

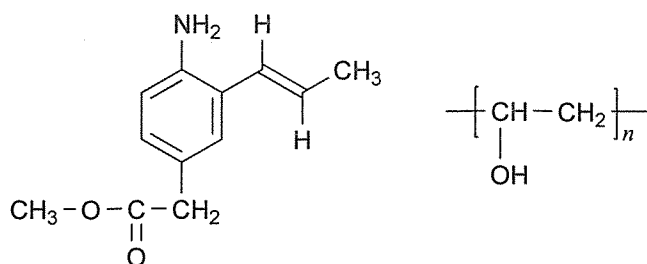
化 学

「解答上の注意」

各問の解答は、解答用紙の指定されたところに記入せよ。必要ならば原子量は、H = 1.0, C = 12, N = 14, O = 16 の値を用いよ。また、問題文中の体積の単位記号 L は、リットルを表す。

第5問の問1と問2は選択問題である。いずれか一つだけを選び、解答すること。問1と問2の両方を解答した場合は、問1と問2のいずれも採点の対象とならないので注意すること。

構造式は下記の例にならって記せ。



第1問

次の文章を読み、問1～問4に答えよ。

一定温度で、一定量の溶媒に溶ける溶質の量には限度がある。溶質がこの限度まで溶けた溶液を飽和溶液という。一般に、溶媒（水）100 gの飽和水溶液に溶けている溶質の質量を、グラム単位で表したときの数値を溶解度という。

また、一定量の溶液中の溶質の量は、溶液の質量に対する溶質の質量の百分率で表す質量パーセント濃度のほかに、溶液（ア）中に溶解している溶質の物質量で表すモル濃度や、溶媒（イ）に溶解した溶質の物質量で表す質量モル濃度で表せる。

80℃における硝酸カリウム KNO_3 の飽和水溶液 100 g の質量パーセント濃度は（A）%であり、この飽和水溶液 100 g を 40℃に冷却すると、（B）mol の結晶が析出した。また、硫酸銅（II） CuSO_4 の 20℃における飽和水溶液 200 g を 60℃に加熱すると、（C）g の硫酸銅（II）五水和物 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ をさらに溶解させることができた。

問1 （ア）と（イ）にあてはまる最も適当な語句を次の語句群から選べ。

語句群：18 g, 100 g, 1 kg, 100 mL, 1 L, 22.4 L

問2 （A）にあてはまる数値を有効数字2桁で記せ。ただし、80℃における KNO_3 の水への溶解度は、169 とする。

問3 （B）にあてはまる数値を有効数字2桁で記せ。ただし、40℃と 80℃における KNO_3 の水への溶解度は、それぞれ 63.9 と 169 とする。また、 KNO_3 の式量は、101 とする。

問4 (C)にあてはまる数値を有効数字2桁で記せ。ただし、 20°C と 60°C における CuSO_4 の水への溶解度は、それぞれ20.2と39.9とする。また、 CuSO_4 と $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の式量は、それぞれ160と250とする。

第2問

次の文章を読み、問1～問6に答えよ。また、必要であれば、 $\sqrt{13} = 3.61$ の値を用いよ。

大気汚染をはじめとする環境問題の原因となっている物質に窒素酸化物 NO_x (NO_2 , N_2O , NO など) がある。 NO_x の一つである二酸化窒素 NO_2 は (A) 色の気体であり、(B) 色の気体である四酸化二窒素 N_2O_4 を生じ、式(1)で表わされる平衡状態になる。この混合気体における平衡定数 K は、 NO_2 と N_2O_4 の濃度をそれぞれ $x \text{ mol/L}$ と $y \text{ mol/L}$ とすると、 $K =$ (C) L/mol となる。



この混合気体をピストンに入れ、温度一定の状態ですべての圧力を2倍(容器の体積を半分)にすると、①ピストン内部で混合気体の色に変化が起こる。これを理解するために以下のように考えよう。圧力を2倍にすると、平衡が移動しなければ、このときの濃度比は

$$\frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = (\text{ D }) \quad \text{L/mol}$$

