

2018 年度 入学 試験 問題

化 学

(試験時間 13:15~14:45 90分)

1. この問題冊子が、出願時に選択した科目のものであることを確認のうえ、解答してください。
2. 解答用紙には、記述解答用紙とマーク解答用紙の2種類がありますので注意してください。
3. 解答は、必ず解答欄に記入およびマークしてください。解答欄以外への記入およびマークは無効となりますので注意してください。
4. 解答は、HBの鉛筆またはシャープペンシルを使用し、訂正する場合は、プラスチック製の消しゴムを使用してください。特に、マーク解答用紙には鉛筆のあとや消しくずを残さないでください。
5. 解答用紙を折り曲げたり、汚したりしないでください。また、マーク解答用紙を記述解答用紙の下敷きを使用しないでください。
6. 解答用紙には、必ず受験番号と氏名を記入およびマークしてください。
7. マーク解答用紙への受験番号の記入およびマークは、コンピュータ処理上非常に重要なので、誤記のないよう特に注意してください。

問題Ⅰの解答は、マーク解答用紙の指定された欄にマークしなさい。問題Ⅱ、Ⅲ、Ⅳの解答は、記述解答用紙の解答欄に書きなさい。必要な場合は、次の値を用いなさい。

原子量：H = 1.0, O = 16.0, Na = 23.0, Cl = 35.5

Ⅰ 以下の問い(1)~(8)の解答は、それぞれの解答群のどれに該当するか。番号を選んでマークしなさい。(40点)

(1) ある気体分子 X を容器内で圧縮すると、一部が



の反応を起こして分子量が 2 倍の別の気体 X_2 をつくり、分子の数が減少することが分かっている。いま、容積を変えることのできる耐圧容器に 1.00 mol の気体 X を導入した。1.00 mol の気体 X は温度 T 、圧力 P の下では体積が V となる。一定の温度 (T) を保ちながら、外から容器に圧力をかけて容積を $(1/5)V$ まで小さくしたとき、上記の反応が起こり、内部の気体の全圧は $(9/2)P$ になった。このとき、容器内には何 mol の X_2 が生じているか。該当するものを解答群から 1 つ選びなさい。気体はすべて理想気体だと考えてよい。

[解答群]

- ① 0.020 mol ② 0.050 mol ③ 0.10 mol ④ 0.13 mol
⑤ 0.20 mol ⑥ 0.25 mol ⑦ 0.33 mol ⑧ 0.50 mol

(2) 下記のⅠ群の気体を発生させる方法をⅡ群から、その気体を捕集する方法をⅢ群から選ぶものとする。正しい組み合わせはどれか。以下の解答群から1つ選びなさい。

【Ⅰ群】

- (ア) H_2 (イ) SO_2
(ウ) NO_2 (エ) NO

【Ⅱ群】

- (a) 銅に希硝酸を加える。 (b) 銅に濃硝酸を加える。
(c) 銅に濃硫酸を加えて熱する。 (d) 亜鉛に希硫酸を加える。

【Ⅲ群】

- (A) 水上置換法 (B) 下方置換法 (C) 上方置換法

[解答群]

- ① (ア)-(c)-(C) ② (ア)-(d)-(B)
③ (イ)-(d)-(B) ④ (イ)-(c)-(A)
⑤ (ウ)-(a)-(B) ⑥ (ウ)-(b)-(A)
⑦ (エ)-(a)-(A) ⑧ (エ)-(b)-(C)

- (3) $\frac{1}{2} \text{H}_2$ (気) + $\frac{1}{2} \text{X}_2$ (気) \rightarrow HX (気) という反応によって生成する HX (気) 分子の生成熱は, a [kJ/mol] で表されるものとする。そのときの H-X の結合エネルギーを求める式として正しいものを, 以下の解答群から 1 つ選びなさい。なお, H-H 及び X-X の結合エネルギーは, それぞれ b [kJ/mol], c [kJ/mol] で表されるものとする。

[解答群]

- ① $a + b + c$ ② $a - b - c$ ③ $-a + b + c$
- ④ $-a - b - c$ ⑤ $a + \frac{1}{2}b + \frac{1}{2}c$ ⑥ $a - \frac{1}{2}b - \frac{1}{2}c$
- ⑦ $-a + \frac{1}{2}b + \frac{1}{2}c$ ⑧ $-a - \frac{1}{2}b - \frac{1}{2}c$

