

# 化 学

## 注 意 事 項

1. 「解答始め」の合図があるまでこの冊子は開かないこと。
2. この冊子は11ページである。
3. 学部名と受験番号は、必ず4枚の解答用紙のそれぞれに記入すること。
4. 解答は、解答用紙の指定された所に、問題に指示してある方法で記入すること。
5. 気体はすべて理想気体と考えよ。必要ならば、次の原子量、定数を使用せよ。

[原子量]

$$H = 1.0 \quad C = 12 \quad O = 16 \quad Na = 23 \quad S = 32$$

[気体定数]

$$R = 8.3 \frac{\text{m}^3 \cdot \text{Pa}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 8.3 \times 10^3 \frac{\text{l} \cdot \text{Pa}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

( $1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ l}$ ;  $1 \text{ atm} = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ )

[アボガドロ定数]

$$N_A = 6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$$

6. 文字、記号、数字などは、誤読されないように正確に書くこと。

1 次のⅠ、Ⅱの文を読んで問に答えなさい。

〔Ⅰ〕 分子や結晶が生成する原子間の結合には、(a)電子のやりとりによる正負のイオン間の電氣的引力によって結合する場合、(b)隣接原子間で電子を共有して結合する場合、あるいは、(c)最外殻電子が原子核による束縛を離れて結晶全体にわたって運動可能な電子を共有することによって結合する場合、などがある。これらの結合は、分子や結晶を構成する原子が、希ガスの電子配置をとろうとする性質があることを反映している。(a)の場合、強い力が加わって原子の並びがわずかにずれると引力よりも反発力が大きくなり、結晶が容易に崩壊してしまう。(c)の場合、原子の配列がずれても結晶の破壊には至らず、強い力を加えて 薄片や細線に変形させることが可能である。(b)の場合、電子の共有には方向性があり、さまざまな形の分子を形成する。分子間の引力は弱く、その沸点は分子量が大きくなると高くなる傾向を示す。しかし、小さな分子でも分子間に特定の結合力が作用すると沸点が高くなる場合がある。

問 1 (a), (b), (c)の結合の名称を記しなさい。

問 2 下線部①、②の性質を示す化学用語を記しなさい。

問 3 次に示す物質は、(a), (b), (c)の結合のうちどの結合に深く関係するか、記号で示しなさい。いずれにも関係しない場合は×を記しなさい。

- ① LiF 結晶
- ② 水素分子、ポリエチレン、エタノール
- ③ ヘリウムガス
- ④ 石英(二酸化ケイ素)
- ⑤ 電線に使用する銅線
- ⑥ アンモニア水に酸を加えると生成するアンモニウムイオン

問 4 図1は、ハロゲン化水素の沸点を示したものである。分子量の小さいHFがなぜ高い沸点を示すか、その理由を記しなさい。

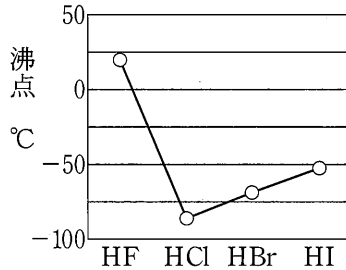


図1. ハロゲン化水素の沸点

〔Ⅱ〕 一般に、物質は加熱すると、その熱を吸収して温度の上昇をやわらげる方向へ変化し、加圧すると体積を小さくして圧力の上昇をやわらげる方向へ変化する。例えば、液体を加熱すると熱を吸収して気体となる。また、気体を加圧すると凝縮して体積を小さくする。これは「平衡移動の原理」あるいは「ルシャトリエの原理」と一致する。

アンモニアの合成反応は次の熱化学方程式で示される。

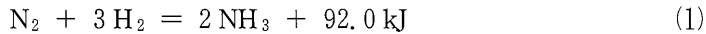


図2は、水の状態変化(A)とアンモニアの合成反応(B)のエネルギー関係を示す。この反応が進行するにはエネルギーが高い状態P(図2 B)を経由して進行する。そのため、反応速度を大きくするには、P状態に達する分子を多くするか、P状態のエネルギーを低くする必要がある。

