

化 学 (4 問)

注 意 事 項

1 問題〔IV〕は選択問題である。〔IV-a〕あるいは〔IV-b〕のいずれか 1 題を選択し解答せよ。

2 計算に必要な場合には、次の値を用いよ。

原子量：

$$\text{H} = 1.00 \quad \text{C} = 12.0 \quad \text{N} = 14.0 \quad \text{O} = 16.0 \quad \text{Al} = 27.0$$

$$\text{ファラデー定数} : F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$$

理想気体 1 mol の標準状態における体積：22.4 l

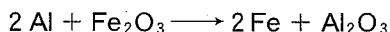
3 計算問題の解答の場合には、有効数字に注意して必要ならば四捨五入すること。

〔I〕 次の文章を読み、問1～問5の答えを解答欄に記入せよ。

アルミニウムは、地球表層(地殻)において、その存在量が3番目に多い元素である。単体のアルミニウムは、天然に産するボーキサイトを処理して得られる酸化アルミニウム Al_2O_3 に、氷晶石 Na_3AlF_6 を加えて熔融塩電解することにより製造される。この電解には多くの電気量を必要とすることから、アルミニウムは電気の缶詰^(a)と呼ばれる。

単体のアルミニウムは種々の金属と合金を作る。航空機などに利用されるジュラルミンは、主成分として約95%のアルミニウムと、約4%の金属元素A^(b)を含む軽合金である。

アルミニウムの粉末と酸化鉄(Ⅲ) Fe_2O_3 の粉末を混ぜて点火すると激しい反応が起こり、アルミニウムが酸化鉄(Ⅲ) Fe_2O_3 を還元して、単体の鉄を生じる。



この反応は、テルミット反応^(c)として知られている。

アルミニウムの化合物であるミョウバン $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ の水溶液には、2種類の塩 と のそれぞれの水溶液を混合した溶液と、同じイオンが含まれる。このように2種類以上の塩から構成される化合物で、水に溶けると個々の塩の成分に解離するものは、 と呼ばれる。

問1 文章中の および に当てはまる塩の化学式を記せ。ただし、水和水は省略してよい。また、 に適切な名称を補って文章を完成せよ。

問2 下線部(a)の電解において、1.0 kgの単体のアルミニウムを得るために必要な電気量[C]はいくらか、有効数字2桁で求めよ。

問3 下線部(b)の金属元素Aとアルミニウムについて、次の問に答えよ。

(i) 金属元素Aは、真ちゅうの主成分でもある。また金属元素Aは、塩酸にも水酸化ナトリウム水溶液にも溶解しないが、硝酸には溶解する。この金属元素Aは何か、元素記号で答えよ。

(ii) 金属元素 A を濃硫酸に入れて加熱すると、どのような反応が起こるか、反応式で記せ。ただし、A を元素記号で表すこと。

(iii) 単体のアルミニウムは、塩酸にも水酸化ナトリウム水溶液にも溶解するが、濃硝酸の運搬容器として使用することができる。これが可能な理由を 30 字以内で記せ。

問 4 下線部(c)の反応の原理を利用すると、アルミニウムと酸化マンガン(IV) MnO_2 の粉末から、単体のマンガンが得られる。この反応式を記せ。

問 5 0.10 mol/l のミョウバン ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 水溶液 2.0 ml の入った試験管に、図 1 に示すように(i)~(v)の試薬を順次加えていくと、試験管の内容物はそれぞれどのように変化するか。下記の①~⑤に示す記述の中から最も適切なものをそれぞれ一つ選び、番号で答えよ。同じ番号を複数回用いてもよい。

