

# 化 学

## 注意

すべての気体は理想気体としてふるまうものとする。また、  
必要があれば、原子量と定数は次の値を使うこと。

H = 1.0, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0

気体定数  $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$

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

1

I 気体が発生する反応が起こる操作(a)~(f)について、問1~問4に答えよ。

- (a) 銅に希硝酸を加える
- (b) 亜鉛に希硫酸を加える
- (c) 炭酸カルシウムに希塩酸を加える
- (d) 塩化アンモニウムと水酸化カルシウムの混合物を加熱する
- (e) 酸化マンガン(IV)に濃塩酸を加える
- (f) 過酸化水素水に少量の酸化マンガン(IV)を加える

問1 金属元素の原子の酸化数が変化しない反応が起こる操作を、操作(a)~(f)からすべて選び、記号で答えよ。

問2 水に溶かしたときに溶液が塩基性になる気体が発生する反応が起こる操作を、操作(a)~(f)からひとつ選び、記号で答えよ。また、その気体を水に溶かしたときのイオン反応式を書け。

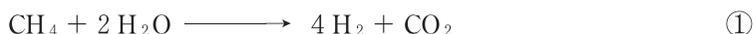
問3 操作(f)について、加える酸化マンガン(IV)の量を半分にしたとき、発生する気体の量はどのようになるか、次のア~オからひとつ選び、記号で答えよ。ただし、気体が発生しなくなるまで反応したものとする。

- |   |            |   |            |
|---|------------|---|------------|
| ア | およそ4倍に増える  | イ | およそ2倍に増える  |
| ウ | 変わらない      | エ | およそ2分の1に減る |
| オ | およそ4分の1に減る |   |            |

問 4 操作(f)について、過酸化水素濃度以外の条件が同じであれば、ある時点における気体発生反応の速度は、その時点での過酸化水素濃度に比例した。過酸化水素濃度  $1.00 \text{ mol/L}$ 、温度  $27^\circ\text{C}$  の水溶液  $200 \text{ mL}$  に酸化マンガニン(IV)  $0.10 \text{ g}$  を加えたとき、 $5.0$  分後の過酸化水素濃度は  $0.67 \text{ mol/L}$  であった。同じ条件で初めの過酸化水素濃度を  $0.90 \text{ mol/L}$  にしたとき、最初の  $5.0$  分間に発生する気体の体積を求めよ。ただし、有効数字を 2 桁とする。計算の過程も示せ。圧力は  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  とする。反応にともなう温度変化、水溶液の体積変化、水溶液に溶ける気体の量および発生する気体中の水蒸気の量は無視してよい。

Ⅱ 次の文章を読んで、問5～問7に答えよ。

水素と酸素の酸化還元反応の化学エネルギーを電気エネルギーとして取り出す装置が、水素－酸素燃料電池である。家庭用燃料電池は、炭化水素と水蒸気から水素をつくり出し、電気を使用するその場で発電できる。都市ガスの主成分であるメタンと水蒸気から水素をつくり出す反応は、化学反応式①で表すことができる。



電池内部で電荷の移動を担うイオンを担体といい、水素イオンと水酸化物イオンがある。水酸化物イオンが担体のとき、各電極での反応は、イオン反応式②および③で表すことができる。



問5 水素イオンが担体である水素－酸素燃料電池について、負極および正極での反応の電子  $\text{e}^-$  を含むイオン反応式を書け。

問6 化学反応式①を参考にして、プロパンと水蒸気から水素をつくり出す反応の化学反応式を書け。ただし、生成物は水素と二酸化炭素のみとする。

問7 問6の反応により生成した水素を水素－酸素燃料電池に用いた場合、28.0 kgのプロパンから取り出すことのできる最大の電気量を求めよ。ただし、有効数字は3桁とする。計算の過程も示せ。

**2** は次ページ

2 次の文章を読んで、問1～問6に答えよ。

デンプンはグルコースを単量体として縮合反応を繰り返した構造をもつ高分子である。<sup>(a)</sup>動物の肝臓や筋肉に蓄えられる (1) もまたグルコースのみを単量体とする高分子である。デンプンを水に均一に分散させ、強い光を当てると光の散乱によって光の進路が見える。この現象を (2) という。

2価カルボン酸と2価アルコールとの間で脱水縮合反応を繰り返すことによって生成する高分子を一般にポリ (3) という。 (4) と (5) との間で脱水縮合反応を繰り返すとポリエチレンテレフタレートが生成する。これは加熱による可逆的変形が可能な熱 (6) 性をもつ鎖状高分子である。

フェノールと (7) を、塩基触媒を用いて反応させると (8) 反応と縮合反応により (9) と呼ばれる液状生成物を生じる。これを加熱すると網目状立体構造をもつ固体が生成する。<sup>(b)</sup>