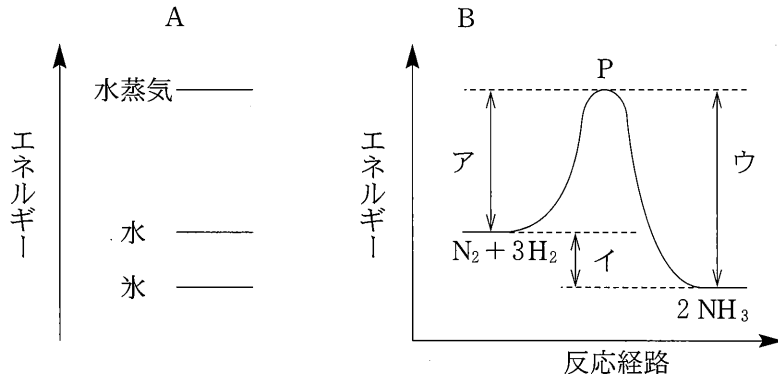


図2. 水の状態変化(A)とアンモニアの合成反応(B)におけるエネルギー関係



2 次のⅠ、Ⅱの文を読んで、問いに答えなさい。

〔Ⅰ〕 現在では100種以上の元素が知られているが、もちろん大昔からこれほどたくさんの元素が知られていたわけではない。古代の化学者が知っていた元素は銀、銅、鉛、鉄など数種類にすぎない。化学者は、当時たいへん高価であった金を得るためにいろいろな実験を試み、時代とともに多くの元素が発見されてきた。その結果、現在使用されている実験器具にも昔の実験技術を基にしたものがある。1800年代後半に、(ア)は元素を性質によって分類し、表にまとめて理解しやすくすることを試みた。それを改良したものが現在でも使われている(イ)である。この表の縦の列を(ウ)、横の列を(エ)といい、性質のよく似た元素は同じ(オ)に並ぶ。

4本の試験管A～Dに、銀、銅、鉛および鉄イオンを含む溶液が別々に入っている。A～Dに次の操作1～4を行った。

〔操作1〕 A～Dに希塩酸を加えると、BとDに白色沈殿が生じた。加熱するとBの沈殿は溶けた。

〔操作2〕 Dの白色沈殿にアンモニア水を過剰に加えると、白色沈殿が溶けた。

〔操作3〕 Cに、操作1に続けて硫化水素を通じると、黑色沈殿が生じた。

〔操作4〕 Aに水酸化ナトリウム溶液を加えると褐色沈殿が生じた。

問1 (ア)～(オ)に適切な語句を入れなさい。ただし(ア)は人名である。

問2 図1は昔の実験装置である。これは現在の実験ではどのような操作を行う時に使うものであると考えられるか。(ア)～(オ)の中から選んで記号で答えなさい。

(ア) 再結晶 (イ) 蒸留 (ウ) かきまぜ (エ) 圧力測定 (オ) ろ過

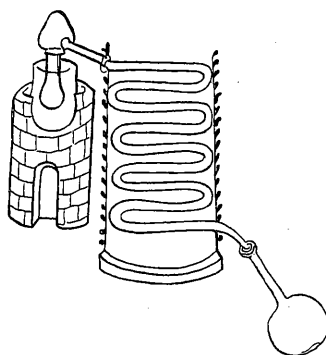


図1. 昔の実験装置

問 3 A～Dに入っていた陽イオンは何か。イオン式で答えなさい。

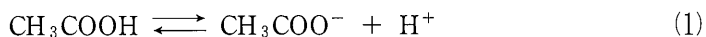
問 4 操作1でDに白色沈殿が生じるイオン反応式と沈殿物の名称を答えなさい。

問 5 操作3でCに黒色沈殿が生じるイオン反応式と沈殿物の名称を答えなさい。

問 6 操作4でAに褐色沈殿が生じるイオン反応式と沈殿物の名称を答えなさい。

問 7 硫化水素の0.40 molについて、水素原子とイオウ原子の物質質量、質量、原子数を計算し、単位を付して解答欄の表に書き入れなさい。有効数字2桁で答えなさい。

〔Ⅱ〕 酢酸水溶液の解離平衡反応は式(1)で表される。



式(2)の左辺で示される濃度比は酢酸の濃度に関係なく一定となる。

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_a \quad (2)$$

ここで、酢酸水溶液の  $K_a = 1.7 \times 10^{-5}$  である。

問 8 式(2)の定数  $K_a$  の名前を記しなさい。

問 9 0.1 mol/l 酢酸と 0.1 mol/l 酢酸ナトリウム水溶液を等量混合した。この溶液の pH はどの範囲にあるか。(ア)~(オ)の中から選んで記号で答えなさい。

