

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 5 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なさい。1 ページに原子量、定数が記載してあります。必要があれば使用しなさい。
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。

必要ならば、次の原子量、定数を使用しなさい。

[原子量]

$$H = 1.0 \quad C = 12 \quad N = 14 \quad O = 16 \quad Na = 23$$

[気体定数]

$$R = 8.31 \frac{\text{m}^3 \cdot \text{Pa}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 8.31 \times 10^3 \frac{\text{L} \cdot \text{Pa}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

($1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L}$, $1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$)

[アボガドロ定数]

$$N_A = 6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$$

[ファラデー定数]

$$F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$$

1 次の文を読み、下記の間1～6に答えなさい。

純水を空气中に放置すると、pHの値は小さくなることが知られている。これは、空气中の二酸化炭素が純水に溶解し炭酸となる現象と深く結びついている。水中の炭酸の一部は次のように電離する。



式①の各化学種の平衡状態における濃度を $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ 、 $[\text{H}^+]$ および $[\text{HCO}_3^-]$ とすると、これらの平衡濃度と電離定数 K_1 の間には、次の関係が成立する。

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \dots\dots\dots\text{②}$$

式①で生じた HCO_3^- イオンは、さらに次のように電離する。



式③の反応の電離定数 K_2 の値はきわめて小さいことが知られているので、近似的に式①の電離のみを考えればよい。清浄な大気中に CO_2 が体積にして0.039%含まれており、25℃において大気と平衡にある水に溶解した CO_2 の濃度 c は $1.4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ であった。水溶液が $V[\text{L}]$ あるとして(このとき体積は変わらないものとする)、式①の平衡で $x[\text{mol}]$ が電離したとすると、電離度 α はその定義から、 c 、 x および V を用いて、 $\alpha = (\quad \text{イ} \quad)$ となる。平衡に達した炭酸を含む水溶液をさらに純水で薄めて、25℃で大気中に長時間放置したところ、水溶液は再び平衡に達した。

^b水酸化カルシウム $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の水溶液に二酸化炭素を通すと、炭酸カルシウム CaCO_3 の沈殿が生成する。これは次の式④の反応が起こるためである。



炭酸カルシウムは純水にはわずかししか溶解しない。しかし、二酸化炭素を過剰に含む水の中では、炭酸カルシウムは次の式⑤のように反応して電離し溶解している。



- 問 1 文中の(ア)～(エ)に適切な式または反応式を入れなさい。ただし、式については単位を省略しなさい。
- 問 2 下線部 a に関して、ヘンリーの法則が成立するとき、25℃、1 atm で純粋な CO₂ が純水 1 L に溶ける量を体積[L]で答えなさい。数値は四捨五入して、有効数字 2 けたで求めなさい。
- 問 3 下線部 b に関して、平衡に達したときの電離度 α の値は、薄める前と比べてどうなるか。簡潔に説明しなさい。
- 問 4 本文中で記述した炭酸を含む水溶液の pH の値は 5.7 であった。この水溶液を煮沸すると、pH はどのように変化するか。理由と共に答えなさい。
- 問 5 炭酸を含む水溶液中においては、炭酸だけではなく水も電離する。しかし、水の電離を無視しても炭酸の電離に対する影響は少ない。その理由を書きなさい。
- 問 6 (1) 式①の正反応(右向き)の反応)の速度と速度定数を、それぞれ v_1 、 k_1 とし、逆反応(左向き)の反応)の速度と速度定数を、それぞれ v_2 、 k_2 とする。正反応と逆反応の速度式をそれぞれ示しなさい。
- (2) 式②の電離定数 K_1 を、速度定数(k_1 と k_2)を用いて示しなさい。

- 2 図1のグラフは、0.01 mol/Lの塩酸と0.01 mol/Lの酢酸を含む混合溶液10 mLを、0.01 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液で滴定したときの滴定曲線である。このグラフについて以下の説明文を読み、下記の問1～3に答えなさい。

