

科 目	化 学
--------	-----

理学部・医学部・薬学部・工学部・都市デザイン学部

注 意

1. 開始の合図があるまで、この問題冊子を開いてはいけません。
2. この問題冊子は、全部で8ページです。解答用紙は6枚、計算用紙は2枚で、問題冊子とは別になっています。試験開始の合図があつてから確認してください。
3. 問題冊子あるいは解答用紙に、文字などの印刷不鮮明、ページの落丁・乱丁、汚れなどがあつた場合は、手を挙げて監督者に知らせてください。
4. 試験開始後に、すべての解答用紙（6枚）上部の指定欄に志望学部を記入し、受験番号欄（2カ所）に算用数字で受験番号を記入してください。氏名を書いてはいけません。
5. 解答は、解答用紙の所定欄に明瞭に記入してください。解答用紙の所定欄以外に記入した解答は、採点の対象としません。
6. すべての解答用紙（6枚）を提出してください。
7. 問題は 1 ～ 4 の4問です。すべての問題を解答してください。
8. 問題冊子、計算用紙は持ち帰ってください。

(注意) 字数制限のある解答の場合、アルファベット、数字、符号、記号などは1字とする。元素記号は、アルファベットの字数で文字数を数える。例えば、 Fe^{3+} は4文字である。

1 次の文章 (I)、(II)を読み、以下の問いに答えよ。

(I) 硫酸銅(II)五水和物の結晶を加熱すると水分子が失われ、最終的に の硫酸銅(II)無水塩が得られる。硫酸銅(II)の水溶液に少量のアンモニア水を加えると の沈殿が生じる。ここにさらに過剰のアンモニア水を加えると、テトラアンミン銅(II)イオンが生じて の溶液が得られる。テトラアンミン銅(II)イオンは、図1に示すように、銅イオンを中心として周囲に4つのアンモニアが結合した正方形の構造をとる。このように、中心の金属イオンに、非共有電子対を持つ分子または陰イオンが配位結合してできた

イオンを、錯イオンという。錯イオンの中で、配位結合した分子またはイオンを配位子といい、その数を配位数という。テトラアンミン銅(II)イオンの配位数は4である。一般に、配位数の異なる錯イオンは異なる構造をとる。たとえば、ヘキサシアニド鉄(III)酸イオンの配位数は6で、図2に示すように、鉄イオンを中心とする正八面体構造をとる。

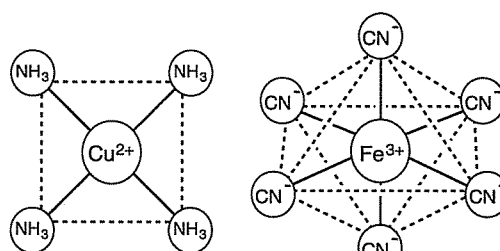


図1

図2

いずれも実線は配位結合を示し、点線は構造をわかりやすくするための補助線である。

問1 ~ にあてはまる最も適した色を次の語群の中から選んで記せ。

赤橙色	青白色	濃緑色	黒色	深青色	黄色	白色	赤褐色
-----	-----	-----	----	-----	----	----	-----

問2 金属イオンMに2種類の配位子AとBが2つずつ結合した、配位数4の錯イオン $[\text{MA}_2\text{B}_2]$ が正方形の構造をとる場合、その異性体は何種類存在するか。数字で示せ。

問3 金属イオンMに2種類の配位子AとBが3つずつ結合した、配位数6の錯イオン $[\text{MA}_3\text{B}_3]$ が正八面体の構造をとる場合、その異性体は何種類存在するか。数字で示せ。

(次のページへ続く)

(II) 金属や金属化合物の精製もしくは製造にはしばしば電気化学的方法が用いられる。例えば、(i) 硫酸銅(II)水溶液の電気分解により高純度の銅が得られ、また、イオン交換膜を使った塩化ナトリウム水溶液の電気分解により水酸化ナトリウムが得られる。

