三重大学

2024 年度　前期日程　化学

（2 科目　150 分）

［注意］　計算のために必要な場合には，以下の数値を使用せよ。

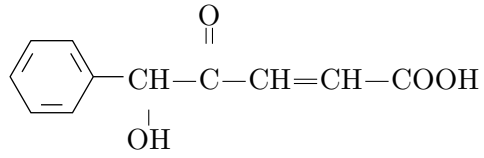
原子量：H = 1.00　C = 12.0　N = 14.0　O = 16.0　Cu = 63.6

Zn = 65.4　Ag = 108

ファラデー定数 $= 9.65 \times 10^4$ C/mol

また，構造式は下の例にならって記せ。

(例)



1 次の文章を読み，以下の**問 1**〜**問 5** に答えよ。

金属を獲得する技術のうち，鉱石から目的の金属を分離する工程は製錬，不純物の多い金属から純度の高い金属を取り出す過程は精錬と呼ばれる。鉄鉱石から鉄を製錬する場合，溶鉱炉には鉄鉱石と共に，石炭から作られる［　ア　］と，鉄鉱石中のケイ酸やリン，イオウなどの不純物を分離するための［　イ　］が加えられ，鉄は溶鉱炉の中で段階的に還元される(a)。このようにして得た鉄は［　ウ　］と呼ばれるが，炭素を 4％ 程度含み，硬いが割れやすい性質を持つ。［　ウ　］に含まれる炭素を転炉で酸素を加えながら燃焼し，炭素含有量を 0.02％ から 2％ 程度にしたものは［　エ　］と呼ばれる。［　エ　］は［　ウ　］と比べ柔らかく，粘り強い性質を持つ。炭素含有量が 1.2％ 以下の［　エ　］に［　オ　］を 10.5％ 以上加えたものがステンレス［　エ　］である。

精錬には湿式精錬，乾式精錬，電解 (電気) 精錬などの手法があり，例えば金の湿式精錬には，不純物が含まれる金を王水(b)に溶かし，還元剤を用いて高純度の金を分離する方法などがある。高純度の銅は黄銅鉱からの製錬(c)により粗銅を得た後，さらに電解精錬に供することで得ることができる(d)。

問 1　［　ア　］〜［　オ　］に相当する語句を答えよ。なお，［　オ　］は元素記号で記述せよ。

問 2　下線部 (a) について，次の問に答えよ。

下の式は，鉄鉱石に含まれる酸化鉄が溶鉱炉中で 3 段階の還元反応を受け，酸化数 0 の単体の鉄になる過程を記したものである。

$$\text{A} \longrightarrow \text{B} \longrightarrow \text{酸化鉄 (Ⅱ)} \longrightarrow \text{鉄 (0)}$$

(1) A を鉄鉱石に含まれる主な酸化鉄とした場合，A と B に相当する酸化鉄の組成式を記述せよ。

(2) これらの還元反応では，同じ物質が還元剤として酸化鉄に作用する。その物質の組成式を記述せよ。

問 3　下線部 (b) について，次の問に答えよ。

(1) 王水は通常 (A) と (B) を 1：(C) の体積比で混合したものである。王水について説明したこの文章について，(A) と (B) に相当する語句，および (C) に入る数字を答えよ。なお，(A) と (B) は漢字で，(C) は 1 より大きな整数で記述せよ。

(2) 金と異なり，銀は王水に入れてもほとんど溶解しない。その理由を 50 字以内で簡潔に記述せよ。

問 4　下線部 (c) の工程の前半では，高温で黄銅鉱に酸素を反応させることで，硫化銅 (Ⅰ) と酸化鉄 (Ⅱ) が得られる。発生する副産物も含め，この反応の反応式を記述せよ。

問 5　下線部 (d) について，次の問に答えよ。

不純物として亜鉛と銀のみを含む粗銅 100 g を陽極，純銅 100 g を陰極とし，希硫酸に十分な量の硫酸銅 (Ⅱ) を溶解した溶液中で通電し，電解精錬を行った。38.6 A の直流電流を一定時間流したところ，陽極の粗銅の質量は 4.00 g となり，陰極の質量は 95.4 g 増加した。また陽極泥が 0.420 g 発生した。なお，粗銅中に亜鉛と銀は均一に含まれており，陰極に析出する金属は銅のみとする。また金属が反応する場合，その反応は電極上のみで生じ，それぞれ次の反応式に従うものとする。

$$\text{Zn}^{2+} + 2\,\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$$
$$\text{Ag}^{+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$$
$$\text{Cu}^{2+} + 2\,\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$$