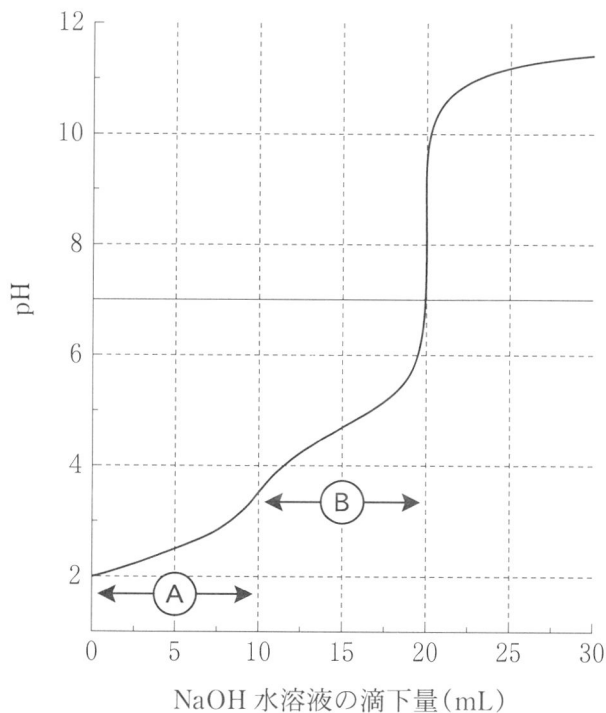
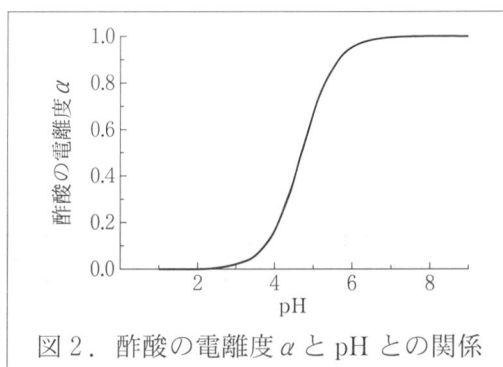


図1. 塩酸—酢酸混合溶液の滴定曲線

まず、酢酸の電離平衡だけに注目して考えてみよう。酢酸の電離定数が $K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$ であることを用いると、酢酸の電離度 α は $[H^+]$ と K_a のみで表すことができ、 $\alpha = (ア)$ である。 $[H^+]$ と pH には $pH = -\log_{10}[H^+]$ の関係があるから、 α は水溶液中の酢酸や塩酸の濃度によらず pH のみに依存することが分かる。

次に、実際に塩酸と酢酸の混合溶液に水酸化ナトリウムの水溶液を滴下したときの pH 変化について、次のように1)～3)と順を追って考えよう。

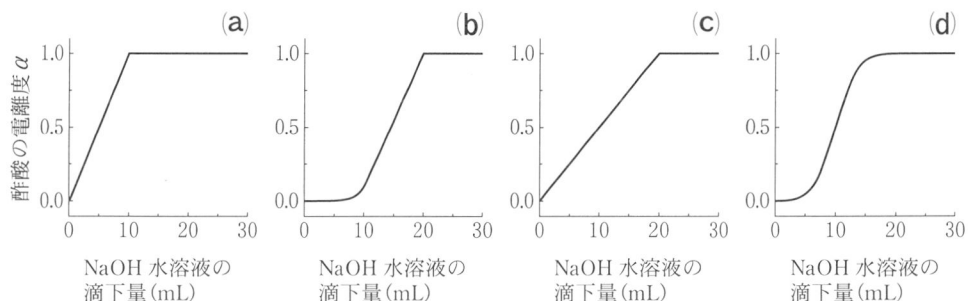
1) 水酸化ナトリウム水溶液を加える前の溶液の pH は、もし酢酸が全く電離していないとすると(イ)である。実際、pH と α の関係を表した図2を見ると、pH=(イ)において α はほぼ0である。



- 2) 水酸化ナトリウム水溶液を滴下すると、水溶液の pH は $[H^+]$ の(ウ)とともに少しずつ増加する。しかし図1を見ると、10 mL 加えたとき pH は約(エ)であり、このときの α は図2より約0.06である。すなわち、酢酸はほとんど電離していない。
- 3) さらに水酸化ナトリウム水溶液を加えると、 α が増加し、pH=5では α =(オ)である。中和が完了した時点で、 α =(カ)である。

問1 (ア)~(カ)に適切な語句、式、または数値を入れなさい。ただし、酢酸の電離定数 K_a [mol/L] = 2.0×10^{-5} とする。数値は有効数字2けたで答えなさい。また、(オ)は計算結果を四捨五入して求めなさい。

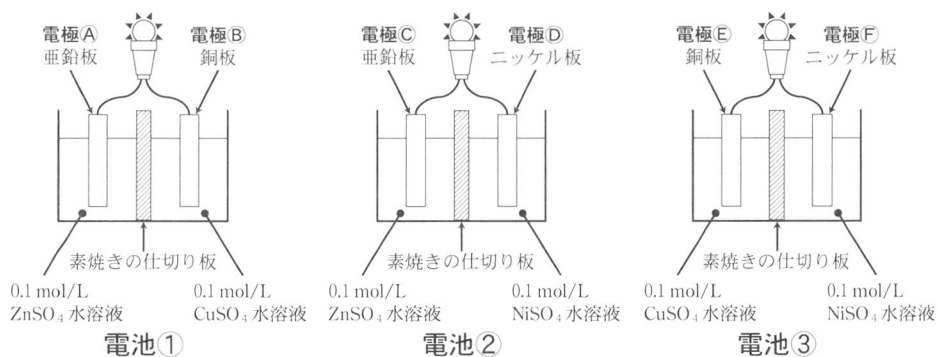
問2 水酸化ナトリウム水溶液の滴下体積に対する酢酸の電離度 α のグラフとして正しいものを次の(a)~(d)のうちから1つ選びなさい。



