

# 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15ページである。
3. 「解答始め」の合図があったら、まず、黒板に掲示又は板書してある問題冊子ページ数・解答用紙枚数・下書き用紙枚数が、自分に配付された数と合っているか確認し、もし数が合わない場合は手を高く挙げ申し出ること。次に、解答用紙をミシン目に沿って落ち着いて丁寧に別々に切り離し、学部名・受験番号・氏名を必ずすべての解答用紙の指定された箇所に記入してから、解答を始めること。
4. 解答は、必ず解答用紙の指定された箇所に、問題に指示してある方法で記入すること。
5. 気体は全て理想気体と考えなさい。1ページに原子量、定数が記載してあるの  
で、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 = 1.01    C = 12.0    N = 14.0    O = 16.0    S = 32.1    Na = 23.0

Ca = 40.1    Al = 27.0    Ba = 137    Fe = 55.9    Cu = 63.5

[気体定数]

$R = 8.31 \text{ m}^3 \text{ Pa K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8.31 \times 10^3 \text{ L Pa K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

1 以下の文章を読み、問1～問9に答えなさい。

典型元素は、周期表の1族と2族および12族から(ア)族までの元素である。第1から第6周期には(イ)種類の典型元素が存在し、その単体のほぼ半数は金属である。第1から第6周期の非金属典型元素のうち、その単体が常温常圧で固体であるものは(ウ)種類、液体であるものは(エ)種類、気体であるものは(オ)種類である。

元素の種類は陽子の数によって決まる。同じ数の陽子を持ちながら、中性子数の異なる原子が存在する。これを同位体とよぶ。たとえば、ホウ素は(カ)族に属する原子番号(キ)の非金属元素であり、天然には $\{ \text{多} \}$ Bがより多く見いだされるが、同位体である $\{ \text{少} \}$ Bも存在する。この二種類の同位体の存在割合は、それぞれ(シ)%と(ス)%であるため、ホウ素の原子量は10.8となる。

同じ元素の単体であって、性質の異なる物質を同素体と呼ぶ。たとえば、炭素は(セ)族に属する原子番号(ソ)の非金属元素であり、その単体は、ダイヤモンドや黒鉛(グラファイト)のような鉱物として天然に存在するもののほか、1985年には炭素の同素体として $\text{C}_{60}$ の分子式を持つ二十面体のサッカーボール状分子フラーレン(バックミンスターフラーレン)が合成され、その構造が明らかにされた。

炭素および炭素を含む化合物を空気中で完全燃焼させると二酸化炭素を生じる。二酸化炭素は常圧では液体にはならない。二酸化炭素の固体はドライアイスとよばれ、常圧では $-78.5\text{ }^\circ\text{C}$ 以上の温度で固体から直接気体へと変化する。

二酸化炭素は比較的安定な分子であるが、還元性の強い金属とはさまざまな反応を示す。たとえば、マグネシウムを熱すると二酸化炭素中でも強い光を発しながら反応することが知られている。また、常温常圧の条件では、塊状の鉄とは反応しないが、微細な鉄粉と水と二酸化炭素から炭酸鉄(II)と水素が生じることが報告されている。

二酸化炭素は水溶性の分子であり、特にアルカリ性の水溶液には容易に吸収されて、炭酸塩を生じる。2族元素のうち、マグネシウム塩およびアルカリ土類金属塩のアルカリ性水溶液に二酸化炭素を吹き込むと、炭酸塩の沈殿を生じるが、さらに二酸化炭素を吹き込み続けると沈殿は溶解する。石灰石を多く含む地域で鍾乳洞などの特徴的な地形が生じるのは、この反応が原因である。石灰石の主成分は( A )であり、地下水に溶け込んだ二酸化炭素によって水溶性の( B )を生じるため、容易に侵食され洞窟ができる。同時に、( B )の水溶液は空気中にさらされると徐々に二酸化炭素を放出し( A )を析出するため、鍾乳石などが成長する。( A )をガスバーナーなどで強熱すると二酸化炭素と( C )を生じる。( C )は生石灰とも呼ばれ、水と反応して発熱しながら( D )を生じるため、乾燥剤として利用されている。

問 1 ( ア ) ~ ( タ ) に適切な整数を記入しなさい。

問 2 ( A ) ~ ( D ) に適切な化学式を記入しなさい。

問 3 下線部①について、第 1 から第 6 周期の典型元素の金属の単体に関する説明として下の(1)~(3)を示している。正しいものの番号の上に○印をつけなさい。誤っているものには番号の上に×印をつけ、誤っている部分を二重線で消した上で、正しい記述となるように修正しなさい。修正する文字数は最小限にすること。