(1) 本反応の通電時間を分単位で，有効数字 3 桁で答えよ。

(2) 溶液中に溶け出した亜鉛の質量〔g〕を計算し，有効数字 3 桁で答えよ。

(3) 粗銅の純度 (粗銅に含まれる銅の重量パーセント) を有効数字 3 桁で答えよ。

2 次の文章を読み, **問 1**〜**問 2** に答えよ。ただし, すべての実験は大気圧 (1.0×10^5 Pa) のもと, 300 K の温度に保った状態で行われた。また, 気体はすべて理想気体とし, 気体定数 $R = 8.3\times10^3$ Pa·L/(K·mol) とする。

300 K の温度において，気体の一酸化窒素 (NO) は式①の化学反応式にしたがって酸素とただちに反応し，赤褐色の気体である二酸化窒素 (NO_2) を生成する。

$$2\,NO + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2 \quad \cdots\cdots①$$

気体の二酸化窒素は式②に示す可逆反応により，その一部が無色の気体の四酸化二窒素 (N_2O_4) へと変化し，最後は平衡状態に達する。

$$2\,NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4 \quad \cdots\cdots②$$

問 1 図 1 に示すように，容積が変化しない容器 A と，摩擦のないピストンを動かすことによって容積を変化させることができる容器 B を活栓 C で連結する。まず活栓 C を閉じた状態で，容器 A には 0.20 mol の一酸化窒素を，容器 B には 0.10 mol の酸素を入れた。両容器内の圧力は大気圧と同じ 1.0×10^5 Pa であった。この状態で，容器 B のピストンは動かないように固定した。その後，活栓 C を開けて充分に時間が経過すると，一酸化窒素と酸素は式①の反応にしたがってすべて費やされ，式②にしたがって平衡状態に達した。式①および式②以外の反応は起こらない。また，活栓 C を含めた連結部の体積は無視でき，連結部を通しての気体の往来は自由である。

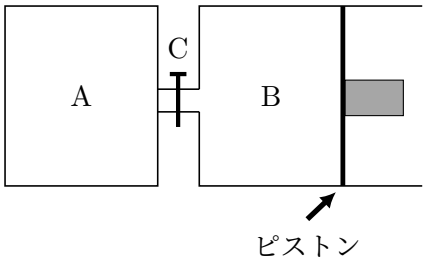


図 1

(1) 容器 A の体積を求めよ。有効数字は 2 桁とし，答えは〔L〕単位で表せ。

(2) 平衡状態において，容器 A と B を合わせた全容器内に存在している N_2O_4 の濃度は 8.0×10^{-3} mol/L であった。

［Ⅰ］全容器内に存在する気体すべての物質量を求めよ。有効数字は 2 桁とし，答えは〔mol〕単位で表せ。計算過程も示せ。

［Ⅱ］全容器内の圧力を計算せよ。有効数字は 2 桁とし，答えは〔Pa〕単位で表せ。

(3) 300 K の温度における，式②の濃度平衡定数 K_c の値を計算せよ。有効数字は 2 桁とし，答えは〔L/mol〕単位で表せ。

問 2　次に，**問 1** の平衡状態から容器 B のピストンの固定を解除したところ，ピストンはすみやかに容器 A 側に移動し，容器 B 内に気体は存在しなくなった。

(1) 下線部について，なぜこのような現象が観測されたか，答えよ。

(2) 時間が充分経過し，容器内は再び平衡状態に達した。この時，容器内の N_2O_4 の物質量は，ピストンの固定を解除する前の平衡状態の時と比べて，どの様に変化するか。「増加する」，「減少する」，「変化無し」のいずれかで答えよ。またその理由を述べよ。

3 次の文章を読み，**問 1**〜**問 4** に答えよ。

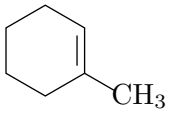
有機化合物は炭素原子の結合様式に基づいて，［ ① ］と［ ② ］とに分類できる。［ ② ］のうち，主にベンゼン環を持つ化合物は［ ③ ］といい，それ以外のものを［ ④ ］という。［ ③ ］は医薬品，染料樹脂などとして日常生活に広く利用されている。［ ③ ］のうち，炭素と水素からなる最も単純な構造がベンゼンである。ベンゼンは各炭素原子に 1 個ずつ水素原子が結合し，炭素原子間には二重結合と単結合が交互に配列した環状構造である。また，この環状構造をベンゼン環という。化学産業において，ベンゼンは基礎原料として重要であり，適切な置換基を導入することで，多様な性質を有する。しかし，ベンゼンはベンゼン環の安定性により，アルケンに比べて反応性が低く，付加反応より置換反応が起こりやすい(a)。例えば，プロペン (プロピレン) に塩化水素が反応して主生成物［ ア ］が得られ，1-メチルシクロヘキセンに塩化水素が反応して主生成物［ イ ］が得られるが，ベンゼンは塩化水素と容易に反応しない。一方，ベンゼンに塩化鉄 (Ⅲ) を加えて塩素を反応させると，生成物［ ウ ］が得られる。

