

2015 年度 入学 試験 問題

化 学

(試験時間 13:15~14:45 90分)

1. この問題は、入学願書提出時に選択した科目の問題です。科目名を確認のうえ、解答してください。
2. 解答用紙は、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、必ず解答欄に記入してください。なお、解答欄以外に書くと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。また、折りまげたり、汚したりしないでください。記述解答用紙の下敷きにマーク解答用紙を使用することは絶対にさけてください。
5. 解答用紙には、受験番号と氏名を必ず記入してください。
6. マーク解答用紙の受験番号および受験番号のマーク記入は、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, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0, Cl = 35.5, Co = 58.9,

Ag = 107.9

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

ファラデー定数： $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$

Ⅰ 以下の問い(1)~(10)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) 次の(a)~(c)のそれぞれについて、分子内の非共有電子対の数と共有電子対の数が同じものはどれか。該当するものを、以下の解答群から1つ選びなさい。

- (a) 水
- (b) アンモニア
- (c) 二酸化炭素

[解答群]

- ① (a), (b), (c)
- ② (a), (b)
- ③ (a), (c)
- ④ (b), (c)
- ⑤ (a)
- ⑥ (b)
- ⑦ (c)
- ⑧ 該当するものはない

(2) 植物が行う光合成で水の酸化を行う活性中心の構造が、近年明らかになってきた。図1に示すように、その活性中心の部分構造は、三種の元素(a), (b), (c)から構成されるひずんだ「いす」のような形を含んでいる。元素(a)の単体は、常温で水と反応し、橙赤色の炎色反応を示す。元素(b)は最高+7までの幅広い酸化数を示し、乾電池の原料としても用いられる。元素(a)と(b)は、地殻中に最も多く存在する元素(c)により連結されている。元素(a)~(c)として正しい組み合わせはどれか。該当するものを、以下の解答群から1つ選びなさい。

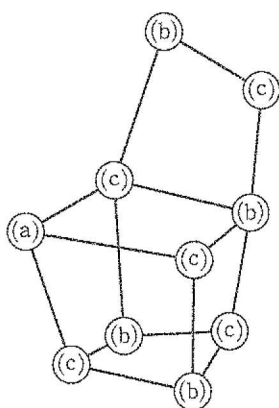


図1 光合成で水の酸化を行う活性中心の部分構造。ただし、実線は結合を示す。

[解答群]

	(a)	(b)	(c)
①	Mg	Fe	O
②	Mg	Fe	Si
③	Mg	Mn	O
④	Mg	Mn	Si
⑤	Ca	Fe	O
⑥	Ca	Fe	Si
⑦	Ca	Mn	O
⑧	Ca	Mn	Si

(3) 次の物質(a)~(d)を，融点の低いものから順に並べるとどのようになるか。正しいものを，以下の解答群から1つ選びなさい。ただし，(a) < (b)は(a)に比べて(b)のほうが融点が高いことを表す。

(a) アルミニウム (b) 二酸化ケイ素 (c) 水銀 (d) ヨウ素

[解答群]

- ① (c) < (b) < (d) < (a)
- ② (c) < (d) < (b) < (a)
- ③ (d) < (b) < (c) < (a)
- ④ (d) < (c) < (b) < (a)
- ⑤ (c) < (a) < (d) < (b)
- ⑥ (c) < (d) < (a) < (b)
- ⑦ (d) < (a) < (c) < (b)
- ⑧ (d) < (c) < (a) < (b)

- (4) イオン結晶の安定性は陽イオンと陰イオンの半径比に依存しており、陽イオン（半径 r の球とする）は、陰イオン（半径 R の球、 $R > r$ とする）の作る隙間にちょうど入り込める大きさよりも大きな半径をもつ必要があることが知られている。イオン結晶の一つである塩化セシウム型の結晶は、陽イオンを結晶の単位立方格子の中心に配置したとき、陰イオンが単位格子の8つの頂点に規則正しく配列された体心立方格子の構造をしている（図2）。この結晶構造で、互いに接する陰イオンの作る隙間にちょうど陽イオンが入り込んで、陽イオンと陰イオンが接するときの両イオンの半径の比（ r/R ）はどのように表されるか。以下の解答群から1つ選びなさい。