- (1) 水素を除く 1 族元素の単体はすべて金属であり、その融点は原子番号が大きいほど高い。
- (2) すべての金属は自由電子を介する金属結合によってできており、電気伝導性を示す。
- (3) 12 族元素の単体はすべて金属であり、2 価の陰イオンになりやすい。

問 4 下線部②について、ダイヤモンドと黒鉛(グラファイト)に共通する事項と、それぞれに特有の事項を、次の選択肢の中からすべて選び、記号で答えなさい。

選択肢

- |                |                 |
|----------------|-----------------|
| (a) 共有結合の結晶である | (b) イオン結晶である    |
| (c) 分子結晶である    | (d) 電気を通す       |
| (e) 可燃性である     | (f) 網目状の平面構造を持つ |
| (g) 水に溶けにくい    | (h) 硬度が高い       |
| (i) 無色の結晶となる   | (j) 黒色の結晶となる    |

問 5 下線部③について、 $-78.5^{\circ}\text{C}$ 、1気圧におけるドライアイスの密度は、 $1.56\text{ g/cm}^3$ である。気体の二酸化炭素を理想気体と仮定すると、 $-78.5^{\circ}\text{C}$ のドライアイスが完全に気化して $0^{\circ}\text{C}$ 、1気圧の気体になった場合、その体積は何倍になるか、有効数字3桁で答えなさい。計算過程も示しなさい。

問 6 下線部④の反応を反応式で示しなさい。

問 7 下線部⑤の反応を反応式で示しなさい。

問 8 下線部⑥について、なぜ微細な鉄粉を用いるとこのような反応が進むのか、説明しなさい。

問 9 下線部⑦について、炭酸ナトリウムの工業的な製法であるアンモニアソーダ法の最初の過程は、アンモニアを含んだ飽和食塩水と二酸化炭素から炭酸水素ナトリウムを沈殿として析出させる反応である。

- (1) この反応を反応式で示しなさい。
- (2) 飽和食塩水に二酸化炭素を吹き込んでも、炭酸水素ナトリウムは沈殿しない。その理由を説明しなさい。

問題は次ページに続く。

2 次の文章を読み、問1～問7に答えなさい。

鉄は、古来より重要な金属の一つであり、現代社会においても広く利用されている元素である。古くは、たたら製鉄と呼ばれる製錬法により、砂鉄に含まれる酸化鉄を木炭と共に加熱し(ア)反応により鉄を得ていた。現代では、酸化鉄を含む(イ)と、炭素を主成分とする(ウ)を石灰石とともに溶鉱炉へ投入し製錬を行う。溶鉱炉内に熱風を送り込むと、(ウ)の燃焼により一酸化炭素が生成する。生成した一酸化炭素により(イ)中の酸化鉄は(ア)され、約4%の炭素を含み硬くてもろい性質の鉄である(エ)となる。これを溶鉱炉より転炉に移し、酸素を吹き込み、炭素含有量を減少させた鉄が(オ)である。これは硬くて粘り強い性質を有するので、建材や鉄道レールなど多方面に利用される。今日では、次世代の製鉄法として、(ウ)の代わりに(ア)剤として(カ)を用いて鉄を得る方法が検討されている。(オ)を板状に加工し、亜鉛にて表面をめっきしたものを(キ)といい、同様にスズでめっきしたものを(ク)という。両者に傷がつき鉄が露出した場合、(キ)の方がさびにくいため、建材などの用途では(キ)が使用されることが多い。鉄は、塩酸または希硫酸を加えると可燃性気体である(カ)を発生して溶解するが、濃硝酸を加えても溶解しない。これは鉄表面に化学的に安定な酸化被膜を形成し(ケ)と呼ばれる状態となるからである。

問1 (ア)～(ケ)に当てはまる適切な語句を答えなさい。

問2 下線部①において、一酸化炭素が発生する主たる反応を反応式で書きなさい。

問 3 (イ)に含まれる酸化鉄は $\text{Fe}_2\text{O}_3$ であるとして、下線部②で述べている反応を反応式で記すとともに、この反応における鉄(Fe)と炭素(C)の酸化数変化を答えなさい。また、この反応式をもとに(イ)中に $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を90%含むとしたとき、1.0tの(イ)より何tの鉄が製造できるかを答えなさい。計算では、製鉄の過程で $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に含まれる鉄がすべて鉄単体に変換するものと仮定し、有効数字2桁で答えなさい。計算過程も示しなさい。