となる。したがって、この濃度比が平衡定数の値に等しくなるまで式(1)の平衡が移動する。その過程で混合気体の色に変化が起こるのである。

この反応では $1.0 \text{ mol N}_2\text{O}_4$ あたり 57 kJ の熱量変化が観測される。低温にすると N_2O_4 生成が有利になり、高温ほど NO_2 生成が有利になる。また、最初 2.0 L の容器内に 2.0 mol の NO_2 と 1.0 mol の N_2O_4 からなる混合気体が存在していたとする。②温度が一定の状態ですべての圧力を2倍にすると、混合気体中にさらに NO_2 を加えると、式(1)の平衡が移動する。

毒性のある NO_2 が大気中に放出されると、毒性と腐食性の高い N_2O_4 も発生するので、金属を用いた反応により除去する方法が実用化されている。自動車の排気ガスを例にとると、排気ガス中の NO_x 、一酸化炭素 CO 、炭化水素がそのまま排出されれば環境に悪影響である。3種類の貴金属からなる三元触媒により、 NO_x 、 CO 、炭化水素を無害な（ア）、（イ）、ならびに（ウ）に変え、三つの有害な成分が同時に無害化される。このような三元触媒が普及する事により、大気汚染の緩和に大きく貢献しただけでなく酸性雨の克服にも役立った。 NO_2 が大気中の（イ）などと反応して生じる物質が酸性雨の発生につながるからである。しかし、（ウ）やメタンは温室効果ガスと呼ばれ、海面上昇などの地球規模の環境に影響を与えるのではないかと危惧されている。

問1（ア）と（イ）にあてはまる気体の色の組み合わせとして最も適当なものを一つ選び、記号で記せ。

選択肢	A	B
ア	青	無
イ	無	青
ウ	赤褐	無
エ	無	赤褐
オ	赤褐	青
カ	青	赤褐

問2（C）と（D）にあてはまる式を x と y を用いて表せ。

問3 下線部①について、正しいものを一つ選び、記号で記せ。

- ア 瞬間的に色が濃くなるが、すぐに薄くなる。
- イ 瞬間的に色が濃くなり、その後さらに濃くなる。
- ウ 瞬間的に色が薄くなり、すぐに濃くなる。
- エ 色が次第に薄くなる。
- オ 色が次第に濃くなる。

問4 式(1)の反応で生じる熱量を熱化学方程式で記せ。

問5 下線部②について、混合気体にさらに NO_2 を 2.0 mol 加えたとき、混合気体中の N_2O_4 は最終的に何 mol になったかを有効数字 2 桁で記せ。

問6 (ア) ~ (ウ) に適する語句を次の語句群から選べ。

語句群： 二酸化炭素，炭素，水，水素，窒素，アンモニア

第3問

次の文章を読み、問1～問5に答えよ。

アンモニアは、無色、刺激臭の気体であり、工業的には、鉄触媒を用いて高温高圧下で窒素と水素から合成されている（ハーバー・ボッシュ法）。得られたアンモニアは、工業的な炭酸ナトリウムの合成（ソルベー法）や硝酸の合成（オストワルト法）に用いられている。アンモニア分子には非共有電子対があり、それを金属イオンと共有することで、複雑な組成をもつ錯イオンを形成することができる。

問1 窒素の $\text{N}\equiv\text{N}$ 結合と水素の $\text{H}-\text{H}$ 結合の結合エネルギーは、それぞれ 946 kJ/mol と 436 kJ/mol である。また、アンモニアの生成熱は 46 kJ/mol である。アンモニア中の $\text{N}-\text{H}$ 結合の結合エネルギーを整数値で記せ。

問2 ハーバー・ボッシュ法で用いられる鉄触媒の主成分は、四酸化三鉄 Fe_3O_4 である。この化合物の結晶構造は、酸化物イオン O^{2-} が作る立方最密構造（面心立方格子）の空隙（すき間のこと）に Fe^{2+} イオンと Fe^{3+} イオンが規則的に入った構造である。 Fe_3O_4 中の Fe^{2+} イオンの数と Fe^{3+} イオンの数の比を、最も簡単な整数比で記せ。