図3はイオン交換膜を使った塩化ナトリウム水溶液の電気分解装置の模式図である。(ii) 陽イオン交換膜(陰イオンは通さず陽イオンは通す膜)で仕切った水槽の、陽極側に飽和食塩水を、陰極側にごく薄い水酸化ナトリウム水溶液を入れて電気分解を行う。

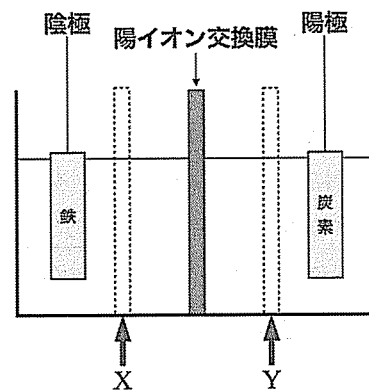


図3

問4 下線部(i)について、銅の電解精錬では純銅と粗銅が電極に用いられる。陽極に用いられるのはどちらか。

問5 下線部(i)について、硫酸銅(II)水溶液を 4.00 A の電流で電気分解したとき、電極に析出する金属銅を 1.27 g 得るために必要な時間は何秒か。有効数字3桁で記せ。銅の原子量は 63.5、ファラデー定数は 9.65×10^4 C/mol とし、流れた電流はすべて電気分解に使われたものとする。計算過程も記せ。

問6 下線部(ii)について、陽極と陰極ではそれぞれ異なる気体が発生する。それぞれの電極でおこる反応を、電子 e^- を用いたイオン反応式で示せ。

問7 下線部(ii)について、この電気分解によって溶液中のナトリウムイオンの濃度が増加するのは、陽極側と陰極側のどちらか。またその理由を 60 文字以内で説明せよ。

問8 図3の装置に陰イオン交換膜(陽イオンは通さず陰イオンは通す膜)を追加して、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜で挟まれた部分のイオンの濃度を減少させるには、図中の X, Y のいずれの位置に陰イオン交換膜を追加すればよいか。またその理由を 60 文字以内で説明せよ。

(以下 余 白)

2 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

電気陰性度の異なる2つの原子が共有結合した分子では、共有電子対を引き付けようとする強さが元素によって異なるため、分子内の電荷の分布にかたよりができる。その結果、電気陰性度の大きいほうの原子がわずかに **ア** の電荷を帯び、小さいほうの原子が反対符号の電荷を帯びている。正極と負極が結合に沿って存在することから「結合に極性がある」という。(i) 一般に、極性のある二原子分子間には静電的な引力が作用するが、温度が高く、分子の回転運動が激しいとき、この静電的な引力の平均値は小さくなる傾向を示す。

電気陰性度の等しい原子が結合した極性のない二原子分子においても、瞬間的に分子内の電荷の分布がかたよったり、隣接する極性分子によって電荷の分布のかたよりが誘起されたりすることによって、分子間に静電的な引力が作用する。電荷の分布のかたよりに由来するこれらの力を「ファンデルワールス力」という。一般に、ファンデルワールス力は分子量が大きいほど強い傾向がある。フッ素、塩素、臭素、ヨウ素はいずれも極性のない二原子分子であるが、飽和蒸気圧が大気圧と等しくなる温度は、ヨウ素のほうがフッ素より **イ**。

3 個以上の原子が結合した分子では、結合に極性がある場合でも、各結合の電荷の分布のかたよりの効果が打ち消し合って、分子全体では極性を示さないことがある。たとえば **ウ** は、結合には極性があるが分子全体では無極性である。

フッ化水素は、電気陰性度の大きいフッ素原子と小さい水素原子が結合しており、電荷の分布のかたよりが大きいため、隣り合う分子が水素原子を仲立ちとして引き合う「水素結合」を生じる。一般に、水素結合はファンデルワールス力より **エ** ため、フッ化水素の飽和蒸気圧が大気圧と等しくなる温度は塩化水素より **オ**。