問3 図1の領域Ⓐおよび領域Ⓑの各々において、主に起こっている反応の化学反応式を書き、なぜそのように反応が2段階で進むのか説明しなさい。

3

次の3種類の電池を用いた実験について、下記の問1～4に答えなさい。



問1 電池①をしばらく通電し続けた。

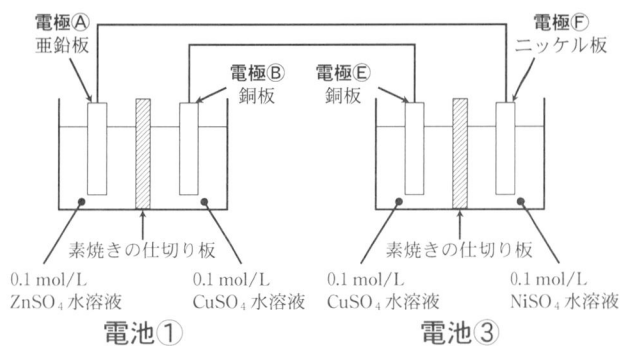
- (1) 電池①の正極で起こる反応の化学反応式を書きなさい。
- (2) 電極が浸っている溶液の色が、それぞれどのように変化するか答えなさい。
- (3) ダニエル電池はボルタ電池と異なり、水素ガスの発生による分極が起こりにくい。しかしながら、電池①の起電力は通電を続けるとルシャトリエの原理により徐々に低下する。その理由を説明しなさい。

問2 電極DとFでは異なる反応が起こる。各々の電極で起こる反応の化学反応式を書きなさい。

問3 電池①と電池③とを比較すると、起電力はどちらが大きいのか。理由とともに答えなさい。

問 4 電池①および電池③の電球を外し、下の図のように電極Aと電極F、ならびに電極Bと電極Eを導線でつないだ。

- (1) 電気分解が起こるのは電池①と電池③のどちらか。理由とともに答えなさい。
- (2) 酸化反応が起こっている全ての電極を記号で答えなさい。



4 次の文を読み、下記の問1～4に答えなさい。

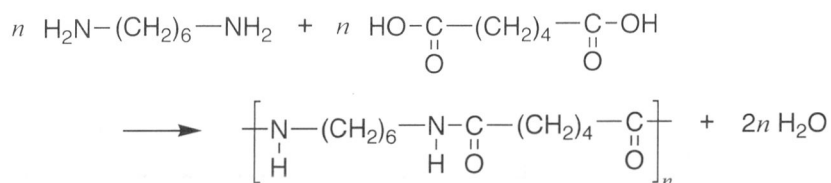
アルコールは、ヒドロキシ基 $-OH$ の結合しているC原子が、何個のC原子と結合しているかによって、(ア)、(イ)、(ウ)に分類される。(ア)は酸化されにくく、(イ)と(ウ)は酸化されやすい。(ウ)は酸化されると(エ)になり、さらに酸化が進むとカルボン酸になる。 C_4H_9OH で表されるアルコールには構造異性体が存在し、(ア)の場合は(Ⅰ)、(イ)の場合は(Ⅱ)、(ウ)の場合は(Ⅲ)と(Ⅳ)の構造式で表される。このような構造の違いにより沸点などのアルコールの性質が変化する。アルコールは濃硫酸を加えて加熱すると、アルコール分子から水分子がとれて、アルケンまたはエーテルができる。たとえば、エタノールに濃硫酸を加えたものを、 $130\sim 140^\circ C$ で加熱すると(Ⅴ)ができ、 $160\sim 170^\circ C$ で加熱すると(Ⅵ)ができる。このように、有機化合物の分子間または分子内から水分子が失われる反応を(オ)という。また(Ⅴ)が得られる反応のように、二つの官能基から水のような簡単な分子がとれて2分子が結合する反応を(カ)という。

カルボン酸は(キ)基をもつ化合物である。メチル基 CH_3- と(キ)が結合した構造をもつ酢酸は、十酸化四リン酸 P_4O_{10} を加えて加熱すると(オ)が起こり、(ク)ができる。また、酢酸とエタノールから水分子がとれて結合すると(ケ)ができる。このような反応により、(コ)が生成する反応を(コ)化という。