このように，ベンゼンを修飾することは容易ではなく，反応条件の工夫が必要である。置換反応には，ハロゲン化，ニトロ化，スルホン化，アルキル化がある。例えば，ニトロ化はベンゼンに混酸を加えて約 60 ℃で反応させると生成物［ エ ］が得られる。一般にベンゼンの一置換体に，さらに置換反応を行わせる時，すでに結合している置換基により，次の置換基が入りやすい位置が決まっている(b)。このような現象を置換基の［ ⑤ ］とよぶ。

問 1　［ ① ］から［ ⑤ ］に入る適切な語句を記せ。

問 2　［ ア ］から［ エ ］に入る適切な化合物の構造式を記せ。

なお，1-メチルシクロヘキセンは以下の構造式である。

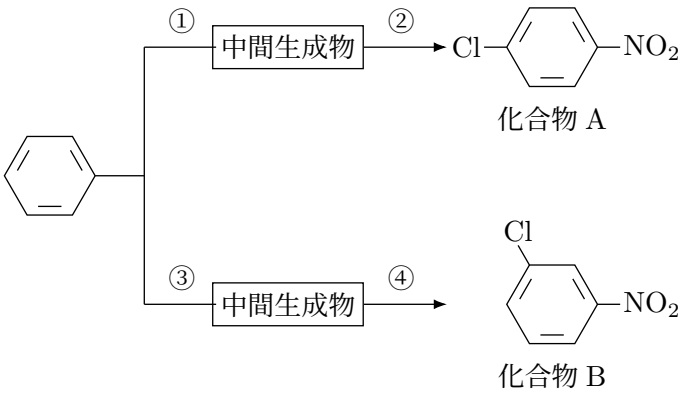


問 3　下線部 (a) について，ベンゼン環の構造の視点から，その安定性を示す理由を答えよ。

問 4　下線部 (b) について，以下を答えよ。

(1) $-OH$，$-NH_2$，$-CH_3$，$-COOH$，$-Cl$ の置換基の中で，メタ［ ⑤ ］の置換基を選べ。

(2) ベンゼンから，化合物 A および化合物 B をそれぞれ生成する経路を図に示す。図中の①から④に当てはまる置換反応名を記せ。



図

4 次の文章を読み，**問 1**〜**問 5** に答えよ。

炭素，水素，酸素からなる有機化合物 A および有機化合物 B はいずれも分子量 86.0 の炭素—炭素二重結合をもつエステルである。ここで，有機化合物 A および有機化合物 B には，アルデヒド基 (−CHO) が含まれていないものとする。

86.0 mg の有機化合物 A を完全に燃焼させ，生じた物質を［（ア）］の入った U 字管を通した後に［（イ）］の入った U 字管に通したところ，それぞれ 54.0 mg の水と 176.0 mg の二酸化炭素が吸収されていた。

アクリロニトリルと有機化合物 A を物質量比 2：1 で十分に混合してから付加重合を行うと，完全に反応が進行したのち，高分子化合物 C が得られた。高分子化合物 C の平均分子量は 96.0×10^3 であった。

一方，有機化合物 B を加水分解すると，生成物の 1 つに，3 つの炭素原子をもつカルボン酸が得られた。

問 1　文章中の［（ア）］および［（イ）］に当てはまる化合物名の組み合わせで，最も適切なものを以下の①〜④の中から 1 つ選び，その理由も簡潔に答えよ。

① (ア) 塩化カルシウム，(イ) 水酸化ナトリウム

② (ア) 水酸化ナトリウム，(イ) 塩化カルシウム

③ (ア) 塩化カルシウム，(イ) 塩化カルシウム

④ (ア) 水酸化ナトリウム，(イ) 水酸化ナトリウム

問 2　有機化合物 A の分子式を記せ。

問 3　有機化合物 B の構造式を記せ。

問 4　有機化合物 A および有機化合物 B と同じ分子式で，カルボキシ基をもつ化合物の構造式として考えられるものを全て挙げると何通り存在するか答えよ。

問 5　高分子化合物 C の繰り返し構造 1 つあたりの式量および平均重合度を，それぞれ有効数字 3 桁で答えよ。また，高分子化合物 C の 1 分子あたりに平均して含まれる窒素原子の数を有効数字 3 桁で答えよ。