問3 ソルベー法（アンモニアソーダ法）は、炭酸カルシウムと塩化ナトリウムを原料として、炭酸ナトリウムを得る方法である。炭酸カルシウムを強熱すると、分解して二酸化炭素を発生し、化合物Aになる。①発生した二酸化炭素とアンモニアを塩化ナトリウムの飽和水溶液に吹き込むと、化合物Bの白色沈殿と化合物Cが生じる。一方、化合物Aと水から得られる化合物Dに、化合物Cを反応させると、化合物Eとアンモニアおよび水を発生し、このアンモニアは再利用することもできる。化合物Bの沈殿を集めて焼くと、炭酸ナトリウムが得られるが、同時に二酸化炭素も発生する。この二酸化炭素も

再利用されている。

これらの反応および化合物に関する次の(1)～(3)に答えよ。

- (1) 下線部①の反応を、反応式で記せ。
- (2) 化合物CとDの固体を混合し、加熱する反応は、実験室で乾燥したアンモニアの気体を得るためによく用いられる。この実験を行うために、図1の装置を組み立てた。この実験を行う上での注意点として、誤りを含むものを一つ選び、記号で記せ。

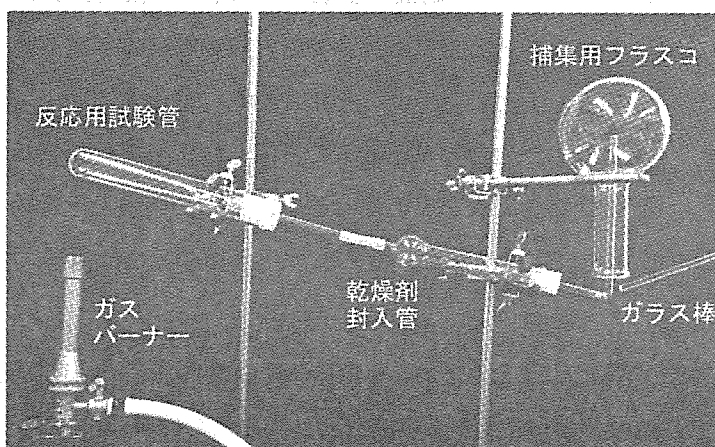


図1 アンモニアの発生装置

- ア 試験管が破裂する可能性もあるので、実験は安全メガネを着用して行う。
- イ 化合物CとDを入れた試験管は口が少し下向きになるように傾ける。
- ウ 発生するアンモニアを乾燥するため、乾燥剤として塩化カルシウムを用いる。
- エ 発生するアンモニアを上方置換で捕集するため、捕集用フラスコの口は下向きにする。
- オ アンモニアが捕集用フラスコに充満したかどうかは、濃塩酸を付けたガラス棒をフラスコの口に近づけて確認する。

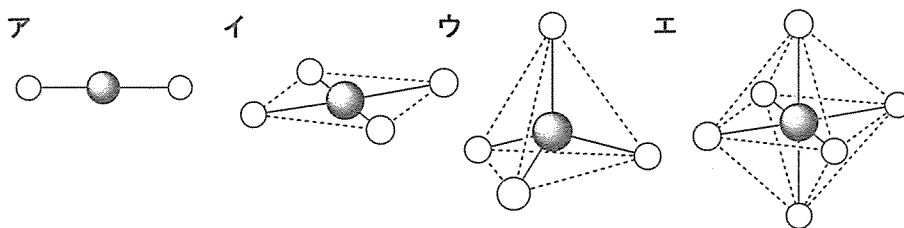
(3) 化合物A～Eのそれぞれの利用法として、誤りを含むものを一つ選び、記号で記せ。