2価カルボン酸と2価アミンとの間で脱水縮合反応を繰り返すことによって生成する高分子を一般にポリアミドという。 (4) と *p*-フェニレンジアミンを単量体として脱水縮合反応を繰り返した構造をもつ合成繊維は剛直である。このような芳香族のポリアミドでつくられる繊維を一般に (10) 繊維という。

アミノ酸はカルボキシ基(—COOH)とアミノ基(—NH<sub>2</sub>)をもつため、酸と塩基の両方の性質を示す。アミノ酸に無水酢酸を作用させると、塩基としての性質を失う。<sup>(c)</sup>アミノ酸の水溶液に直流電圧をかけると、アミノ酸分子が陰極方向あるいは陽極方向に移動することがある。この現象を (11) という。 $\alpha$ -アミノ酸どうしの脱水縮合反応から生じるアミド結合をとくに (12) 結合という。タンパク質は多数の (12) 結合をもつ高分子である。

問 1 空欄 (1) ~ (12) に入る最も適切な語または化合物名を書け。

問 2 下線部(a)について、デンプン 32.4 g を完全に加水分解するとき、生成するグルコースの質量を求めよ。ただし、有効数字は 2 桁とする。計算の過程も示せ。

問 3 下線部(b)について、液状生成物が生成する過程でフェノールは主にどの位置で反応するか。図 1 中のア~オからすべて選び、記号で答えよ。

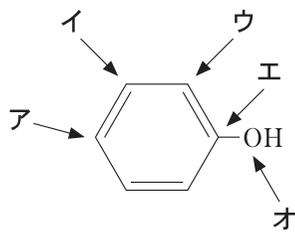
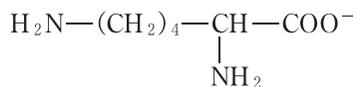


図 1

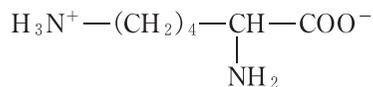
問 4 分子内にアミド結合をもつ化合物を次の(A)~(F)の中からすべて選び、記号で答えよ。

- |             |                         |
|-------------|-------------------------|
| (A) アセトアニリド | (B) $\epsilon$ -カプロラクタム |
| (C) グルタミン酸  | (D) ニトロベンゼン             |
| (E) メラミン    | (F) 塩化ベンゼンジアゾニウム        |

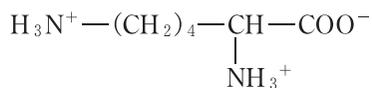
問 5 25℃ のリシン水溶液において、pH が 1, 6, 10, および 13 のときに主に存在するイオンはそれぞれ異なり、図 2 の(A)~(D)のいずれかの構造をもつ。次の(1)および(2)に答えよ。



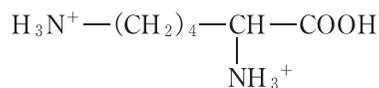
(A)



(B)



(C)



(D)

図 2

- (1) 等電点において主に存在するイオンを(A)~(D)の中からひとつ選び、記号で答えよ。さらに、選んだ理由を簡潔に説明せよ。
- (2) pH が 13 のときに主に存在するイオンを(A)~(D)の中からひとつ選び、記号で答えよ。

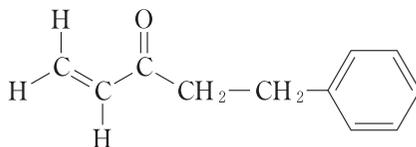
問 6 下線部(C)について、アラニンと無水酢酸の反応によって生成する化合物の構造式を書け。

**3** は次ページ

3

[注意] 構造式は下の(例)にならって簡略に示せ。

(例)



I アルケンとアルキンについて、以下の問1～問5に答えよ。

問1 炭素原子の数が2のアルケンを実験室でつくる反応について、次の(1)と(2)に答えよ。

(1) 以下の原料(a)～(c)、酸(d)～(f)および反応温度(g)～(i)の中から、それぞれ最も適切なものを選び、記号で答えよ。

[原料]

(a) メタノール                      (b) エタノール                      (c) 2-プロパノール

[酸]

(d) 濃硫酸                              (e) 希硫酸                              (f) 塩酸

[反応温度]

(g) 78 °C                                  (h) 130 °C                                  (i) 170 °C

(2) 発生するアルケンを捕集する最も適した方法を、(a)上方置換、(b)下方置換、(c)水上置換の中から選び、記号で答えよ。また、その理由を簡潔に説明せよ。

問2 炭素原子の数が4以上のアルケンには構造異性体のほかに、二重結合に対する置換基の空間配置が異なる立体異性体が存在する。この立体異性体が存在する理由を簡潔に説明せよ。また、この立体異性体の名称を答えよ。

