

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 14 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]

$$H = 1.0 \quad C = 12.0 \quad N = 14.0 \quad O = 16.0 \quad Na = 23.0$$

[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、問1～4に答えなさい。

家庭で使われる掃除用の洗浄剤の容器には「まぜるな危険」と書かれているものがある。どのような洗剤をまぜると危険なのだろうか。この表記がある洗浄剤には大きく分けて2種類ある。一つは塩素系、もう一つは酸性の洗浄剤であり、塩素系の洗浄剤には次亜塩素酸の塩が、酸性の洗浄剤には塩酸などの酸が含まれている。

次亜塩素酸は塩素を水に溶かすと得られるが、この時(ア)を同時に生じる。次亜塩素酸は酸性条件下では不安定であるため、水酸化ナトリウムを加えて次亜塩素酸ナトリウムにしたものが洗浄剤として用いられている。酸と塩基を過不足なく中和して得られた塩を(イ)といい、次亜塩素酸と水酸化ナトリウムの(イ)である次亜塩素酸ナトリウムの水溶液は(ウ)性を示す。次亜塩素酸イオンは酸化剤であり、殺菌作用や漂白作用を示すため、消毒剤やカビ取り剤として使用される。次亜塩素酸のように分子中に酸素原子を含む酸を(エ)という。塩素の(エ)としては次亜塩素酸の他に亜塩素酸、塩素酸、過塩素酸がある。^a

酸性の洗浄剤に含まれる塩酸は、(ア)を水に溶かすと得られる。(ア)は塩化ナトリウムに濃硫酸を加えて加熱すると得られる、空気より(オ)い気体である。また、(ア)をアセチレンに付加させると(カ)を生じ、これを重合した(キ)は合成樹脂として生活用品に用いられる。

次亜塩素酸を塩酸と混合すると有毒な塩素の気体が発生し、非常に危険であるため、これらを含む洗浄剤には「まぜるな危険」という注意書きがなされている。塩素の気体は(ク)色で刺激臭があり、空気より(オ)い。また、常温で光により(ケ)と爆発的に反応して(ア)を生じることが知られている。塩素も酸化剤であり、同じハロゲンである臭素よりも酸化力は(コ)い。

問 1 文中の(ア)～(コ)に適切な語句または物質名を入れなさい。

問 2 塩素を水に溶解させた時の化学反応式を書きなさい。

問 3 塩素は工業的には塩化ナトリウム水溶液の電気分解によって得られる。炭素を電極として電気分解を行った場合に陽極と陰極でそれぞれ起こる反応を反応式で書きなさい。

問 4 下線部 a について以下の問いに答えなさい。

(1) 4 種類の化合物の化学式と Cl の酸化数を書きなさい。

(2) それぞれの化合物を水溶液にした時、酸性が強い順に並べなさい。解答欄には化学式を書きなさい。

2 A～Fの6種類の化合物を、それぞれ溶かした6種類の水溶液がある。これらの水溶液を試験管にとり、次の(1)～(6)の実験操作を行いその結果を比較した。問1～6に答えなさい。

- (1) 水溶液の色を観察したところ、物質Aが青色、物質Bが淡緑色、その他は無色であった。
- (2) 水酸化ナトリウム水溶液を少量加えると物質A、物質B、物質C、物質Dの水溶液では沈殿が生じ、更に過剰に加えると物質Cの水溶液では沈殿が溶解した。
- (3) 白金線の先にそれぞれの水溶液を付けてガスバーナーの外炎に入れ炎の色を見ると、物質Aは(ア)、物質Dは(イ)、物質Eは黄緑色、物質Fは赤紫色であった。
- (4) 希硫酸を加えると物質D、物質Eの水溶液では沈殿が生じた。
- (5) 少量の希塩酸を加えて酸性とした溶液に、硫化鉄に希塩酸を作用させて発生した^a気体を吹き込むと、物質Aの水溶液では沈殿が生じ、他の水溶液では変化がなかった。
- (6) 水溶液に少量のアンモニア水を加えた後、操作(5)と同じ気体を吹き込むと物質A、物質B、物質Cの水溶液では沈殿が生じた。