- A 冷却剤・保湿剤
- B 胃薬・発泡性の入浴剤
- C 肥料・マンガン乾電池の電解質
- D 土壌中和剤・さらし粉の原料
- E 乾燥剤・融雪剤

問4 オストワルト法による硝酸の生成は、以下の3段階に分けて理解できる。

- ① アンモニアと空気の混合物を、白金触媒の存在下で $800\sim 900^{\circ}\text{C}$ に加熱して、アンモニアを化合物Fに酸化する。
 - ② 生成した化合物Fを酸素でさらに酸化して化合物Gにする。
 - ③ 化合物Gと水を反応させると、目的の硝酸と化合物Fが生じる。
- ③の反応を反応式で記せ。ただし、化合物FとGは化学式で記すこと。

問5 3本の試験管に、それぞれ(a)硝酸銅 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、(b)硝酸亜鉛 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、(c)硝酸銀 AgNO_3 の水溶液を入れ、これらにアンモニア水を少しずつ加えたところ、いずれもはじめ沈殿が生じたが、さらにアンモニア水を加えるとその沈殿は溶解した。このとき、(a)、(b)、(c)それぞれの溶液中に最も多く含まれている錯イオンの構造を、次のア～エのうちから選び、記号で記せ。ただし、●は金属イオンを、○はアンモニア分子を表している。



第4問

問1 次の文章を読み、(1)～(3)に答えよ。なお、構造式は「解答上の注意」の例にならって記せ。

岡山大学医学部の前身である第三高等中学校医学部を卒業した秦佐八郎は、ノーベル生理学・医学賞受賞者パウル・エールリヒと共に梅毒の特効薬サルバルサンを開発した。当初、サルバルサンはヒ素原子同士の二重結合をもつ化合物

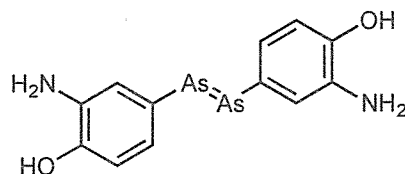


図2

(図2)であると考えられていた。しかし、ヒ素が二重結合を作りにくいことから、最近になってサルバルサンはヒ素原子同士の二重結合をもたない構造であるとの説が提出されている。

一方、ヒ素の(a)元素である窒素は二重結合を容易に形成する。一般に、窒素原子同士の二重結合をもつ化合物を(b)化合物と呼ぶ。(b)化合物の合成例を図3に示す。①アニリンを含む希塩酸水溶液に0℃にて亜硝酸ナトリウムを加えると化合物Aが得られる。この化合物AとN,N-ジメチルアニリンを塩基性条件下で反応させると、(b)化合物Bが得られる。