(4) 以下の性質をすべて示す金属を解答群から1つ選びなさい。

- (a) 希塩酸に溶解して気体を発生する。
- (b) 上記(a)で得られた溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えて塩基性になると、沈殿が生成する。さらに過剰の水酸化ナトリウム水溶液を加えると、その沈殿は再び溶解する。
- (c) 上記(a)で得られた溶液にアンモニア水を加えて塩基性になると、沈殿が生成する。さらに過剰のアンモニア水を加えても、その沈殿は溶解しない。

[解答群]

- | | | | |
|------|------|------|------|
| ① Na | ② Mg | ③ Al | ④ Fe |
| ⑤ Ni | ⑥ Cu | ⑦ Zn | ⑧ Ag |

- (5) ベンゼン分子の水素原子のうち2個を塩素原子で置き換えるとき、その位置によりいくつかの異性体が区別できる。置換基の位置および塩素の同位体 (^{35}Cl : $^{37}\text{Cl} = 3 : 1$) を区別するとすれば、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ 分子については全部で何種類の分子があることになるか。以下の解答群から正しいものを1つ選びなさい。

[解答群]

- ① 4種類 ② 5種類 ③ 6種類 ④ 8種類
⑤ 9種類 ⑥ 10種類 ⑦ 12種類 ⑧ 15種類

- (6) 温度 25℃で、酢酸ナトリウム 0.075 mol と酢酸 0.15 mol を純水に溶かし 1.0 L の水溶液を作った。この水溶液中の水素イオン濃度 $[H^+]$ mol/L はいくらか。最も近いものを、以下の解答群から 1 つ選びなさい。ただし、この溶液中では酢酸の電離で生じる酢酸イオンの濃度は無視できるものと考えてよく、また 25℃における酢酸の電離平衡定数 K_a は 1.5×10^{-5} mol/L とする。

[解答群]

- ① 1.0×10^{-2} ② 2.0×10^{-2} ③ 3.0×10^{-3} ④ 4.0×10^{-3}
⑤ 1.0×10^{-4} ⑥ 2.0×10^{-4} ⑦ 3.0×10^{-5} ⑧ 4.0×10^{-5}

(7) 糖類に関する次の記述(a)~(c)の正誤について、正しい組み合わせはどれか。該当するものを解答群から1つ選びなさい。

- (a) アミロペクチンは α -グルコースが直鎖状に連結された分子で、水には溶けにくい。
- (b) アミロペクチンとアミロースは、いずれもアミラーゼにより加水分解される。
- (c) 一般に、単糖類は還元性を示すが、二糖類は還元性を示さない。

[解答群]

	(a)	(b)	(c)
①	正	正	正
②	正	正	誤
③	正	誤	正
④	正	誤	誤
⑤	誤	正	正
⑥	誤	正	誤
⑦	誤	誤	正
⑧	誤	誤	誤

(8) フェノール，酢酸，ベンゼンスルホン酸，アセトンの4種の化合物と，それらが示す反応性(a)～(c)について，正しい組み合わせを解答群から1つ選びなさい。

- (a) 炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると，二酸化炭素を発生する。
- (b) 塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えると，青～赤紫色を示す。
- (c) ヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて温めると，黄色の沈殿を生じる。

[解答群]

	(a)	(b)	(c)
①	フェノール	酢酸	アセトン
②	フェノール	ベンゼンスルホン酸	酢酸
③	酢酸	フェノール	ベンゼンスルホン酸
④	酢酸	アセトン	フェノール
⑤	酢酸	ベンゼンスルホン酸	アセトン
⑥	ベンゼンスルホン酸	フェノール	アセトン
⑦	ベンゼンスルホン酸	アセトン	酢酸
⑧	ベンゼンスルホン酸	酢酸	フェノール

II 次の文章を読み、以下の問いに答えなさい。(20点)

溶液の濃度の表し方にはいろいろある。例えば、温度 20℃ の水 100 g には食塩が最大で 37.7 g 溶けることが知られているが、この飽和水溶液の濃度を質量パーセント濃度として求めると % となる。単に決まった濃度の水溶液を作るだけならこれで十分であり、分子量の知識も必要ない。しかし、作った水溶液を用いて中和実験、沈殿生成実験などを行うときにはモル濃度 (単位 mol/L) を用いるのが一般的である。モル濃度を使えば試薬溶液をさまざまな濃度に薄める操作もガラス器具を用いて容易に行うことができる。難点は温度により溶液が膨脹・収縮するため、濃度の値が変化してしまうことである。

