の解答群

- | | | | |
|------------|------------|------------|------------|
| 00 酸化 | 01 還元 | 02 イオン化 | 03 H_2O |
| 04 H^+ | 05 OH^- | 06 NaCl | 07 Na^+ |
| 08 H_2 | 09 Cl^- | 10 NaOH | 11 ClO^- |
| 12 Cl_2 | 13 陽イオン交換膜 | | |
| 14 陰イオン交換膜 | | 15 ポリスチレン膜 | |
| 16 風解 | 17 分解 | 18 潮解 | |

(ナ) および (ニ) の解答群

- | | | | |
|----------------|---------------|----------------|----------------|
| 00 $96.5 yz/x$ | 01 $965 yz/x$ | 02 $1930 yz/x$ | 03 $19.3 yz/x$ |
| 04 $96.5 yz$ | 05 $1930 yz$ | 06 $22.4 yz$ | 07 $44.8 yz$ |
| 08 $224 yz$ | 09 $448 yz$ | 10 $22.4 yz/x$ | |

(下書き用紙)

- 3 有機化合物の構造と反応に関する(1)～(5)の記述について、空欄 ～ にあてはまる最も適当な語句を指定された解答群の中から選び、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 ～ には、あてはまる最も適当な部分構造式を指定された解答群の中から選び、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。空欄 ～ 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。ただし、必要のない桁には0をマークしなさい。

(25 点)

- (1) 炭化水素である化合物 A 100 mg を完全に燃焼させると、100 mg の水が生成した。この結果から、化合物 A の組成式 $C^{(1)} H^{(2)(3)}$ が求められる。また、化合物 A に水素を付加させた化合物 116 mg を完全に燃焼させると、180 mg の水が得られた。このことから、化合物 A の炭素数は であることがわかる。一方、化合物 A に対して、硫酸水銀(Ⅱ)を触媒として を反応させると、ヨードホルム反応陽性の化合物が得られた。また、ある触媒を用いて化合物 A の1分子に対して1分子の水素を付加させると、立体異性体をもたない化合物が得られた。したがって、化合物 A は解答群Ⅰの に解答群Ⅱの と解答群Ⅲの が結合した構造を有する。

の解答群

- | | | |
|--------|----------|------|
| 0 塩化水素 | 1 シアン化水素 | 2 臭素 |
| 3 水素 | 4 水 | |

- (2) 分子式 $C_4H_{10}O$ の化合物には、立体異性体を数に入れて 個の異性体がある。このうち、硫酸酸性の過マンガン酸カリウムで処理すると、カルボン酸が生成するものが 個、硫酸酸性の過マンガン酸カリウムで処理しても変化しないものが 個ある。分子式 $C_4H_{10}O$ の化合物のうち、不斉炭素原子をもつ化合物 B は、解答群Ⅰの に解答群Ⅱの と解答群Ⅲの が結合した構造を有する。

- (3) 分子式 C_4H_8O の化合物 C は、白金触媒の存在下で水素と反応せず、金属ナトリウムとも反応しなかった。また、ヨードホルム反応陰性で、硫酸酸性の過マンガン酸カリウムと反応しなかった。このことから、化合物 C は (イ) 構造をもつ (ウ) であることがわかる。

(イ) の解答群

- 0 枝分かれ 1 環状 2 対称 3 平面 4 直線

(ウ) の解答群

- 0 第一級アルコール 1 第二級アルコール 2 第三級アルコール
3 アルデヒド 4 エーテル 5 ケトン

- (4) 不斉炭素原子をもつ分子式 $C_5H_{10}O$ の化合物 D を、二クロム酸カリウムの硫酸酸性溶液で処理すると、不斉炭素原子をもたない化合物 E が得られた。このことから、化合物 D は (エ) であることが、化合物 E は (オ) であることがわかる。一方、化合物 D に対して、白金触媒の存在下、水素を反応させると不斉炭素原子をもたない化合物が得られた。化合物 D は解答群 I の (g) に解答群 II の (h) と解答群 III の (i) が結合した構造を有する。

(エ) および (オ) の解答群

- 0 第一級アルコール 1 第二級アルコール 2 第三級アルコール
3 アルデヒド 4 エーテル 5 ケトン

- (5) 化合物 F は環状構造も不斉炭素原子ももたない分子式 $C_5H_{10}O$ の第一級アルコールであり、白金触媒の存在下、水素と反応すると不斉炭素原子をもつ化合物 G が生成する。化合物 G の構造式は解答群 I の (j) に解答群 II の (k) と解答群 III の (l) が結合したものである。このような化合物 F の構造は、立体異性体を含めて ⑨ 個存在する。

解答群 I

- | | | |
|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|
| 0 $-\text{CH}_2-$ | 1 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ | 2 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ |
| 3 $-\text{CH}(\text{OH})-$ | 4 $-\text{CO}-$ | 5 $-\text{CH}=\text{CH}-$ |
| 6 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-$ | 7 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-$ | 8 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ |

解答群 II

- | | | |
|--|------------------------------|--|
| 0 CH_3- | 1 CH_3CH_2- | 2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ |
| 3 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ | 4 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ | 5 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ |
| 6 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ | | |

解答群 III

- | | | |
|--------------------------------------|--|------------------------------|
| 0 $-\text{CH}_3$ | 1 $-\text{CH}_2\text{OH}$ | 2 $-\text{CHO}$ |
| 3 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ | 4 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ | 5 $-\text{C}\equiv\text{CH}$ |
| 6 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ | 7 $-\text{CH}_2\text{CHO}$ | |