(ア) 3~4      (イ) 4~5      (ウ) 5~6      (エ) 6~7      (オ) 7~8

問10 問9の溶液 100 ml に濃度 0.10 mol/l の塩酸水溶液 1 ml を加えた場合と、純水 100 ml に 0.10 mol/l の塩酸水溶液 1 ml を加えた場合の pH 変化を比較すると、前者の pH 変化は小さい。この理由を平衡移動の原理を用いて説明しなさい。

3 次のⅠ、Ⅱの文を読んで、それぞれの問いに答えなさい。

〔Ⅰ〕 ビーカーの中に芳香族化合物の混合物が入っている。それぞれの化合物の分子式は、 $C_7H_6O_2$  (化合物 A)、 $C_6H_6O$  (化合物 B)、 $C_8H_{10}$  (化合物 C および D) である。この混合物をジエチルエーテルに溶かして操作 1～5 によって分離し、その性質を調べた。図 1 は一連の操作の過程を示したものである。

〔操作 1〕 混合物のジエチルエーテル溶液を分液ロートに入れ、ジエチルエーテル溶液に炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて、水層 1 と有機層 1 に分離した。<sup>①</sup> 水層 1 には化合物 E が、有機層 1 には化合物 B、C、D が含まれていた。

〔操作 2〕 有機層 1 に( ) 水溶液を加え、水層 2 と有機層 2 に分離した。水層 2 には化合物 F が、有機層 2 には化合物 C、D が含まれていた。

〔操作 3〕 化合物 F を水層 2 から取り出し、高温・加圧下で二酸化炭素と反応させると化合物 G が得られた。その後、化合物 G を塩酸で処理すると医薬品として重要なサリチル酸が得られた。<sup>②</sup>

〔操作 4〕 有機層 2 に含まれていた化合物 C、D を取り出し、酸化剤である  $KMnO_4$  を加えて加熱した。反応後、塩酸を加えて処理したところ C からは酸化生成物 A が、D からは酸化生成物 H が得られた。この A と H の混合物を加熱したところ、化合物 A は変化しなかったが、化合物 H は速やかに別の化合物 I に変化した。<sup>③</sup>

〔操作 5〕 <sup>③</sup> 化合物 A、I の混合物をジエチルエーテルに溶かし、炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、分液ロートで水層 3 と有機層 3 に分離した。水層 3 からは化合物 E が得られ、有機層 3 からは分子式  $C_8H_4O_3$  の化合物 I が得られた。

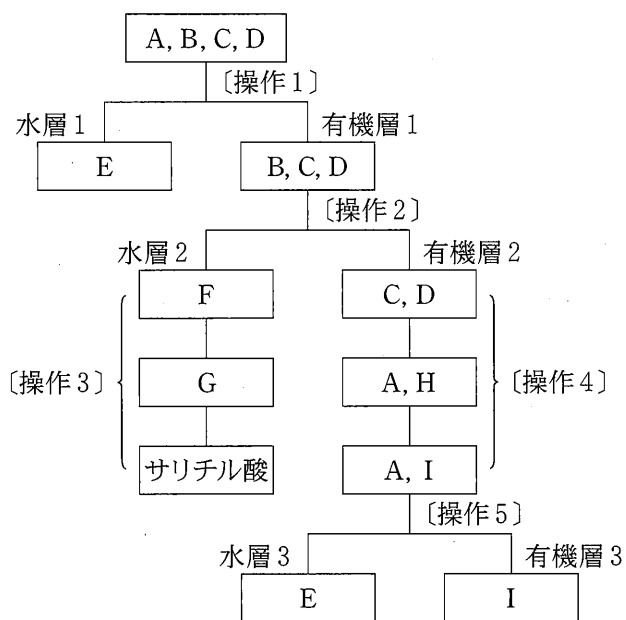


図1. 分離操作1～5

問1 下線部①の実験操作名を答えなさい。また、この操作によって化合物を分離できるのはなぜか理由を述べなさい。

問2 [操作1]において炭酸ナトリウム水溶液を加えた後、分液ロート内で2層に分かれたが、水層は上層と下層のどちらか答えなさい。また、その理由を述べなさい。

問3 [操作2]の( )内に適した試薬を下のア～エの中から選び記号で答えなさい。

ア. 水酸化ナトリウム

イ. 炭酸水素ナトリウム

ウ. 塩化ナトリウム

エ. 硫酸ナトリウム

問4 [操作3]で得られた化合物F, Gの名称と構造式をそれぞれ示しなさい。また、下線部②の反応の化学反応式を示しなさい。

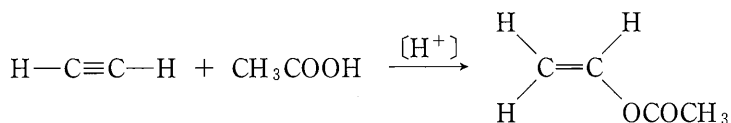
問 5 下線部③の反応で生成した化合物 I の名称と構造式を示しなさい。またこのような反応を何と呼ぶか答えなさい。