問 4 下線部③で述べている次世代の製鉄法は、現在工業的に用いられている製鉄法と比較して、環境への負荷を低減することを目的としている。下線部③の反応について、(イ)に含まれる酸化鉄を $\text{Fe}_2\text{O}_3$ として反応式を示し、なぜ環境負荷が低くなるのか理由を説明しなさい。

問 5 下線部④について、(キ)がさびにくい理由を、鉄、亜鉛のイオン化傾向の違いという観点から説明しなさい。

問 6 下線部⑤について、鉄と同じく(ケ)のような状態となり濃硝酸に溶解しないその他の元素名を一つ答えなさい。

問 7 固体の鉄単体は、常温では体心立方格子とよばれる原子配列の結晶を形成する。

(1) この単位格子中に含まれる、鉄原子の個数を答えなさい。

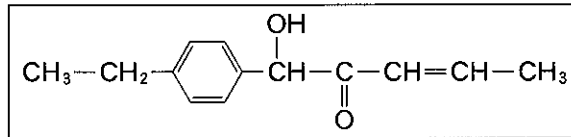
(2) 鉄原子を半径 $r$ の真球であると仮定して、単位格子の一辺の長さを $a$ を用いて表しなさい。式の導出過程も示しなさい。

(3) 鉄単体の体心立方格子の一辺の長さを $2.9 \times 10^{-8}$  cm、鉄の密度を $7.9 \text{ g/cm}^3$ として、鉄1 molあたりの原子数を算出しなさい。計算過程を示し、有効数字2桁で答えなさい。



- 3 次の文章(i)~(iii)を読み, 問1~問9に答えなさい。なお, 構造式を記入するときは, 記入例にならって記すこと。

構造式の記入例:



- (i) 図1は分子の組成を決定するための元素分析装置で, 燃焼管と2つの吸収管が連結されている。この装置の使用法は次の通りである。まず, 乾燥した酸素を通気させながら試料をバーナーで加熱する。次に, 発生した燃焼ガスをバーナーで加熱された(ア)の中を通過させ, さらに, (イ)と(ウ)が充填された管の中を順に通過させる。最後に, (イ)と(ウ)の重量変化を測定する。

炭素, 水素, 酸素からなる化合物Aがある。図1の装置を用いて化合物A 66 mgを完全燃焼させたところ, (イ)の重量が81 mg, (ウ)の重量が165 mg増加した。また, 別の方法で化合物Aの分子量を測定すると88であった。化合物Aに少量の単体のナトリウムを加えたところ, 水素が発生した。一方, 化合物Aを硫酸酸性二クロム酸カリウムで酸化しようとしたが反応しなかった。

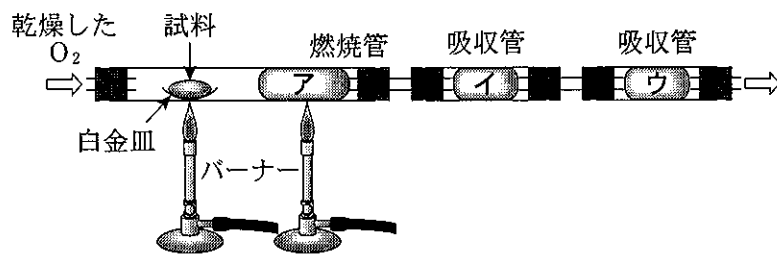


図1

問 1 図 1 の(ア)~(ウ)に用いられる、最も適切な物質名を次の選択肢から選び、記号で答えなさい。さらに、それぞれの役割について答えなさい。

選択肢

- |                |             |
|----------------|-------------|
| (a) 硫酸銅(Ⅱ)五水和物 | (b) 塩化カルシウム |
| (c) 酸化銅(Ⅱ)     | (d) セルロース   |
| (e) ソーダ石灰      | (f) 炭酸カルシウム |

問 2 化合物 A の分子式と構造式を答えなさい。分子式の導出過程も解答欄の枠内に示しなさい。

(ii) 化合物 B (分子式  $C_{10}H_{10}O_2$ ) のエステル結合を完全に加水分解したところ、安息香酸と化合物 C が得られた。化合物 C をアンモニア性硝酸銀水溶液に加えて穏やかに加熱したところ、<sup>①</sup>銀が析出した。また、化合物 B を含む溶液を、少量の臭素を含む別の溶液に加えたところ溶液の色が変化した。<sup>②</sup>