そこで、凝固点効果や沸点上昇など、温度変化を含む現象を扱うときには質量モル濃度 (単位 mol/kg) が用いられる。上記の下線部(ア)で示した食塩水溶液の濃度を質量モル濃度として求めると mol/kg になる。この溶液の密度を別に測ると 1.20 g/cm^3 となるが、この値を用いればモル濃度も計算できて、その値は mol/L となる。

濃度をモル分率で表した方が理解しやすい現象もある。上記の飽和食塩水の場合、食塩はすべて ナトリウムイオンと塩化物イオンに電離しており、水分子と合せて全部で 3 種類の粒子が互いに衝突を繰り返しながらもそれぞれ自由に溶液中を動き回っていると考えられる。3 種類の粒子の物質量の総和に対する水分子の物質量の割合である水のモル分率は となる。当然、純水の場合 (モル分率 1.0) に比べて小さくなる。すると溶液中での分子の衝突により勢いよく溶液の外にはじき出される水分子の数も減少するから、食塩水の示す飽和水蒸気圧も小さくなる。この水蒸気圧の減少は水のモル分率を用いて見積もることができる。

モル分率から溶液を構成する各成分の粒子数の比を容易に求めることができる。これを用いて溶液の構造を大づかみに考えてみよう。上では水溶液中で 3 種類の粒子が「自由に動き回る」と記述したが、実際は水分子はイオンの周囲を取り囲むように配置していると考えられる。上記の飽和食塩水の場合に、図 1 のように 1 個のナトリウムイオンの周りを m 個の水分子が、また、1 個の塩化物イオンの周りを n 個の水分子が囲んで、イオンどうしを引き離しているという簡単なモデルを考えてみる。水分

子がすべてどちらかのイオンを取り囲むのに使われていると仮定して、各成分のモル分率から粒子数の比を求めると、 $m + n$ の値は と見積もることができる。 m と n の内訳は分からないが、飽和水溶液の構造をおおよそ思い描くことはできる。

問い

~ にあてはまる数値を有効数字3桁で求め、解答欄に書きなさい。

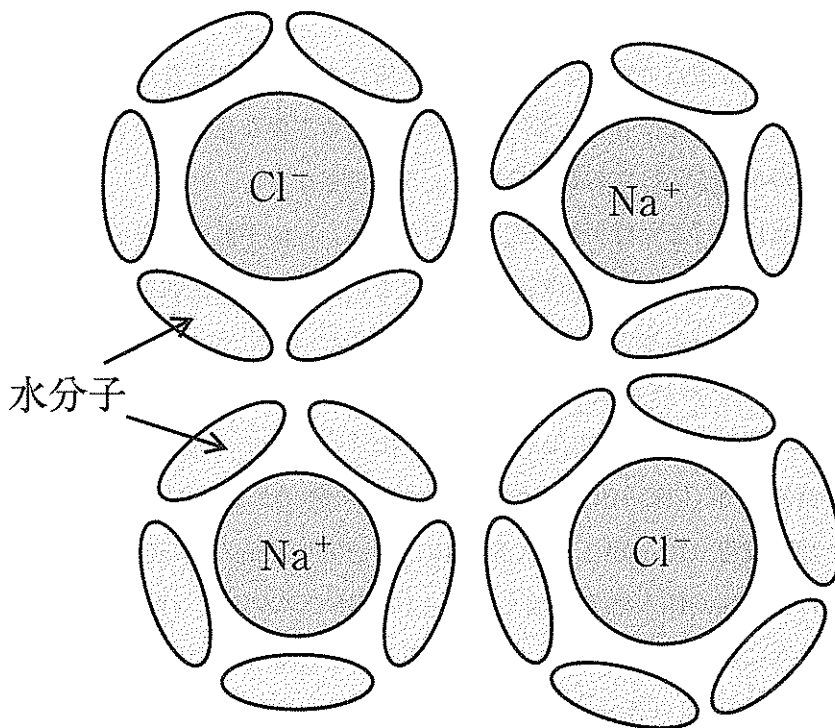


図1

Ⅲ 次の文章を読み、以下の問いに答えなさい。(20点)