(下書き用紙)

4

生物の生体膜を構成する2種類の糖脂質についてⅠおよびⅡの文章を読み、(1)～(8)の問いに答えなさい。この際、空欄 ① ～ ⑳ には、これ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。ただし、必要な場合は数値を四捨五入し、指示された桁まで答えなさい。必要のない桁には0をマークしなさい。また、(1)、(2)、(4)にはこれにあてはまる最も適当なものを解答群から選び、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。(25点)

Ⅰ. セレブロシドは、動植物や菌類の細胞膜を構成する糖脂質の1種であり、図1に示したスフィンゴシンのアミノ基に直鎖状の脂肪酸がアミド結合するとともに、末端に存在するヒドロキシ基に、グルコースまたはガラクトースがグリコシド結合したものである。

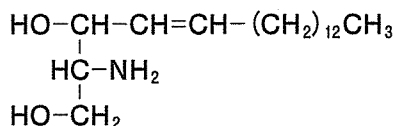
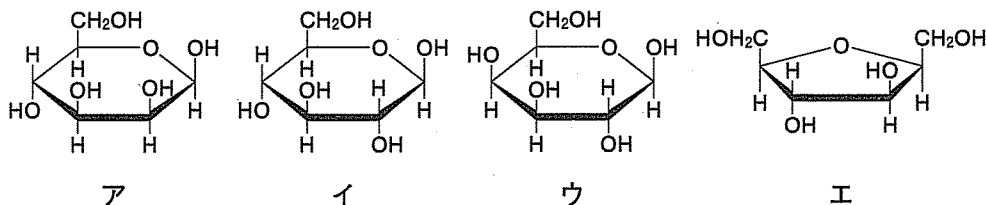


図1

(1) 以下に示したア～エの構造式の中で、グルコースとガラクトースの正しい組み合わせはどれか。番号を解答群から1つ選びなさい。



(1)の解答群

0 ア, イ

1 ア, ウ

2 ア, エ

3 イ, ウ

4 イ, エ

5 ウ, エ

- (2) グルコースとガラクトースの両方を含む糖はどれか。番号を解答群から1つ選びなさい。

(2)の解答群

- | | | |
|---------|---------|---------|
| 0 アミロース | 1 スクロース | 2 セルロース |
| 3 マルトース | 4 ラクトース | |

分子量 699 で飽和脂肪酸を含むセレブロシド(化合物 A)がある。この化合物のグリコシド結合およびアミド結合をそれぞれ加水分解したところ、スフィンゴシン(化合物 B)、脂肪酸(化合物 C)およびグルコース(化合物 D)がそれぞれ得られた。以下の問いに答えなさい。

- (3) 化合物 C の分子式は C

①	②
---	---

 H

③	④
---	---

 COOH である。

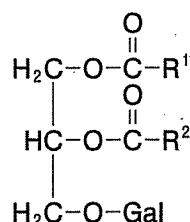
- (4) 以下の a ~ d の特徴にあてはまる化合物 B ~ D の組み合わせはどれか。番号を解答群から1つ選びなさい。

- a. チマーゼによってエタノールと二酸化炭素に分解される
- b. 不斉炭素原子をもつ
- c. ヨードホルム反応に陽性である
- d. 水酸化ナトリウム水溶液を加えるとミセルを形成することがある

(4)の解答群

- | | | | |
|--------|--------|-----------|--------|
| 0 B | 1 C | 2 D | 3 B, C |
| 4 B, D | 5 C, D | 6 B, C, D | 7 該当無し |

II. 図2のような一般式で示されるグリセロ糖脂質は、主に高等植物の葉緑体や一部の細菌の細胞膜を構成する成分の1つである。その構造は、グリセリンの片方の端のヒドロキシ基とガラクトースがグリコシド結合し、残り2箇所のヒドロキシ基に脂肪酸がエステル結合している。



R^1 , R^2 は炭化水素基, Gal はガラクトースを示す

図2

グリセロ糖脂質(化合物E) 5.07 g があり、これを完全にけん化するのに水酸化ナトリウム 0.520 g を必要とした。また、化合物E 7.80 g にヨウ素を作用させる付加反応を行ったところ、7.62 g のヨウ素が消費された。以下の問いに答えなさい。ただし、水酸化ナトリウムはけん化だけに費やされたものとする。また、反応に用いたヨウ素はすべて消費されたものとする。

(5) 化合物Eの分子量は 5 6 7 である。

(6) 化合物Eの1分子中には 8 9 個の炭素-炭素二重結合を含んでいる。

(7) 化合物Eのけん化で得られた脂肪酸のナトリウム塩に過剰量の塩酸を作用させたところ、飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸が1種類ずつ得られた。得られた2種類の脂肪酸の分子量の差は、考えられる組み合わせの中で最も小さかった。

よって、飽和脂肪酸の分子式は C 10 11 H 12 13 O 14 15 であ

り、不飽和脂肪酸の分子式は C 16 17 H 18 19 O 20 21 である。

- (8) 図2の糖脂質を加水分解して得たガラクトースに、もう1分子のガラクトースがグリコシド結合してできる二糖のうち、還元性を示さないものは

②②	②③
----	----

 種ある。