分子間に作用するファンデルワールス力や水素結合などの引力をあわせて「分子間力」という。一般に、温度が十分 **カ** ，分子間力の影響が **キ** とき、分子どうしはお互いの表面が接触するほど接近し、その場で振動したり回転したりするだけで、自由に移動することができない状態になる。このとき多くの物質では、分子が規則的に配列している。この状態の物質に熱を加えると、分子の振動や回転が激しくなり、ある温度に達すると一部の分子は、分子どうしが接近した状態のまま自由に移動できるようになる。このときから、すべての分子が接近した状態のまま自由に移動できるようになるまでに加えた熱を **ク** といい、(ii) この過程では熱を加え続けても温度は一定である。このことは、分子が規則的に配列した状態から乱雑に分布した状態へと変化するために熱が使われたことを示す。

分子が接近した状態のまますべての分子が自由に移動できるようになった物質を冷却すると、ある温度に達したとき、一部の分子は自由に移動できなくなる。この温度を **ケ** という。一般的には、この温度に達したあと冷却を続けると、(iii) すべての分子が自由に移動できなくなるまで温度は一定である。 特定の条件下においては、この温度より低い温度でもすべての分子が自由に移動できる状態が維持されることがある。この現象を **コ** という。

(次のページへ続く)

問1

ア

 ~

コ

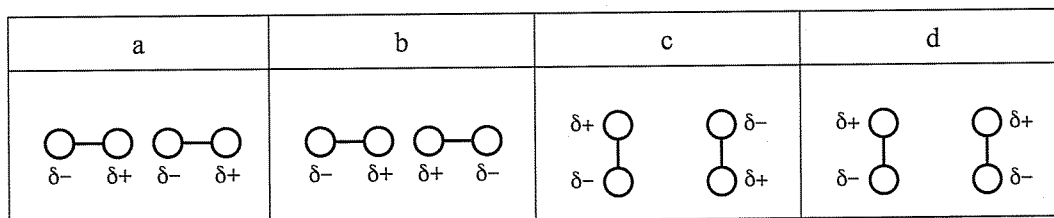
 にあてはまる最も適した語句を次の語群の中から1つ選んで記せ。

ア	正, 負
イ	高い, 低い
ウ	硫化水素, 二酸化炭素, 水
エ	強い, 弱い
オ	高い, 低い

カ	高く, 低く
キ	大きい, 小さい
ク	融解熱, 蒸発熱, 昇華熱
ケ	昇華点, 凝縮点, 凝固点
コ	過飽和, 過冷却, 過熱

問2 下線部(i)について, 以下の各問いに答えよ。

(1) 極性のある二原子分子を $\overset{\delta-}{\text{O}}-\overset{\delta+}{\text{H}}$ のように表記すると, 隣接する2つの分子が下図 a の方向を向いたとき, 分子全体として静電的な引力が作用することがわかっている。分子の方向が固定されているとき, 分子全体として静電的な反発力が作用するものを b ~ d の中からすべて選んで記せ。ただし, 分子の中心間距離は a ~ d で等しいものとする。



(2) 温度が高くなると, 分子の回転運動が激しくなる。このとき, 極性のある二原子分子間に作用する静電的な引力の平均値が小さくなる理由を60文字以内で説明せよ。ただし, 分子の中心間距離は温度によって変わらないものとする。

問3 下線部(ii)について, 以下の問いに答えよ。

加熱を途中で止めて熱の出入りを遮断すると, 温度が一定の状態が続く。このときの分子の状態について正しく述べられているものを (a) ~ (c) の中から1つ選んで記せ。

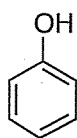
- (a) すべての分子が自由に動ける状態になるまで変化が続く。
- (b) 分子が自由に動ける状態と自由に動けない状態が共存し続ける。
- (c) すべての分子が自由に動けない状態に戻る。