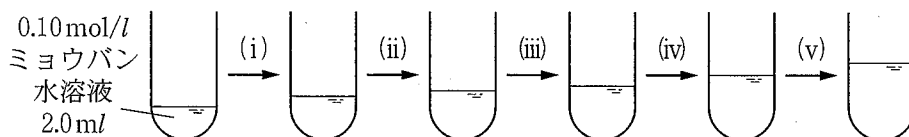


図 1

(i) 0.60 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液 1.0 ml

(ii) 0.50 mol/l の塩酸 1.2 ml

(iii) 1.0 mol/l のアンモニア水 1.0 ml

(iv) 0.60 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液 1.5 ml

(v) 0.10 mol/l のミョウバン水溶液 3.0 ml

① 白色沈殿が生じる。 ② 黄色沈殿が生じる。

③ 沈殿が溶解する。 ④ 気泡が発生する。

⑤ 変化しない。

〔Ⅱ〕 次の文章(1)と(2)を読み、問1～問4の答えを解答欄に記入せよ。

- (1) 自動車などの内燃機関で燃料を高温で燃やすと、供給される空気中の窒素と酸素が反応して、窒素酸化物を生じることがあり、これが大気汚染の原因の一つとなっている。この窒素酸化物の発生について考えてみよう。

窒素は高温で酸化されてNOになる。



この反応の平衡定数

$$K = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]} \quad \text{②}$$

は、温度が高くなると急激に増大する。25℃での平衡定数は $K = 4.5 \times 10^{-31}$ と極めて小さく、NOはほとんど存在しないが、1500℃では $K = 1.0 \times 10^{-4}$ となってNOの生成が無視できなくなる。

②式を用いて1500℃でのNOの生成量を求めてみよう。体積10 lの密閉容器に、室温で N_2 0.80 molと O_2 0.20 molの混合気体を入れ、昇温して1500℃に保持する。この温度で平衡に到達した時のNOのモル濃度を x [mol/l]とすると、 N_2 のモル濃度は [mol/l]であり、 O_2 のモル濃度は [mol/l]である。ここで、 x の値は、初期の N_2 および O_2 のモル濃度と比較して十分小さいので、 N_2 および O_2 のモル濃度は平衡に到達する前後で変化しないとみなしてよい。したがって、②式は x を用いて

$$K = 1.0 \times 10^{-4} \doteq \text{ウ} \quad \text{③}$$

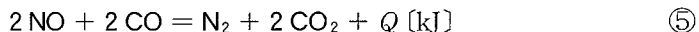
と表すことができる。この式から $x = \text{エ}$ [mol/l]が求まる。大気汚染の観点からは、この値は無視できないものである。排気ガスとともにこのNO^(a)が大気中に放出されると、酸素と直ちに反応してNO₂になる。



このNO₂の一部は大気中の水分と反応し、硝酸となり雨滴に溶け込む。これが酸性雨の原因の一つになる。

問 1 文章中の ～ には x を含んだ式を, には有効数字 2 桁の数値を入れよ。

問 2 下線部(a)の対策として, 自動車の排気ガスから NO を取り除くために, 触媒を用いて CO と反応させる方法が用いられる。



①の熱化学方程式および CO の生成熱 111 kJ/mol と CO₂ の生成熱 394 kJ/mol を用いて, ⑤の熱化学方程式における Q の値を求め, 整数で示せ。

(2) 硝酸の工業的製造では, アンモニアを原料とし, を触媒とする酸化反応が用いられる。アンモニアを空気と混合し, 約 800 °C に加熱したこの触媒の網に通すと, NO が生成する。これを空気中の酸素と反応させて NO₂ とした後, 水と反応させて硝酸を得る。これら一連の反応を一つの反応式にまとめると, 次のように書ける。

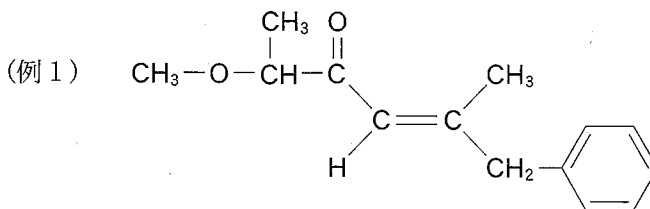


この反応では, 窒素の酸化数は から に変化する。この工業的製法は 法とよばれる。

問 3 文章中の に当てはまる物質名を, と に数値(酸化数)を, には適切な名称を記せ。

問 4 化学反応式⑥を完成せよ。

〔Ⅲ〕 炭素、水素、酸素より構成される有機化合物 **A** がある。この化合物に関する (1)～(6)の文を読み、問 1～問 6 の答えを解答欄に記入せよ。ただし、構造式は、例 1 にならって記せ。