問 1 A～Fに該当する物質を、次の中から選び番号で答えなさい。

- ① KCl ② CaCl₂ ③ FeCl₂
④ CuCl₂ ⑤ ZnCl₂ ⑥ BaCl₂

問 2 操作(2)において、物質Cの水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えた時に生じた沈殿の化学式を書きなさい。また水酸化ナトリウム水溶液を過剰に加えた時に、沈殿が溶解して生じた陰イオンの化学式を書きなさい。

問 3 操作(3)において、(ア)と(イ)に入る色を、次の中から選び番号で答えなさい。

- ① 赤 色 ② 橙赤色 ③ 黄 色
④ 青緑色 ⑤ 紫 色

問 4 操作(4)において、物質Eの水溶液中で生じた沈殿の化学式と色を書きなさい。

問 5 操作(5)において、下線部aで発生した気体は、わずかに水に溶解し弱い酸性を示す。この気体の物質名を書きなさい。また気体の水溶液が酸性を示す理由を説明しなさい。

問 6 物質Bと物質Cは、操作(5)では沈殿が生じなかったが、操作(6)では沈殿が生じた。この理由を以下の語句を用いて述べなさい。ただし、何度使ってもよい。

水素イオン濃度、電離、溶解度積

3 次の文を読み、問1～8に答えなさい。

同じ分子式で表される化合物で互いに異なるものを異性体と呼ぶ。このうち、構造の異なるものは構造異性体と呼ばれる。構造異性体は互いに異なる物理的および化学的性質を示す。

分子式 $C_4H_{10}O$ で表される化合物には(ア)種類の構造異性体が存在し、沸点の違いによって二つのグループに分類される。沸点の低い(約 51°C 以下)第一のグループは(イ)種類の化合物からなり、^a沸点の高い(約 82°C 以上)第二のグループには(ウ)種類の化合物が属する。^b

この二つのグループの化合物は化学的な性質も大きく異なり、^c金属ナトリウムを加えると 。

構造異性体間の化学的な性質の違いは、第二のグループの中においてもはっきりと観察される。^d適当な酸化剤、たとえば二クロム酸カリウムの希硫酸溶液、を加えたとき(エ)種類の化合物とは反応するが、(オ)種類の化合物とは反応しない。

分子内に二つのカルボキシル基を持つ(化合物A)と(化合物B)も同一の分子式 $C_4H_4O_4$ で表される異性体である。両者はシーストランス異性体の関係にあり、構造異性体と同様、お互いに異なる物理的および化学的性質を示す。

(化合物A)は容易に水に溶けて弱酸性を示すが、(化合物B)は水に溶けにくい。^e融点は(化合物B)のほうが高く、加熱による分子内の脱水反応は(化合物A)でのみ起こる。

光学異性体は、構造異性体やシーストランス異性体とは異なり、異性体間の物理的および化学的性質はほぼ同じである。たとえば、分子式 $C_9H_{11}NO_2$ の α -アミノ酸であるフェニルアラニンには(カ)種類の光学異性体^fが存在するが、その融点や溶解度は同一である。われわれの体を構成するタンパク質は、主として約(キ)種類の α -アミノ酸から成り立っており、このうち^g光学異性体を持たないものはグリシンのみである。

問 1 文中の(ア)～(キ)に適切な数字を入れなさい。

問 2 下線部 a について、第一のグループに分類される化合物の構造式をすべて書きなさい。また、このような構造の化合物は一般的になんと呼ばれるか答えなさい。

問 3 下線部 c の空欄部分にもっとも適した文を以下から選び番号で答えなさい。

- ① 第一のグループの化合物だけが反応し、気体を発生する
- ② 第二のグループの化合物だけが反応し、気体を発生する
- ③ 第一のグループの化合物だけが反応し、黄色の沈殿を生じる
- ④ 第二のグループの化合物だけが反応し、黄色の沈殿を生じる

問 4 下線部 d について、第二のグループの化合物のうち、二クロム酸カリウムと反応するものについて、その構造式と生成物の構造式をすべて書き両者を線で結びなさい。なお、この反応では十分な量の二クロム酸カリウムを用い、酸化反応は完結しているものとする。