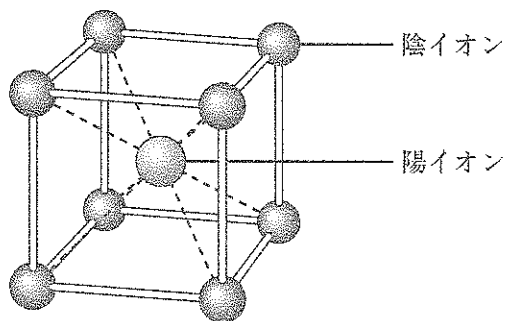


図2 塩化セシウム型構造の単位格子

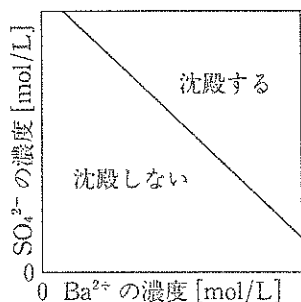
[解答群]

- | | | | |
|--------------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|
| ① $\frac{\sqrt{2}-1}{2}$ | ② $\frac{\sqrt{2}}{4}$ | ③ $\frac{\sqrt{3}-1}{2}$ | ④ $\sqrt{2}-1$ |
| ⑤ $\frac{\sqrt{3}}{4}$ | ⑥ $\frac{\sqrt{2}}{2}$ | ⑦ $\sqrt{3}-1$ | ⑧ $\frac{\sqrt{3}}{2}$ |

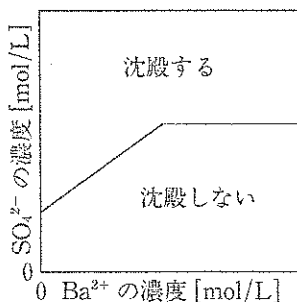
- (5) バリウムイオンを含む水溶液に硫酸イオンを含む水溶液を混合して沈殿反応を調べたときに、反応させるバリウムイオンの濃度を横軸、硫酸イオンの濃度を縦軸にとり、沈殿が生じる場合と生じない場合の境界線をグラフに描くとどのようになるか。あてはまる図を、以下の解答群から1つ選びなさい。

[解答群]

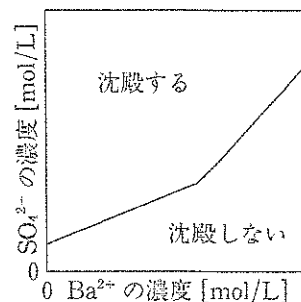
①



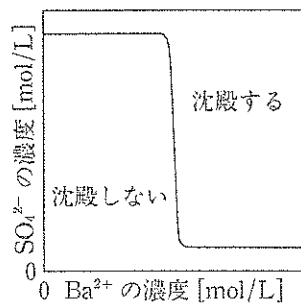
②



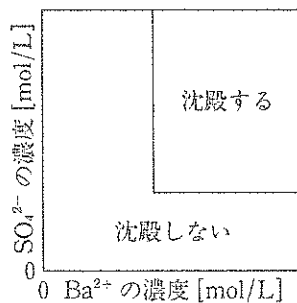
③



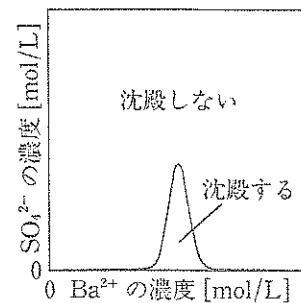
④



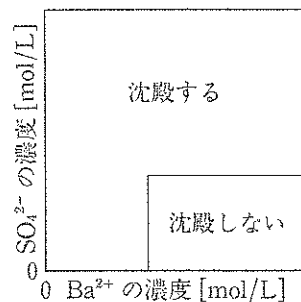
⑤



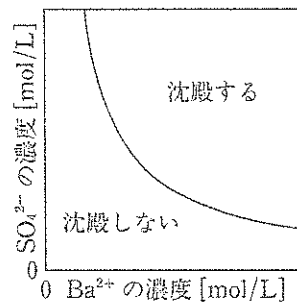
⑥



⑦



⑧



- (6) 27°Cで、 1.0×10^5 Paの酸素は、水100 mLに4.0 mg 溶ける。27°C、 4.0×10^5 Paで1.0 Lの水に空気が接しているとき、溶解している酸素を気体として取り出すと、その体積は27°C、 1.0×10^5 Paで何 mL 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、空気は窒素と酸素の物質質量比が4対1の混合気体とし、窒素の溶解は酸素の溶解に影響しないものとする。