問 3 下線部<sup>①</sup>について、この反応の名称を答えなさい。

問 4 下線部<sup>②</sup>について、どのように色が変わったのか答えなさい。

問 5 化合物 B の構造式を書きなさい。導出理由も解答欄の枠内に示しなさい。

問 6 化合物 B 48.6 g を、白金触媒を用いて常温常圧の水素と反応させたとき、標準状態で何 L の水素が必要となるか。有効数字 3 桁で答えなさい。計算過程も解答欄の枠内に示しなさい。

(iii) ナトリウムフェノキシドを高温高圧下で二酸化炭素と反応させた後、希硫酸を作用させ化合物 D を得た。化合物 D を硫酸酸性条件下で無水酢酸と反応させたところ化合物 E を得た。一方、化合物 D をメタノールに溶かし、少量の濃硫酸を加え、穏やかに加熱したところ、化合物 F を得た。

化合物 E, F の混合物から、以下の操作を行いそれぞれの化合物の分離を行った。化合物 E, F の混合物をジエチルエーテルに溶かし、(エ)を加えよく振り混ぜたあと、ジエチルエーテル層と水層に分離した。分離したジエチルエーテル層を濃縮したところ(X)が得られ、分離した水層に(オ)を加えたところ(Y)が遊離した。

問 7 化合物 D, E, F の構造式と名称を書きなさい。

問 8 (エ), (オ)に入る最も適切なものを次の選択肢から選び、記号で答えなさい。

選択肢

- |                |                  |
|----------------|------------------|
| (a) 塩化ナトリウム水溶液 | (b) 炭酸水素ナトリウム水溶液 |
| (c) 蒸留水        | (d) 水酸化ナトリウム水溶液  |
| (e) 希塩酸        |                  |

問 9 (Y)は化合物 E, F のどちらであるか記号で答えなさい。また、化合物 E, F が分離できたかどうかを確かめるために塩化鉄(III)水溶液を用いる方法が挙げられる。化合物 E, F についてどのような結果を与えるか答えなさい。

問題は次ページに続く。

4 次の文章を読み、問1～問7に答えなさい。

アミノ酸や単糖は一般に水に溶けやすく、有機溶媒には溶けにくい。

アミノ酸が水に溶けやすい理由は、分子内に塩基性の(ア)基と酸性の(イ)基があり、電離した構造をとるためである。図1はアラニンのpHによる構造変化を示したものである。アラニンは酸性の水溶液中では状態Aになり、アルカリ性水溶液中では状態Cになる。状態Bのような正・負の電荷をあわせもったイオンを(ウ)イオンといい、電荷がつり合った時のpHを等電点という。アラニンの等電点は6.0である。このため、pH 10.0の緩衝液で湿らせたろ紙の中心にアラニン水溶液をつけて、直流電圧をかけると、(エ)側に移動する。移動したアラニンは、アミノ基と反応する試薬を吹きつけて加温することで発色させることができる。<sup>①</sup>アミノ酸同士が脱水縮合して生じる(オ)結合は特にペプチド結合と称される。多数のアミノ酸がペプチド結合により重合することでタンパク質が形成される。等電点を利用した電気泳動は、アミノ酸だけでなくタンパク質でも可能である。<sup>②</sup>

単糖が水に溶けやすい理由は、単糖の分子中に多く含まれている(カ)基と水分子との間に(キ)結合が生じるためである。グルコースは水溶液中でその一部が(ク)基をもつ鎖状構造になるため、還元性を示す。還元性を示すグルコースやフルクトースなどの単糖は、フェーリング液による還元反応により生じる酸化銅(I)の沈殿物の量を測定することで定量することができる。一方、スクロースはグルコースとフルクトースが脱水縮合して(ケ)結合を形成した還元性を示さない二糖である。このため、還元反応を利用した方法では検出できない。しかし、スクロースにスクラーゼや(コ)などの酵素を作用させることで、還元性を示すグルコースとフルクトースに加水分解することができる。<sup>③</sup>