側鎖 R をもつ α -アミノ酸の示性式は、 $\text{H}_2\text{N}-\text{CHR}-\text{COOH}$ と書ける。

問い

- (1) 側鎖 R が CH_3 である α -アミノ酸はアラニンである。図 1 は、アラニン塩酸塩 0.10 mol/L の水溶液 10 mL を 0.10 mol/L NaOH 水溶液で中和滴定した時の滴定曲線である。A 点におけるアラニンの示性式を電荷がどの原子にあるかが分かるように書きなさい。
- (2) C 点は等電点である。等電点では平衡にあるさまざまな形のアミノ酸混合物の電荷が全体として 0 となる。この点における主要な化学種のアラニンの示性式を電荷がどの原子にあるかが分かるように書きなさい。
- (3) B 点における電離平衡の式を書きなさい。この平衡定数を K_1 [mol/L] とする。
- (4) D 点における電離平衡の式を書きなさい。この平衡定数を K_2 [mol/L] とする。
- (5) C 点における水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ [mol/L] を K_1 と K_2 で表す式を書きなさい。
- (6) アラニンの等電点 C 点での pH を求めなさい。ただし、電離平衡定数は、 $K_1 = 1 \times 10^{-2.3}$ [mol/L], $K_2 = 1 \times 10^{-9.7}$ [mol/L] である。
- (7) 側鎖 R が $\text{C}_2\text{H}_4-\text{COOH}$ である α -アミノ酸はグルタミン酸である。グルタミン酸塩酸塩 0.10 mol/L の水溶液 10 mL を 0.10 mol/L NaOH 水溶液で中和滴定した時、NaOH 水溶液を加えていくにつれてグルタミン酸分子全体の電荷はどのように変化するか。以下の中から正しいものを番号で答えなさい。

- | | |
|--|--|
| ① $+3 \rightarrow +2 \rightarrow +1 \rightarrow 0$ | ② $+2 \rightarrow +1 \rightarrow 0 \rightarrow -1$ |
| ③ $+1 \rightarrow 0 \rightarrow -1 \rightarrow -2$ | ④ $0 \rightarrow -1 \rightarrow -2 \rightarrow -3$ |
| ⑤ $-3 \rightarrow -2 \rightarrow -1 \rightarrow 0$ | ⑥ $-2 \rightarrow -1 \rightarrow 0 \rightarrow +1$ |
| ⑦ $-1 \rightarrow 0 \rightarrow +1 \rightarrow +2$ | ⑧ $0 \rightarrow +1 \rightarrow +2 \rightarrow +3$ |

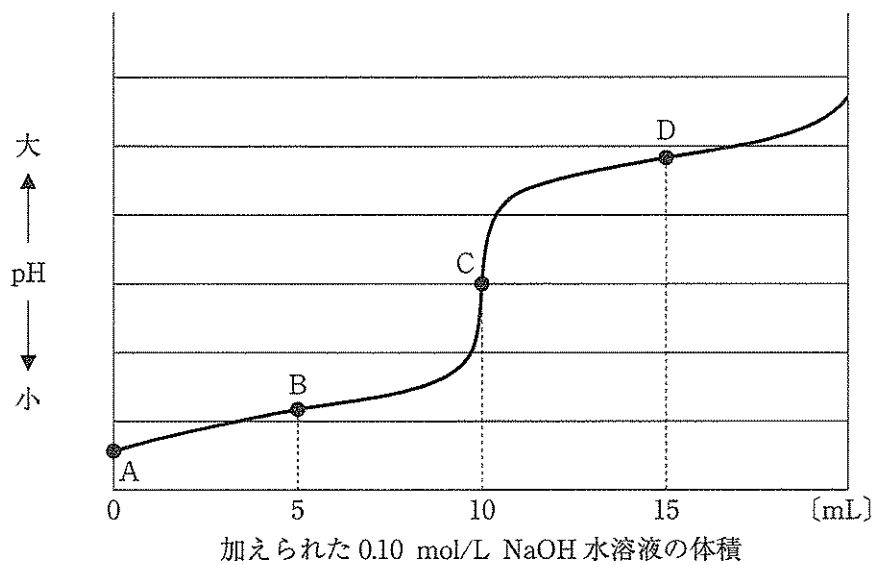


図1 アラニン塩酸塩と NaOH の滴定曲線

IV 次の文章を読み、以下の問い(1)~(7)に答えなさい。ただし、構造式は図1の例にならって書きなさい。(20点)

ベンゼン環は酸化に対して比較的安定で、酸化剤と反応させてもベンゼン環自体の酸化は起こりにくい。一方、ベンゼン環に結合した炭化水素基は、中性または塩基性で過マンガン酸カリウムを作用させると、炭素数に関係なくカルボキシ基に酸化されることが知られている。この反応を用いて、芳香族炭化水素から芳香族カルボン酸を合成できる。