[解答群]

- | | | | |
|-------|-------|-------|-------|
| ① 1.2 | ② 2.2 | ③ 2.5 | ④ 3.0 |
| ⑤ 12 | ⑥ 22 | ⑦ 25 | ⑧ 30 |

(7) 窒素と水素を原料にしてアンモニアを生成する反応の熱化学方程式は、次のように表わされる。



反応器に窒素と水素を物質量の比が1:3になるように入れ、アンモニア生成の反応を行った。一定の圧力のもとで反応温度が200℃および600℃の場合に、反応が平衡に達するまでの間にアンモニアの生成率がどのように時間変化したかを、図3に示す。

十分に時間がたつと、反応は平衡に達した。圧力が 1.0×10^7 Paおよび 1.0×10^8 Paで一定のとき、反応温度とアンモニアの生成率の関係を図4に示す。また、反応温度が200℃および600℃で一定のとき、圧力とアンモニアの生成率の関係を図5に示す。

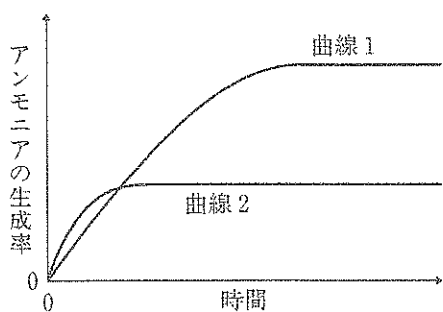


図3

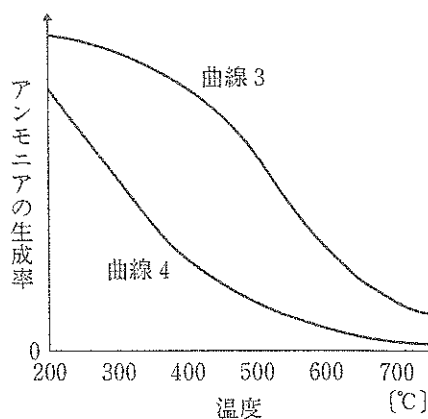


図4

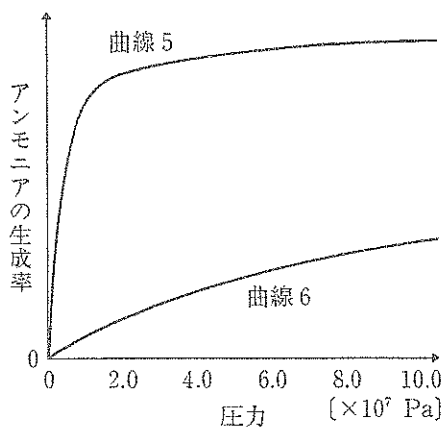


図5

これらの図に関する次の記述(a)~(c)のうち、正しいものの組み合わせはどれか。
該当するものを、以下の解答群から1つ選びなさい。

- (a) 図3において、温度が200℃におけるグラフは曲線1である。
- (b) 図4において、圧力が 1.0×10^7 Paにおけるグラフは曲線3である。
- (c) 図5において、温度が200℃におけるグラフは曲線5である。

[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) 以下の熱化学方程式に関する説明(a)~(c)について、正しいものの組合せはどれか。該当するものを、以下の解答群から一つ選びなさい。ただし、 A 、 B 、 C はそれぞれの反応の反応熱 [kJ] を表す。



- (a) $\text{O}_3 (\text{気})$ の生成熱は $\frac{1}{2}A$ [kJ/mol] である。
- (b) $\text{O}_2 (\text{気})$ の結合エネルギーは $-\frac{A+2B}{3}$ [kJ/mol] である。
- (c) $\text{NO} (\text{気}) + \text{O} (\text{気}) \rightarrow \text{NO}_2 (\text{気})$ の反応熱は $\frac{-A-2B+3C}{6}$ [kJ/mol] である。

[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

- (9) 1価カルボン酸Aと1価アルコールBからエステルCと水が生成する反応の平衡定数は、ある温度で4.4である。この温度において、AおよびBをそれぞれ1.0 molずつ混合して少量の触媒を加えて反応させ、全体が均一な溶液になって平衡に達したとき、初めに反応させたAの何%がエステルになっているか。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、反応による体積変化はないものとし、 $\sqrt{4.4} = 2.1$ として計算しなさい。