- (1) 化合物 **A** の分子量は 200 以上 250 以下である。12.4 mg の **A** を完全燃焼させると、二酸化炭素 30.8 mg と水 7.2 mg が生成した。
- (2) 化合物 **A** に十分な量の水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱した後、反応溶液を冷却し、ジエチルエーテルを加えて激しく振り混ぜた。しばらく静置して、エーテル層と水層に分けた。水層に十分な量の塩酸を加えると、化合物 **B** および **C** が生成した。エーテル層には化合物 **D** が抽出されていた。
- (3) 化合物 **B** は、アセチレンに水を付加させて化合物 **E** を合成した後、これをニクロム酸カリウムで酸化することによっても得られる。
- (4) 化合物 **C** は以下の方法でも合成できる。まず触媒を用いてベンゼンとプロペン(プロピレン)から化合物 **F** をつくる。^(a) **F** を酸素で酸化した後、これを硫酸で分解すると弱酸性の化合物 **G** がアセトンとともに生成する。この化合物 **G** を水酸化ナトリウムで塩基性にした後、高温・高圧条件で二酸化炭素と反応させ、最後に希硫酸を加えると化合物 **C** が得られる。
- (5) 化合物 **D** は金属ナトリウムと反応して水素を発生した。また化合物 **D** をおだやかに酸化すると中性の化合物が得られ、これにフェーリング液を加えて加熱すると赤色沈殿が生じた。
- (6) 化合物 **D** 258 mg に白金を触媒として水素を付加すると、標準状態で 67.2 ml の水素が消費された。なお、化合物 **D** の構造には幾何異性体も不斉炭素もないが、水素を付加すると不斉炭素が一つ生じる。

問 1 化合物 A の分子式を記せ。

問 2 化合物 E の構造式を記せ。


問 3 化合物 F の構造式を記せ。

問 4 下線部(a)は化合物 G の工業的製法として知られている。製法の名称を記せ。

問 5 化合物 D の分子量を求め、整数で示せ。

問 6 化合物 A, B, C および D の構造式を記せ。

〔IV〕 選択問題：

次の〔IV-a〕あるいは〔IV-b〕のいずれか1題を選択し解答しなさい。解答用紙の問題選択記入欄に、選択する問題の番号(〔IV-a〕あるいは〔IV-b〕)を  で囲み示しなさい。

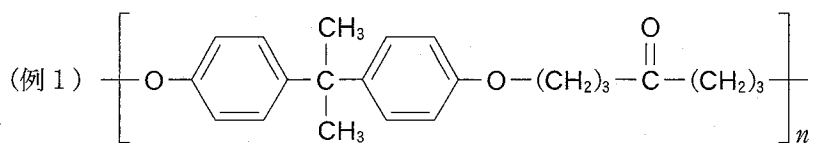
〔IV-a〕 合成高分子は私達の生活に必要な不可欠なものとなっている。さまざまな合成高分子の重合法、性質、用途について記述した(1)～(5)の文を読み、問1と問2の答えを解答欄に記入せよ。

- (1) 縮合重合で合成され、絹のような感触があり、ストッキングなどに使用される。
- (2) 付加重合で合成され、光の透過性が良く、有機ガラスや光ファイバーなどに使用される。
- (3) 縮合重合で合成され、熱可塑性を示すので、成形して清涼飲料水の透明容器などに利用される。
- (4) 塩基触媒による付加反応と縮合反応のくり返しで合成され、熱硬化性を利用して成形し、電気絶縁材料などに利用される。世界で最初に実用化された合成樹脂である。
- (5) 共重合で合成され、耐摩耗性、耐水性に優れ、加硫してタイヤに利用される。

問1 上の(1)～(5)の記述に該当する高分子を、それぞれ次に示す(ア)～(ケ)の単量体から合成するとき、これに必要な単量体の記号を記せ。またその高分子の名称を記せ。なお、複数種類の単量体が必要な場合にはそれらの記号を全て記入すること。ただし、同じ単量体は一度しか選べないものとする。

- | | |
|---------------|-----------------|
| (ア) スチレン | (イ) ヘキサメチレンジアミン |
| (ウ) エチレングリコール | (エ) ホルムアルデヒド |
| (オ) アジピン酸 | (カ) 1,3-ブタジエン |
| (キ) テレフタル酸 | (ク) フェノール |
| (ケ) メタクリル酸メチル | |