問 6 最初のビーカーに含まれていた化合物 A, B, C, D の名称と構造式をそれぞれ示しなさい。

〔II〕 鎖式不飽和炭化水素のアセチレンは工業原料として非常に重要な化合物であり、多くの有用な化合物へ変換されている。製法としては、工業的には石油を高温で分解する方法、実験室では炭化カルシウム(カーバイド)CaC<sub>2</sub>と水<sup>④</sup>を反応させる方法が挙げられる。また、利用例としては酸触媒<sup>⑤</sup>を使って酢酸と反応させ高分子(ビニロン)の原料となる酢酸ビニルの合成反応が挙げられる。

問 7 下線部④の反応の化学反応式を書きなさい。

問 8 下線部⑤の反応は下に示す化学反応式で表される。0℃, 1気圧で14lのアセチレンガス(純度80%)と酢酸40g(純度100%)を反応させた。完全に反応したとして、理論上何gの酢酸ビニルが生成するか計算しなさい。有効数字2桁で記し、計算過程も示しなさい。



問 9 酢酸ビニルを加水分解すると、どのような化合物が生成するか化合物名を答えなさい。

4

次のⅠ、Ⅱ、Ⅲ、およびⅣの文を読んで、以下の問いに答えなさい。

- 〔Ⅰ〕炭水化物または糖類とも呼ばれる物質には、穀物やいも類の主成分であるデンプンの他、植物繊維の(ア)、砂糖の主成分の(イ)、果物に多いフルクトースやハチミツに含まれるグルコース等がある。デンプンは多数の(ウ)分子どうしが(エ)してつながっており、タンパク質は約20種の(オ)どうしが(カ)結合によって鎖状につながっている高分子化合物である。油脂は(キ)と(ク)が(ケ)結合でつながってできている。栄養素としてのデンプン、タンパク質および脂肪(油脂)は体内で酵素の助けをかりて、それらを構成する小分子にしてはじめて吸収される。<sup>①</sup>
- 〔Ⅱ〕グルコースとフルクトースからなる二糖類の(イ)は水溶液中で鎖状構造になって(コ)性を示す部分をもたない。そのため、デンプンの酸や酵素による分解によって得られる二糖類の(サ)や母乳に含まれる(シ)に比べ、化学的に(ス)で貯蔵に都合がよく、調理にも耐えるすぐれた栄養物質である。
- 〔Ⅲ〕綿や麻の植物繊維の(ア)を原料にして作られる衣料用繊維には再生繊維のレーヨンや半合成繊維のアセテートがある。(セ)は絹や羊毛などの天然の動物性繊維の成分であるばかりでなく、酵素など生命体に必須の高分子である。一方、ナイロン66は絹を模して開発された合成繊維であるが、2価カルボン酸とヘキサメチレンジアミンとが(エ)したポリマーである。<sup>③</sup>種々の容器に使われ、再利用が可能なペットボトルの原料や衣料用合成繊維として用いられる(ソ)はPETともよばれ、2価カルボン酸とエチレングリコール間で(ケ)結合をくり返してできているポリマーである。<sup>④</sup>
- 〔Ⅳ〕油脂をけん化して得られる(タ)は(チ)性部分の炭化水素基と(ツ)性のイオン部分からなる(キ)の塩である。水中ではその一部が(テ)して弱(ト)性を示すので、絹や羊毛のような動物性繊維には使えない。

問 1 ( ア ) ~ ( ト ) の中に、最も適当な物質名または化学用語を入れなさい。

問 2 下線部①について、炭水化物、タンパク質および脂肪(油脂)を分解する酵素名をそれぞれ1つあげなさい。

問 3 下線部②の酵素の作用は、何とよばれる化学反応か。反応名を答えなさい。

問 4 下線部③の2価カルボン酸の化合物名と構造式を書きなさい。

問 5 下線部④の2価カルボン酸の化合物名とその構造式を書きなさい。