[解答群]

- | | | | |
|-------|-------|-------|-------|
| ① 21% | ② 47% | ③ 53% | ④ 68% |
| ⑤ 75% | ⑥ 81% | ⑦ 88% | ⑧ 92% |

- (10) 3本の試験管に(a)シクロヘキサン、(b)シクロヘキセン、(c)ベンゼンをとり、それぞれに硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液を少量加えてふり混ぜたとき、容易に過マンガン酸イオンの色が消えるのはどの化合物に加えた場合か。該当するものを、以下の解答群から1つ選びなさい。

[解答群]

- ① (a), (b), (c)
- ② (a), (b)
- ③ (a), (c)
- ④ (b), (c)
- ⑤ (a)
- ⑥ (b)
- ⑦ (c)
- ⑧ 該当するものはない

II 図1, 2に示すように、イオンを選択的に透過させるイオン交換膜で仕切られた装置を用いて、実験1, 2を行った。これらの実験に関する以下の問い(1)~(4)に答えなさい。数値は有効数字2桁で答えなさい。(20点)

[実験1] 図1は、陰イオンを通さないが陽イオンを通す陽イオン交換膜で仕切られた、電気分解の装置図である。この装置のA室に塩化ナトリウム飽和水溶液を、B室には濃度が 1.00×10^{-2} mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を入れ、陽極に黒鉛電極、陰極に鉄電極を用いて電気分解を行った。

[実験2] 図2は、陽イオンだけを選択的に透過させる陽イオン交換膜と陰イオンだけを選択的に透過させる陰イオン交換膜とを交互に配置して仕切られた小室が重ね合わされた、電気分解の装置図である。仕切られたA~Eの各小室に1.00 mol/Lの塩化ナトリウム水溶液を入れ、陽極に黒鉛電極、陰極に鉄電極を用いて一定時間電気分解を行った。