問 2 問 1 で答えた(1)および(3)に該当する高分子の繰り返し部分の構造式を、それぞれ例 1 にならって記せ。



〔IV-b〕 次の文章を読み、問1～問4の答えを解答欄に記入せよ。

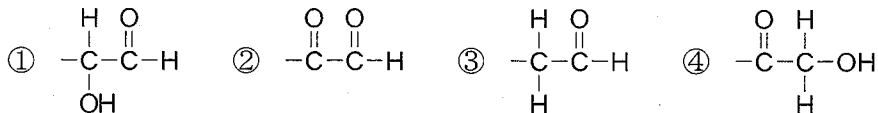
多糖類は生命体にとって、エネルギー源となったり、細胞壁の構造形成などに使われる重要な物質である。多糖は単糖分子から構成される。代表的な単糖に $C_6H_{12}O_6$ の分子式で表されるグルコース(ブドウ糖)とフルクトース(果糖)がある。グルコースは結晶中では六員環構造の α -グルコースと β -グルコースの2種類の立体異性体として存在する。水溶液中では鎖状構造の異性体も存在し、3種類の異性体が平衡関係にある。フルクトースも水溶液中では六員環構造や鎖状構造^(a)をとり、さらに五員環構造の異性体も存在して、それらが平衡関係にある。グルコース、フルクトースは を示し、銀鏡反応を起こす。これは、これらの糖が鎖状構造をとると、グルコース分子は 、フルクトース分子は の部分構造を持つためである。

単糖分子の構造上の相違は、それらが重合した構造の多糖の性質に反映される。例えば α -グルコースが重合すると となり、 β -グルコースが重合すると となる。 α -グルコースと β -グルコースでは一つの不斉炭素の立体配置が違うだけであるが、それらが重合した多糖の性質が大きく異なることは興味深い。これらの重合では単糖分子はヒドロキシ基間の で生成するエーテル結合により連結する。このエーテル結合は 結合と呼ばれる。

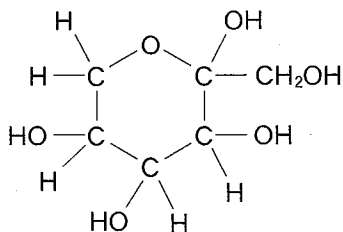
単糖類には上述の炭素原子6個のヘキソースの他に、炭素原子5個のペントースがある。ペントースは生物の遺伝で重要な役割を果たすヌクレオシドの構成要素である。ヌクレオシドの糖部分のヒドロキシ基とリン酸とのエステルを という。複数の どうしが重合した高分子を という。 にはRNAとDNAがあり、RNAの糖部分はリボース($C_5H_{10}O_5$)であり、DNAの糖部分はデオキシリボース()である。

問 1 ~ に適切な語句, 名称を, また に適切な分子式を記入せよ。

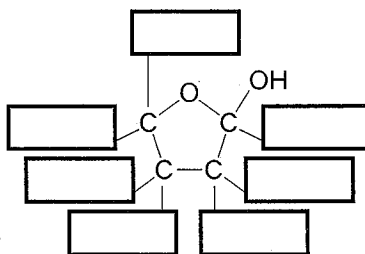
問 2 , に該当する適切な部分構造を下に示す①~④から選んでその番号を記せ。



問 3 下線部(a)で述べたフルクトースの六員環構造および五員環構造の異性体の構造式をそれぞれ下図に示す。ただし, 五員環構造の異性体の構造式は不完全である。四角の枠の中に適切な原子, 原子団を記入し, 構造式を完成せよ。

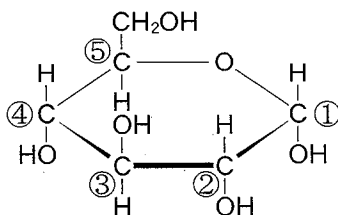


フルクトースの六員環構造



フルクトースの五員環構造

問 4 下線部(b)で述べた α -グルコースの構造式を下図に示す。 β -グルコースでは, どの不斉炭素原子の立体配置(空間的配置)が異なるか。図に示した炭素原子①~⑤の番号で答えよ。



α -グルコース