問4 下線部(iii)について, 冷却によって熱を奪い続けているにもかかわらず温度が一定である理由を, 分子の状態の変化と関連付けて60文字以内で説明せよ。

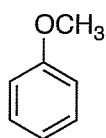
(以下 余 白)

3 化合物 A ~ H について、以下の問いに答えよ。

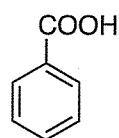
必要があれば、次の原子量を用いよ。 H = 1.00, C = 12.0, O = 16.0



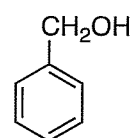
A



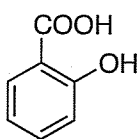
B



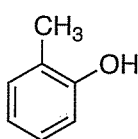
C



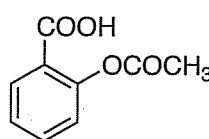
D



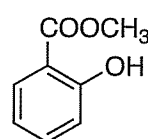
E



F



G



H

問 1 化合物 A ~ H の化合物名を記せ。

問 2 次の各問いにあてはまる化合物をすべて選んで、記号で答えよ。ただし、該当する化合物がない場合は×を記せ。

- (1) 塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えると呈色するものはどれか。
- (2) さらし粉水溶液を加えると呈色するものはどれか。
- (3) 異性体の関係にある化合物はどれか。
- (4) 第一級アルコールはどれか。
- (5) ヨードホルム反応を示すものはどれか。

問 3 化合物 A と混酸 (濃硫酸と濃硝酸の混合物) を加熱しながら反応させたところ、火薬の原料にも用いられる化合物 X が得られた。化合物 X の構造式と化合物名を記せ。

問 4 化合物 Y と硫酸を反応させたところ、化合物 A とアセトンが生じた。化合物 Y の構造式と化合物名を記せ。

(次のページへ続く)

問5 化合物 E と化合物 Z の混合物に濃硫酸を少量加え、穏やかに加熱すると G と酢酸が生じた。化合物 Z の構造式と化合物名を記せ。

問6 化合物 A, 化合物 B および 化合物 C の混合物を十分な量のジエチルエーテルに溶解させた。そこにジエチルエーテルと同量の飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え振り混ぜた後、しばらく静置すると二層に分離した。化合物 A ~ C のうち、はじめに溶解させた量の大部分が上層に含まれるものをすべて選んで、記号で答えよ。ただし、該当するものがない場合は×を記せ。

問7 化合物 A ~ H について、それぞれ 1.00 mol を完全燃焼させたとき、消費する酸素の量が最も多いものはどれか、記号で答えよ。また、そのときに消費する酸素の体積は標準状態で何リットルか。有効数字 3 桁で答えよ。

問8 化合物 A ~ H について、それぞれ 2.00 g を完全燃焼させたとき、生じる二酸化炭素の量が最も少ないものはどれか、記号で答えよ。また、そのときに生じる二酸化炭素の質量は何グラムか。有効数字 3 桁で答えよ。

問9 化合物 E ~ H はベンゼンの 2 個の水素原子が置換された化合物である。これらを「二置換ベンゼン」という。同様に、ナフタレンの 2 個の水素原子が置換された化合物は「二置換ナフタレン」という。次の各問いに答えよ。解答が複数ある場合はすべて記せ。

- (1) C_8H_{10} の分子式をもつ二置換ベンゼンには何種類の異性体が存在するか。
- (2) $C_{11}H_{10}O$ の分子式をもつ二置換ナフタレンには何種類の異性体が存在するか。
- (3) $C_{10}H_8O_2$ の分子式をもつ二置換ナフタレンには何種類の異性体が存在するか。
- (4) ベンゼンの n 個の水素原子がすべてメチル基で置換された n 置換ベンゼンのうち、異性体の数が最も多くなるのは n がいくつの場合か。

(以下余白)