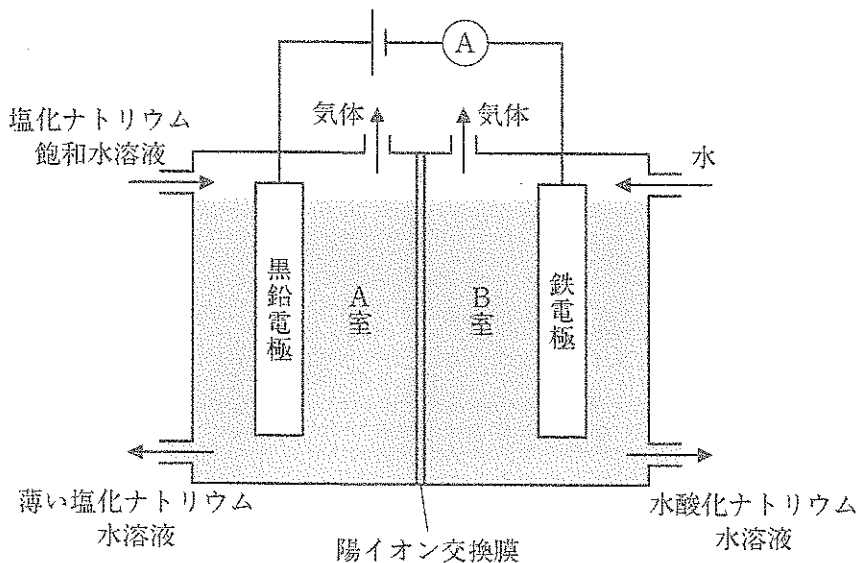


図1

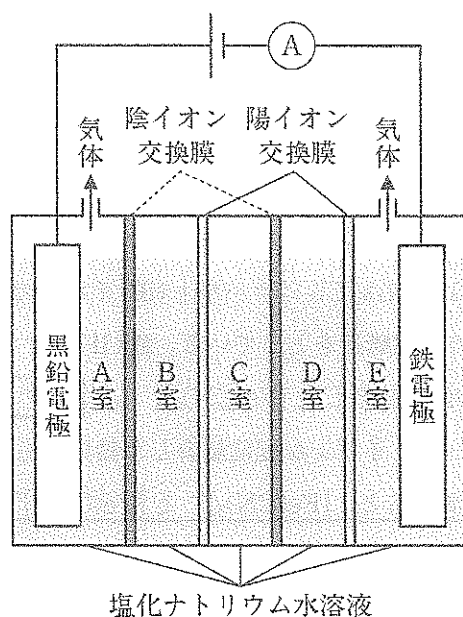


図2

問い

- (1) 図1の両極でおきている化学反応を、電子 e^- を含むイオン反応式で書きなさい。
- (2) 実験1において、ある時間2.00 Aの電流を流して電気分解したところ、 0°C 、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ で0.224 Lの気体がB室から発生した。このとき、通電した時間は何秒間であったか。数値を答えなさい。ただし、発生した気体は水溶液に溶けないものとする。
- (3) 実験1において、電気分解をしながら毎分一定体積の水をB室に供給すると同時に、B室から同体積の溶液を取り出すと、連続的に水酸化ナトリウム水溶液を得ることができる。このようにして、毎分100 mLの水をB室に供給し、濃度が $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ の水酸化ナトリウム水溶液を毎分100 mLずつ得るために必要な電流は何Aか。数値を答えなさい。
- (4) 実験2の電気分解の前後で、B室、C室、D室の塩化ナトリウム水溶液の濃度を測定したとき、それぞれの小室の濃度はどのように変化したか。解答欄の該当する語句を○で囲みなさい。

III 次の文章を読み、以下の問い(1)~(7)に答えなさい。(20点)

金属イオンの周囲に配位子が配位結合してできたイオンは錯イオンと呼ばれるが、より一般的な名称として、イオン性でないものも含め、配位結合をもつ化合物を「錯体」と言う。錯体は、金属イオンおよび配位子の種類により特有の立体構造と配位数をとる。たとえば、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ はコバルト(III)イオンの周囲に6個の NH_3 が配位結合し、の立体構造をとっている。鉄(II)イオンの周囲に6個のシアニ化物イオン(CN^-)が配位結合した $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ も、の立体構造をとっている。同じ立体構造で CN^- イオンが配位結合した錯体でも、^(イ)中心の鉄イオンの酸化数が+2から+3に変わると、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ のように錯体全体の電荷が違ってくる。

一方、条件によっては錯体が重合して高分子状の化合物になることもある。たとえば、沸騰水に塩化鉄(III)を加えると、鉄(III)イオンが水と反応して水酸化鉄(III)となり、さらにそれらが重合して^(ロ)水酸化鉄(III)コロイドが生成することが知られている。

このように、金属イオンの周辺に位置する配位子を変えることで、性質の異なる多くの化合物をつくりだすことができる。

問い

- (1) にあてはまる適切な語句を答えなさい。
- (2) 白金(II)イオンの周囲に2個の NH_3 と2個の Cl^- が配位結合した錯体 $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ の構造を考えてみよう。白金(II)イオンが、(a)正四面体あるいは(b)正方形の構造をとると仮定した場合、それぞれ何種類の異なる錯体が生成可能か。整数で答えなさい。

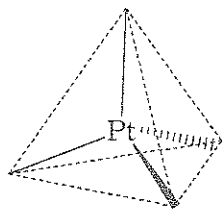
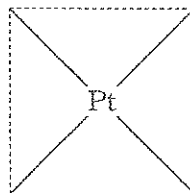


図1 (a) 正四面体構造



(b) 正方形構造

- (3) Co(III)イオン、Cl⁻イオン、NH₃からなるコバルト(III)錯体の中には、Co:Cl:NH₃の組成比が1:3:6であるAと1:3:5であるBが知られている。AとBは、それぞれのコバルト(III)イオンに直接配位結合している配位子の総数が6個で同じであるが、その種類に違いがある。1 molのAとBそれぞれに十分な硝酸銀水溶液を加えると、Aでは3 mol、Bでは2 molの塩化銀の沈殿が生じることから、Aの化学式は[Co(NH₃)₆]Cl₃であると推定できる。Bの化学式はどのように書けるか、答えなさい。
- (4) [Co(NH₃)₆]Cl₃ 1.0 gの水溶液に十分な硝酸銀水溶液を加えたときに得られる塩化銀の質量を有効数字2桁で求めなさい。
- (5) 下線部(イ)について、酸化数が x の中心金属Mの周囲に電荷が y の陰イオン性($y < 0$)の配位子L ^{y} が n 個配位結合した錯イオン[M(L) _{n}] ^{z} を考えたとき、錯イオンの電荷 z は x 、 y 、 n を用いてどのように表せるか。数式を答えなさい。
- (6) 下線部(ウ)の水酸化鉄(III)コロイド溶液は少量の電解質を加えるだけで沈殿する。このような性質をもつ種類のコロイドの名称を答えなさい。
- (7) 同じ濃度の水酸化鉄(III)コロイドに、次の①～④の錯体の水溶液(同じモル濃度とする)を加えた時に、最も少量加えただけで沈殿が生じるのはどれか。番号を答えなさい。
- ① K₃[Fe(CN)₆] ② K₄[Fe(CN)₆]
③ [Co(NH₃)₆]Cl₃ ④ Na₃[Fe(CN)₆]