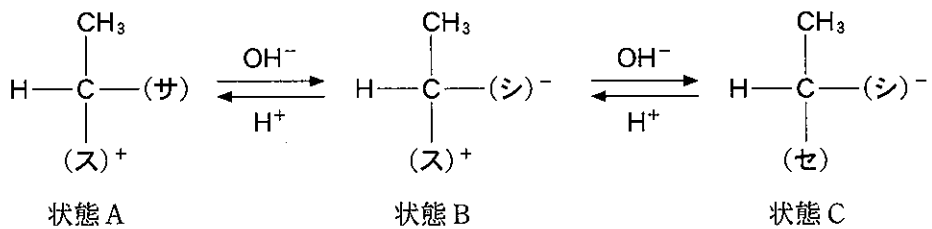


図 1

問 1 文中の空欄(ア)~(コ)に入る最も適切な語を次の選択肢から選び、記号で答えなさい。

選択肢

- |           |             |           |
|-----------|-------------|-----------|
| (a) ヒドロキシ | (b) アルデヒド   | (c) グリコシド |
| (d) アミド   | (e) ケトン     | (f) カルボキシ |
| (g) アミノ   | (h) エステル    | (i) イオン   |
| (j) 水素    | (k) カルボニル   | (l) 配位    |
| (m) 双性    | (n) 極性      | (o) カタラーゼ |
| (p) トリプシン | (q) インベルターゼ | (r) 陽極    |
| (s) 陰極    |             |           |

問 2 図 1 の空欄(サ)~(セ)に入る適切な原子団を書きなさい。

問 3 下線部①について、この呈色反応の反応名を答えなさい。

問 4 下線部②について、この理由を説明しなさい。

問 5 図 2 は水溶液中でのグルコースとフルクトースの構造のうち、 $\alpha$  型の環状構造と鎖状構造との平衡関係を表したものである。ただし、鎖状構造の還元作用を示す構造は省かれている。

- (1) 解答欄に示したグルコースとフルクトースの鎖状構造を構造式の一部として利用して、還元作用を示す構造を追記することにより、グルコースとフルクトースの鎖状構造を完成させなさい。

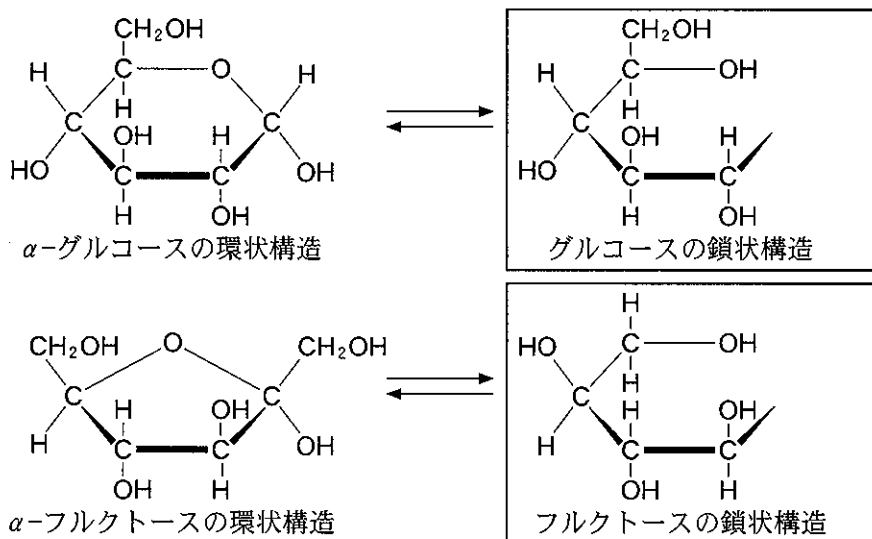


図 2

- (2) スクロースは  $\alpha$ -グルコースの 1 位と  $\beta$ -フルクトースの 2 位の OH の間で脱水縮合した構造である。解答欄に示した糖を構造式の一部として利用し、スクロースの構造式を完成させなさい。

問 6 質量パーセント濃度 1.20 % のスクロース水溶液 570 mL を完全に加水分解してグルコースとフルクトースの混合物を調製した。

- (1) この加水分解を行う前のスクロースの質量は何 g か。計算過程を示して、有効数字 3 桁で答えなさい。ただし、スクロース水溶液の密度は 1.00 g/mL とする。
- (2) このスクロース加水分解物にフェーリング液を加えて加熱すると酸化銅 (I) の沈殿物は何 g 生じるか。計算過程を示して、有効数字 3 桁で答えなさい。ただし、単糖類 1.00 mol を含む水溶液にフェーリング液を作用させた場合、酸化銅 (I) 1.00 mol が完全に沈殿するものとする。

問 7 下線部③について、酵素を用いることなくスクロースを単糖に加水分解する方法を書きなさい。