問 3 炭素原子の数が 4 のアルケンには四種類の異性体 A～D が存在する。

次の(1)～(3)に答えよ。

- (1) 異性体 A と臭素を反応させて生成した化合物 E は不斉炭素原子を 1 個もつ。異性体 A の構造式と化合物名を書け。
- (2) 異性体 B と臭素を反応させて生成した化合物 F は不斉炭素原子をもたない。異性体 B の構造式と化合物名を書け。
- (3) 異性体 C と D のそれぞれを硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液で処理すると、どちらも二重結合が切断され、同じ化合物 G のみに変換される。化合物 G は分子内に酸素原子を含み、その水溶液は酸性を示す。化合物 G の構造式と化合物名を書け。

問 4 炭素原子の数が 2 のアルキン H について、次の(1)と(2)に答えよ。有機化合物は構造式で、それ以外は分子式で書け。

- (1) 炭化カルシウムを原料として、アルキン H を実験室でつくる反応を化学反応式で書け。
- (2) アルキン H に触媒を用いて水を付加させると、化合物 I が生成する。この反応を化学反応式で書け。また、反応の途中で生じる不安定な化合物の構造式を書け。

問 5 炭素原子の数が 3 のアルキン J に触媒を用いて水を付加させると、化合物 K が生成する。化合物 K は、ある第二級アルコールの酸化によっても得られる。化合物 K の構造式を書け。

II 次の記述(a)~(f)を読んで、問6~問9に答えよ。

- (a) ベンゼンに混酸を作用させると、ベンゼンの水素原子1個が、ある原子団に置換された化合物Lが生成する。
- (b) 化合物Lを還元して得られる化合物Mの希塩酸溶液を冷却し、これに亜硝酸ナトリウム水溶液を加えると、化合物Nが生成する。この水溶液の温度が高くなると、化合物Nは分解して化合物Oを生じる。
- (c) 化合物Oとナトリウムとの反応で生成する化合物Pに、高温・高圧のもとで二酸化炭素を反応させると化合物Qが得られる。
- (d) 化合物Qに希硫酸を作用させると化合物Rが遊離する。
- (e) 化合物Rにメタノールと濃硫酸を作用させると化合物Sが生成する。
- (f) 化合物Rに無水酢酸と濃硫酸を作用させると化合物Tが生成する。

問6 記述(a)について、次の(1)と(2)に答えよ。

- (1) 記述(a)の反応の化学反応式を書け。なお、ベンゼンと化合物Lは構造式で、それ以外は分子式で書け。
- (2) 化合物Lにさらに高温で混酸を作用させると、もう1個の水素原子が、ある原子団に置換された化合物Uが主に生成する。化合物Uの構造式を書け。

問7 記述(b)について、化合物Nから化合物Oが生じる反応の化学反応式を書け。なお、化合物NとOは構造式で、それ以外は分子式で書け。

問8 化合物Qの構造式を書け。

問9 化合物R~Tのうち、塩化鉄(III)水溶液により呈色しないものを選び、記号と構造式を書け。また、呈色しない理由を簡潔に説明せよ。

4 は次ページ

4 弱酸 HA を水に溶かして  $c$  [mol/L] の水溶液とした。以下の問 1 ～問 8 に答えよ。ただし、電離平衡にあるときの HA 水溶液中の HA,  $H^+$  および  $A^-$  のモル濃度は、それぞれ,  $[HA]$ ,  $[H^+]$  および  $[A^-]$ , 水溶液中の HA の電離定数および電離度は、それぞれ,  $K_a$  および  $\alpha$  とする。ただし,  $\alpha$  は 1 に比べて著しく小さいとは限らないとする。また, 温度は一定であり, 水の電離は無視できる。

問 1  $[HA]$ ,  $[H^+]$  および  $[A^-]$  を用いて  $K_a$  の式を単位とともに書け。また,  $[HA]$  および  $[A^-]$  を用いて  $\alpha$  の式を書け。

問 2  $c$  および  $\alpha$  を用いて  $[HA]$ ,  $[H^+]$  および  $[A^-]$  の式を, それぞれ書け。

問 3  $c$  および  $\alpha$  を用いて  $K_a$  の式を書け。

問 4  $c$  および  $K_a$  を用いて  $\alpha$  の式を書け。

問 5 問 4 で得られた  $c$  および  $K_a$  を用いて書いた  $\alpha$  の式は,  $\alpha$  が 1 に比べて著しく小さいとする条件のもとで簡略化できる。この簡略化した式を  $c$  および  $K_a$  を用いて書け。また, この条件のもとで,  $c$  および  $K_a$  を用いて  $[H^+]$  の式を書け。なお, この条件は他の設問には適用されない。

問 6 pH および  $\alpha$  を用いて  $pK_a$  の式を書け。導出の過程も示せ。ただし,  $pK_a = -\log_{10} K_a$  とする。

問 7  $[H^+]$  および  $K_a$  を用いて  $\alpha$  の式を書け。導出の過程も示せ。

問 8  $pH = pK_a$  のとき,  $\alpha$  の値を求めよ。また, このとき,  $K_a$  を用いて  $c$  の式を書け。