IV 次の文章を読み、以下の問い(1)~(9)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)

分子内にペプチド結合とエステル結合を一つずつもつ化合物Aがある。Aの構造を調べるため、次の実験1~4を行った。

[実験1] Aを丸底フラスコにとり、十分な量の希硫酸を加えて穏やかに加熱すると、Aはすべて加水分解された。

[実験2] 実験1の反応液を中和し、少量の^(ア)沸騰石を加えて蒸留したところ、分子量80以下のアルコールBが得られた。Bは環状構造、不飽和結合、不斉炭素のいずれももたない化合物であった。Bを硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液に加えて加熱すると溶液は暗緑色に変化し、そのまま蒸留すると、化合物Cが得られた。

[実験3] 実験2で得られたCはアンモニア性硝酸銀に加えて加熱しても反応せず、またCの水溶液はプロモチモールブルー溶液を加えると緑色を示した。一方、Cを水酸化ナトリウム水溶液およびヨウ素とともに温めると、^(イ)黄色沈殿が生成した。

[実験4] 実験2でBを蒸留で除いたあとの溶液に含まれる有機化合物は、グリシンのみであった。この溶液を、^(ウ)pH 6.0の緩衝液でぬらした長方形のろ紙の中央に少量つけ、ろ紙の両端に電極をつないで電気泳動を行った。数分間通電してからろ紙を電極からはずし、ニンヒドリンの水溶液をろ紙に噴霧してドライヤーで加熱すると、^(エ)紫色の発色が見られた。なお、グリシンの等電点は6.0であることが知られている。

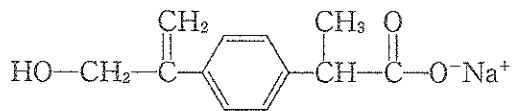






図1 構造式の例

問

- (1) 下線部(ア)で沸騰石を加えた理由として適切なものを次の①～⑤から一つ選び、番号で答えなさい。
- ① 沸騰までの時間を短くするため
 - ② 突沸が起こるのを防ぐため
 - ③ 沸点を上昇させるため
 - ④ 溶媒の蒸発を抑えるため
 - ⑤ 溶液を十分にかくはんさせるため
- (2) 化合物Bの構造式を書きなさい。
- (3) 化合物Cの名称を答えなさい。
- (4) 下線部(イ)の黄色沈殿の化合物の名称を答えなさい。
- (5) 下線部(ウ)について、電離の状態まで考慮するとグリシンはpH 6.0の緩衝液中では主にどのような構造をとっていると考えられるか。構造式を書きなさい。
- (6) 下線部(エ)で、紫色の発色が見られたのはろ紙のどの部分か。解答欄の図の中に、発色する部分を  で示しなさい。なお、解答欄の図の  印の部分に最初にグリシン溶液をつけたものとする。
- (7) グリシンの代わりに、等電点が3.2の α -アミノ酸であるグルタミン酸を試料として実験4と同じ条件と方法で電気泳動を行うと、ろ紙のどの部分に発色が見られるか。解答欄の図の中に、発色する部分を  で示しなさい。なお、解答欄の図の  印の部分に最初にグルタミン酸溶液をつけたものとする。
- (8) 化合物Aの構造式を書きなさい。
- (9) 異なる種類のアミノ酸を含むペプチドには構造異性体が考えられる。加水分解すると、2分子のグリシンおよび2分子のアラニン(同一の光学異性体とする)を生成する鎖状ペプチドには、何種の構造異性体が存在するか。整数で答えなさい。