5 〔1〕と〔2〕の文章を読み，**問 1**〜**問 5** に答えよ。

〔1〕 アミノ酸は，分子内にアミノ基とカルボキシ基の両方の官能基を持つ有機化合物である。アミノ基とカルボキシ基が同一の炭素に結合しているアミノ酸を［ ア ］という。アミノ酸の中には，アミノ基やカルボキシ基以外に水素イオンの授受を行う SH 基を持つ［ イ ］がある。アミノ酸は，アミノ基とカルボキシ基が分子間で脱水縮合しアミド結合を形成する。このアミド結合を［ ウ ］という。［ ウ ］を 2 つ以上持つアミノ酸の結合体は，アルカリ性で銅イオン (Cu^{2+}) と反応して赤紫色の錯体をつくる。この反応は［ エ ］といい，タンパク質の定量にも用いられる。

〔2〕 3 種類のアミノ酸 (A，B，C) の 0.1 mol/L の水溶液に塩酸を加えて pH 0.8 の水溶液を調製した。これを，アミノ酸 A 水溶液，アミノ酸 B 水溶液，アミノ酸 C 水溶液とする。図 1〜3 は，各アミノ酸水溶液 20 mL に 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を滴下して得られた滴定曲線である。丸印 (●)a〜h は，各滴定曲線における変曲点 (共役酸と共役塩基の濃度が等しい点) を示している。

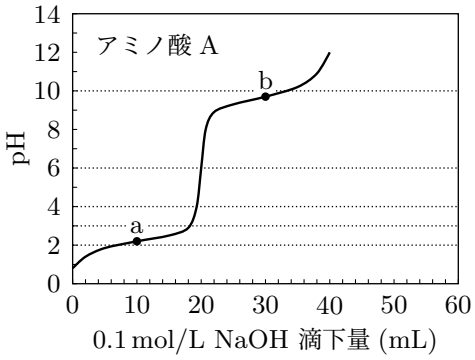


図 1

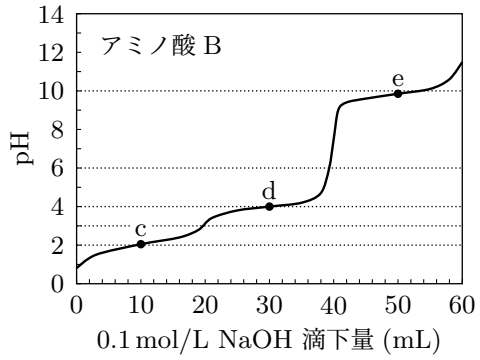


図 2

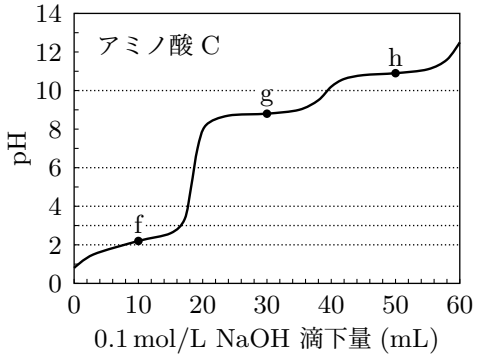


図 3

問 1　〔1〕の文章中の［　ア　］～［　エ　］に入る適切な語句を記せ。

問 2　図 1 において，アミノ酸 A の滴定曲線には，酸性領域と塩基性領域に 1 つずつの変曲点 (a と b) がある。このような滴定曲線を示すのは，アミノ酸 A のどういう性質によるものか答えよ。

問 3　アミノ酸 A～C のうち，酸性アミノ酸はいずれであるか答えよ。また，その理由を記せ。

問 4　アミノ酸 A～C の等電点に最も近い pH 値を次の中から選び，それぞれ番号を記せ。

① pH 2.0　② pH 3.0　③ pH 4.0　④ pH 6.0　⑤ pH 10.0

問 5　3 種類のアミノ酸水溶液を混合し，1 本の陽イオン交換樹脂カラムにゆっくりと流し込み吸着させる。次に，pH 2.0 から pH 11.0 の緩衝液を pH の低い方から順にカラムに流し込み，アミノ酸を溶出させる。この溶出操作において，アミノ酸 A～C はどの順番で溶出されるか答えよ。また，その理由を記せ。