4 次の文章 (I), (II) を読み, 以下の問いに答えよ。

必要があれば, 次の原子量を用いよ。H = 1.00, C = 12.0, O = 16.0

(I) デンプンは単糖の [ア] が脱水縮合して生じた多糖であり, [イ] および [ウ] の混合物として存在する。[イ] は多数の [ア] が (i) 1位と4位のヒドロキシ基の間で脱水縮合して生じる鎖状の高分子であり, [ウ] も同様に多数の [ア] が縮合した高分子であるが, 1位と4位以外に, 1位と6位のヒドロキシ基でも縮合するため枝分かれ構造をもつ。

デンプンは, 酵素の一種である [エ] により加水分解される。[イ] の [エ] による加水分解は効率的に進行し, デキストリンを経て, 二糖の [オ] が主な生成物として得られる。一方, [ウ] の [エ] による加水分解反応は完全には進行せず, [オ] 以外に複数の生成物が得られる。また, 単糖の [カ] が脱水縮合して生じた多糖の (ii) セルロースは [エ] により加水分解されることはない。

問1 [ア] ~ [カ] にあてはまる化合物あるいは酵素の名称を答えよ。

問2 下線部(i)について, 糖の1位のヒドロキシ基と別の糖のヒドロキシ基との間で脱水縮合してできたエーテル結合を一般に何というか。適切な語句を答えよ。

問3 酵素 [エ] の触媒作用に関する以下の各問いに答えよ。

- (1) [イ] が加水分解されてすべて [オ] になったときの化学反応式を完成させよ。
- (2) 4.86 g の [イ] が加水分解されてすべて [オ] になったときの [オ] の生成量を有効数字3桁で答えよ。また計算過程も記せ。
- (3) 下線部(ii)について, 一般に酵素は特定の化合物のみに作用する。このような酵素の性質を何というか。適切な語句を答えよ。

問4 多くの酵素は 60 °C 以上の高温で触媒作用を失う。この理由を 30 文字以内で説明せよ。

問5 セルロースに関する記述として正しいものを以下の (a) ~ (e) からすべて選んで記せ。

- (a) ヨウ素ヨウ化カリウム水溶液を加えても呈色しない。
- (b) セルロースを原料とする再生繊維にアクリル繊維がある。
- (c) 絹はほぼ純粋なセルロースである。
- (d) 一般に分子全体としてらせん状の構造を持つ。
- (e) アセテート繊維はセルロースの化学修飾により得られる半合成繊維である。

(次のページへ続く)

(II) キ は刺激臭のある無色の気体で、白金や銅を触媒として、メタノールを空气中で酸化することにより得られる。キ は消毒剤や防腐剤のほか、尿素樹脂などの合成樹脂の製造原料としても利用されている。一方、ク は芳香族ジカルボン酸であり、ク とエチレングリコールの縮合重合により生成する (iii) 合成樹脂 A はペットボトルなどに加工される。

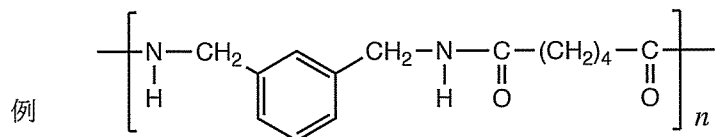
問6 キ および ク にあてはまる適切な化合物名を答えよ。

問7 キ はフェーリング液と反応して赤色の沈殿を生じる。沈殿した物質を化学式で記せ。また、この反応で キ が何に変化するか、その生成物の名称を記せ。

問8 ク に関する記述として正しいものを以下の (a)～(e) からすべて選んで記せ。

- (a) 加熱すると分子内で脱水反応を起こし酸無水物となる。
- (b) 石油から分離される *p*-キシレンを酸化して製造する。
- (c) 希塩酸を加えると気体が発生する。
- (d) ナトリウムフェノキシドと二酸化炭素を原料として製造する。
- (e) アンモニア性硝酸銀水溶液を加えて穏やかに加熱すると銀鏡を生じる。

問9 下線部 (iii) の合成樹脂 A の構造式を、例にならって記せ。



(以下余白)