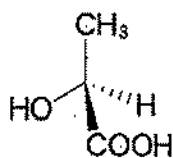
問 5 (化合物 A) と (化合物 B) の名前と構造式を書きなさい。

問 6 分子間力が強いほど、沸点と融点は高くなることが知られている。

- (1) 下線部 b について、第二のグループの分子に特徴的な分子間力の名前を答えなさい。
- (2) 下線部 e より、(化合物 A) と比較すると、(化合物 B) は結晶中で分子どうしがより強く引きつけあっていることがわかる。その理由を答えなさい。

問 7 下線部 f について、フェニルアラニンの光学異性体を立体構造が明確にわかるように例にならってすべて書きなさい。

(例) 乳酸の光学異性体の一つ



注：結合の表記について
は紙面奥側を向いた結合を表し、
は紙面手前側を向いた結合を表す。

問 8 下線部 g について、グリシンの構造は、光学異性体を持つ他のアミノ酸の構造と比べてどのような違いがあるか説明しなさい。

問題は次ページに続く。

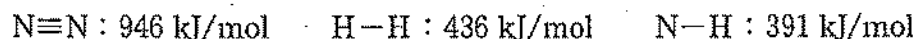
4 下の文を読み、問1～5に答えなさい。

農業用肥料等の原料であるアンモニアは窒素源として重要な物質であり、その工業的合成法は下記のような化学反応を利用する。



この反応は、副生成物が全くないことから過去100年間にわたって用いられてきたが、可逆反応であるので、生成物のアンモニアを効率よく得るためには、温度、圧力、濃度などの反応条件を工夫する必要がある。反応物の窒素は化学的に安定しているので、工業的には鉄を主成分とする触媒を用いて約500℃、 $3 \times 10^7 \sim 5 \times 10^7 \text{ Pa}$ の条件下で合成が行われている。

問1 以下に示す結合エネルギーのデータを用い、式1の反応の熱化学方程式を書きなさい。



問2 この工業的合成法の名前を書きなさい。

問3 触媒を加えることによる変化についてそれぞれ正しいものを選び番号で答えなさい。

- (1) 反応速度は(①速くなる ②遅くなる ③変化しない)。
- (2) 活性化エネルギーは(④大きくなる ⑤小さくなる ⑥変化しない)。
- (3) 反応熱は(⑦大きくなる ⑧小さくなる ⑨変化しない)。

問4 一般に温度が高いほど反応速度は速くなる。この理由を以下の語句を用いて述べなさい。ただし、何度用いてもよい。

活性化エネルギー、衝突、分子数

問 5 平衡状態にある可逆反応に対して反応条件を変化させると、ある原理に基づいて新しい平衡状態に移動する。

(1) この原理の名前を書きなさい。

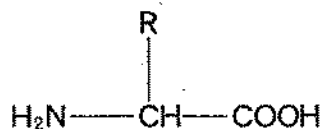
(2) 式 1 の平衡をアンモニアを生産する方向に移動させるための手段として正しいものをすべて選び番号で答えなさい。

- | | |
|---------------|------------------|
| ① 温度を高くする。 | ② 温度を低くする。 |
| ③ 圧力を高くする。 | ④ 圧力を低くする。 |
| ⑤ 触媒を加える。 | ⑥ 窒素の分圧を高くする。 |
| ⑦ 水素の分圧を高くする。 | ⑧ アンモニアの分圧を高くする。 |

(3) 容積が 50 L の容器に 1.0 mol のアンモニアと 1.0 mol の水素を入れて 520 K に保った。反応が平衡状態に達した時に生成したアンモニアは 0.60 mol であった。この時の水素のモル数を求めなさい。