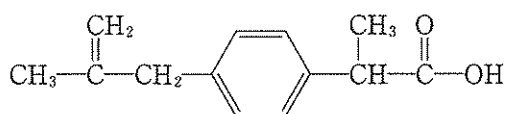


図1 構造式の例

問い

- (1) トルエンを十分な量の過マンガン酸カリウム水溶液に加えて加熱し(図2(a)), 安息香酸(融点123℃の無色結晶)を合成する実験を行ったところ、図2(b)に示すように、トルエンはすべて酸化反応により消費され、それに伴って黒褐色のマンガン化合物の沈殿が現れた。この沈殿の組成式を書きなさい。

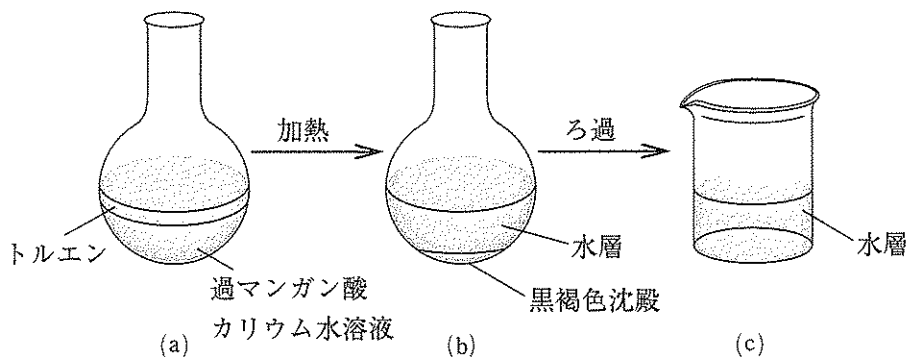


図2 トルエンと過マンガン酸カリウム水溶液の反応のようす

- (2) (1)の実験の後、黒褐色沈殿をろ過して除いたものが図2(c)である。このとき、水層のpHをpH試験紙で確認したところ、塩基性になっていた。図2(c)の状態から安息香酸を回収するには、どのような操作が適切か。あてはまる記述を解答群から選び、①～⑧の番号で答えなさい。

[解答群]

- ① そのまま蒸留する
 - ② 氷冷してからろ過する
 - ③ 十分な量の希硫酸を加えてかくはんし、蒸留する
 - ④ 十分な量の水酸化ナトリウム水溶液を加えてかくはんし、蒸留する
 - ⑤ 十分な量の二酸化炭素を吹き込んでから蒸留する
 - ⑥ 十分な量の希硫酸を加えてかくはんし、ろ過する
 - ⑦ 十分な量の水酸化ナトリウム水溶液を加えてかくはんし、ろ過する
 - ⑧ 十分な量の二酸化炭素を吹き込んでからろ過する
- (3) 安息香酸は、触媒を用いてトルエンを空気酸化しても得ることができる。トルエンを空気酸化して安息香酸にするときの反応式を書きなさい。
- (4) トルエンを(3)の場合よりもおだやかな条件で酸化すると、安息香酸とは異なる化合物Aに導くことができる。化合物Aは空気中では徐々に酸化されて安息香酸になることが知られている。化合物Aの構造式を書きなさい。
- (5) (1)と同様な方法で、分子式が C_8H_{10} の4種類の芳香族炭化水素を酸化する実験を行ったところ、側鎖の酸化が完全に進行して、はじめの炭化水素ごとに異なる4種のカルボン酸B～Eが得られた。そのうち、C、D、Eは異性体であり、Bのみが異なる分子式の化合物であった。酸化によりカルボン酸Bを与えた炭化水素の構造式を書きなさい。
- (6) (5)で得られたカルボン酸のうちCのみは、加熱すると容易に脱水反応を起こして化合物Fに変化した。カルボン酸Cおよび化合物Fの構造式を書きなさい。
- (7) カルボン酸Dに対して硫酸と硝酸の混合物を加えて反応させたところ、モノニトロ化された化合物(ニトロ基が1つ導入された化合物)は1種類のみしか生成しなかった。一方、カルボン酸Eに対して同様に反応を行ったところ、モノニトロ化された化合物には、生成量には差があったものの、複数の異性体が存在することが確認された。カルボン酸DおよびEの構造式を書きなさい。