(サ)を還元することで得られるアニリンは、芳香族アミンの一種である。アニリンと(ク)を反応させると、 $-NH_2$ のHがアセチル基 CH_3-CO- で置換
a され、(シ)結合をもつアセトアニリドができる。

多数の単量体(モノマー)が、(カ)を繰り返し、高分子化合物(ポリマー)ができる反応を(ス)という。(コ)結合をもつ高分子は(セ)とよばれ、たとえばテレフタル酸とエチレングリコールとの(ス)によって得られる鎖状
b の高分子がポリエチレンテレフタレートである。同様に(ス)によってできる

(シ)結合をもつ代表的な高分子のナイロン66(6,6-ナイロン)は、以下に示す反応式によって合成される。



問1 (ア)~(セ)に、以下に示す語句のうちから適切なものを入れなさい。

<語句群>

第一級アルコール	第二級アルコール	第三級アルコール
ケトン	アルデヒド	エステル
エーテル	アミド	アミノ
カルボキシル	アセトン	フェノール
ピリジン	ニトロベンゼン	マレイン酸
無水酢酸	トルエン	安息香酸
無水マレイン酸	酢酸エチル	ポリエチレン
ポリ塩化ビニル	ポリエステル	ポリアミド
付加	縮合	脱水
酸化	還元	縮合重合
付加重合		

問2 (I)~(M)の化合物の構造式を書きなさい。

問3 下線部aおよびbで説明される化学反応を、化学反応式で示しなさい。

問4 下線部cの反応によって分子量が50000のナイロン66ができたとする。
このポリマーの重合度nを計算しなさい(途中の計算式も示すこと)。ただし、小数第1位を四捨五入して整数で答えること。

5

次の I、II の文を読み、下記の問いに答えなさい。

〔I〕 生体中には脂質と呼ばれる物質が存在し、細胞膜の構成やエネルギー源として利用されている。脂質のうち、加水分解すると脂肪酸と(ア)が生成するものを単純脂質とよび、脂肪酸と(ア)以外に(イ)や(ウ)などを生じるものを(エ)と呼んでいる。脂質を構成する脂肪酸のうち、炭化水素基部分に二重結合を一つ以上含むものは(オ)脂肪酸とよばれる。また、比較的炭素数の多い脂肪酸のことを高級脂肪酸とよぶ。単純脂質の主要なものは(A)分子の脂肪酸と(B)分子の(カ)が結合したものである。高級脂肪酸を含む単純脂質を水酸化ナトリウム水溶液中で加水分解すると(キ)部分と(ク)部分を^a有する高級脂肪酸のナトリウム塩を生_bじる。

問 1 文中の(A)と(B)には数字を、(ア)～(ク)には以下に示す語句のうちから適切なものを入れなさい。

< 語句群 >

飽和	不飽和	必須	非必須
疎水性	親水性	酸性	塩基性
短鎖	長鎖	アルコール類	リン酸
糖類	グリセリン	核酸	オレイン酸
複合脂質	脂肪	脂肪油	タンパク質

問 2 ある単純脂質がパルミチン酸エステルのみで構成されていると仮定した場合、下線部 a の反応式を書きなさい。また、10.0 g のパルミチン酸エステルから理論上何 g のナトリウム塩が生成するか求めなさい(計算過程も記すこと)。数値は四捨五入して小数第 1 位まで求めなさい。なお、パルミチン酸の示性式は次のとおりである。



問 3 下線部 b の高級脂肪酸のナトリウム塩は何とよばれるか。また、このナトリウム塩は海水中では泡立ちが悪くなった。この理由を説明しなさい。

〔Ⅱ〕 タンパク質はペプチド結合を持つ高分子化合物で、ヒトの細胞には水の次に多く存在している。タンパク質の検出と定量には、測定しようとする試料の性質を理解して検出法を選択することが必要である。下記の呈色反応 1 および 2 について次の問いに答えなさい。

呈色反応 1：試料溶液に水酸化ナトリウム水溶液と硫酸銅(Ⅱ)水溶液を添加する。

呈色反応 2：試料溶液に濃硝酸を加えて加熱後、冷却してからアンモニア水を添加する。

問 1 呈色反応 1 および 2 の反応名をそれぞれ答えなさい。また、呈色反応がどのような構造に起因するかについて説明しなさい。

問 2 あるタンパク質を希塩酸で加水分解した溶液がある。タンパク質の加水分解が完了していることを確認するのに適した呈色反応はどちらか。呈色反応の番号とその理由を答えなさい。なお、加水分解に用いた希塩酸は呈色反応に影響しないものとする。