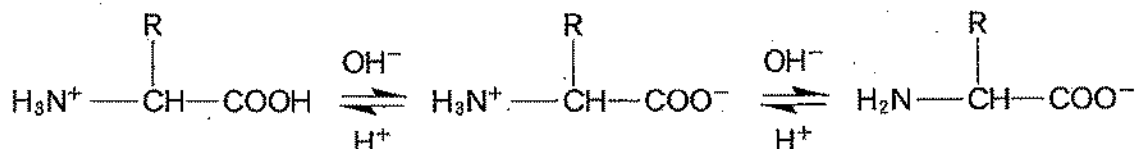
5 次の文を読み、問1～4に答えなさい。

天然の α -アミノ酸は、一般に下の構造式で表され、タンパク質を構成するものとして知られている。



この構造式中のRは側鎖と呼ばれる部分であり、アラニンではRは CH_3 、グルタミン酸ではRは $(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ である。 α -アミノ酸は少なくとも一つのアミノ基とカルボキシル基をもつため、結晶をつくるときは水素イオンがカルボキシル基からアミノ基に移動した構造をとる。このような、一つの分子の中に正負の電荷を合わせもつイオンを(ア)と呼ぶ。

水溶液中では、下の図のような電離平衡が存在し、溶液のpHによってこれら3種類のイオンの割合は変化する。



ここではこれらの3種類のイオンのうち、陰イオンをイオンA、(ア)をイオンB、陽イオンをイオンCとする。イオンA、B、Cのもつ電荷はそれぞれ -1 、 0 、 $+1$ である。3種類のイオンがもつ電荷が全体として 0 になるときのpHを、その α -アミノ酸の(イ)と呼ぶ。イオンA、B、Cの濃度をそれぞれ[A]、[B]、[C]で表す。pHが(イ)に等しいとき、次の式が成り立つ。

$$-1 \times [\text{A}] + (\text{ウ}) \times [\text{B}] + (\text{エ}) \times [\text{C}] = 0 \quad (\text{式1})$$

イオンBの電離平衡定数を K_B 、イオンCの電離平衡定数を K_C とすれば、次の式が成り立つ。

$$K_B = (\text{オ}) \times \frac{[\text{H}^+]}{[\text{B}]} \quad (\text{式2})$$

$$K_C = (\text{カ}) \times \frac{[\text{H}^+]}{[\text{C}]} \quad (\text{式3})$$

以上のことから、pHが(イ)に等しいとき、pHは K_B と K_C を用いて次のように表される。

$$\text{pH} = -\log_{10}(\text{ク}) \quad (\text{式4})$$

ポリペプチドは、側鎖以外のアミノ基とカルボキシル基がペプチド結合によって縮合した多数の α -アミノ酸からなる鎖状の高分子である。ここで、アラニン(分子量 = 89.0)とグルタミン酸(分子量 = 147)がその側鎖の構造を維持したままポリペプチドになった高分子化合物Pについて調べた。Pは塩基性の水溶液に溶解し、側鎖のカルボキシル基が十分に電離した結果、(ケ)の電荷を帯びた状態になった。次に水溶液を十分に(コ)性にしたところ、Pの電離平衡が移動して、ほとんど電荷を帯びない状態になった。その結果、Pは水溶性を失い、沈殿物として容易に単離された。このときの分子量を測定すると、約 1.30×10^4 であった。続いてエタノールとの脱水縮合反応によりこれを完全にエステル化してから分子量を測定すると、約 2.10×10^3 だけ増加した。これは分子全体で、約(シ)個のカルボキシル基がエステル化されたことに相当し、したがって、Pは約(ス)個のグルタミン酸と約(セ)個のアラニンからなるポリペプチドであることがわかった。

問 1 (ア), (イ)に適切な語句を; (ウ), (エ)に適切な数値を
入れなさい。また(オ), (カ)を埋めて式2, 式3を完成させなさい。
い。

問 2 式1~3が成り立つ条件で, pHを K_B と K_C から求める計算式を導く過
程を解答欄キに示しなさい。また, (ク)に適切な式を入れなさい。

問 3 (ケ), (コ)に入る適切な語句を次から選び番号で答えなさい。

- | | | | |
|------|------|-----|------|
| ① 有機 | ② 無機 | ③ 酸 | ④ 塩基 |
| ⑤ 正 | ⑥ 負 | ⑦ 陽 | ⑧ 陰 |

問 4 (シ)~(セ)に当てはまる適切な整数値を, 小数点以下第1位を四
捨五入して求めなさい。その計算の過程を解答欄サに示しなさい。