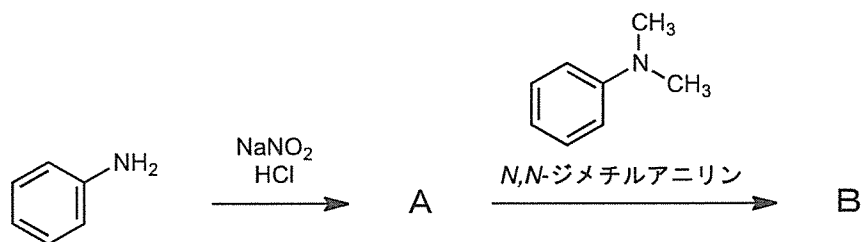


図3

(1) (a) と (b) にあてはまる語句を記せ。

(2) 下線部①について、アニリンの検出法として最も適当なものを一つ選び、記号で記せ。

ア ヨウ化カリウム水溶液を加えると褐色を呈する。

イ さらし粉水溶液を加えると赤紫色を呈する。

ウ フェーリング液を加えて加熱すると赤色沈殿が生じる。

エ アンモニア性硝酸銀水溶液を加えて温めると、容器の内壁に銀が生じる。

オ 塩化鉄(III)水溶液を加えると青紫色から赤紫色を呈する。

(3) 化合物AとBの構造式を記せ。

問2 次の文章を読み、(1)と(2)に答えよ。なお、構造式は「解答上の注意」の例にならって記せ。

炭素—炭素二重結合は、過マンガン酸カリウム水溶液を用いて酸化すると、**図4**に示すように切断される。

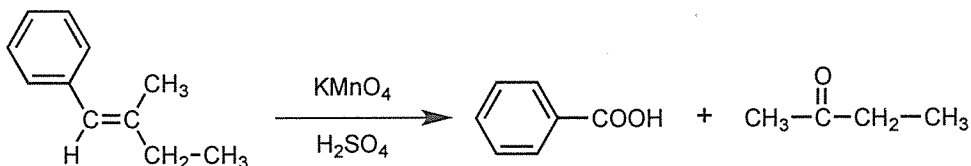


図4

分子式 C_6H_{10} で表される化合物 **C**、**D** および **E** がある。化合物 **C** は不斉炭素原子をもつが、化合物 **D** と **E** は不斉炭素原子をもたない。これらの化合物を触媒存在下で過剰量の水素を用いて還元したところ、化合物 **C** および **D** から分子式 C_6H_{14} で表される化合物 **F** および **G** が得られ、化合物 **E** から分子式 C_6H_{12} で表される化合物 **H** が得られた。化合物 **F** ~ **H** はいずれも不斉炭素原子をもたない。

硫酸水銀 (II) を触媒として希硫酸中で化合物 **C** に水を付加して得られる生成物は、カルボニル基を持つ構造異性体 **I** へと直ちに变化した。化合物 **I** を水酸化ナトリウム水溶液中でヨウ素と反応させたところ、黄色沈殿が生じた。

化合物 **D** を過マンガン酸カリウム水溶液により酸化すると、分子式 $C_4H_6O_4$ で表されるジカルボン酸 **J** が得られた。このジカルボン酸 **J** は、マレイン酸やフマル酸の炭素—炭素二重結合を還元することによっても合成することができる。

化合物 **E** を過マンガン酸カリウム水溶液により酸化すると、分子式 $C_6H_{10}O_4$ で表されるジカルボン酸 **K** が得られた。ジカルボン酸 **K** とヘキサメチレンジアミンとを重合させると、ナイロン 66 (6,6-ナイロン) が生成した。

(1) 化合物 **C**、**D**、**E** および **I** の構造式を記せ。

(2) ジカルボン酸 **K** の化合物名を記せ。

第5問

次の問1と問2は選択問題である。いずれかを一つだけ選び、解答すること。
問1と問2の両方を解答した場合は、いずれも採点の対象にならないので注意すること。

問1（選択問題）

次の文章を読み、(1)～(6)に答えよ。

①ポリエチレンテレフタレート（PET）は、テレフタル酸とエチレングリコールの間で、（ア）重合を行うことで得られ、②分子中にエステル結合を多数もった重合体のことをいう。PETは、分子中に親水基をもたず、ベンゼン環をふくむために、強度が大きい。また軽量で丈夫であることから、清涼飲料水用の容器（PETボトル）として利用されている。使用済みPETボトルは、異物除去、粉砕、洗浄、乾燥などの工程を経て、③PETの原料または中間原料まで分解、精製したものを、再び（ア）重合し、新たなPETとした後、繊維状に加工することで、ポリエステル系合成繊維として、衣料その他にリサイクルされている。

一方、パルプのような繊維の短いセルロースは、そのまま紡いで糸にすることができない。そこで、水酸化銅（II）を濃アンモニア水に溶かした（イ）試薬にセルロースを溶かし、希硫酸中に細孔から押し出して繊維を再生したものが（ウ）である。（ウ）は、非常に細かい繊維であり、柔らかい感触と絹に似た風合いがあり、光沢があつてなめらかな布になる。これらセルロース系再生繊維は、舞台用のドレスや服の裏地、近年は、機能性下着の素材として広く利用されている。

④繊維を染色する場合、その繊維の性質に適した染料を使う必要がある。染料である色素は、繊維のすき間に入り込み、それぞれがもつ官能基のところで、イオン結合、水素結合、分子間力などにより強く結合することで染着される。

- (1) (ア) ~ (ウ) にあてはまる語句を記せ。
- (2) 下線部①の構造式を「解答上の注意」の例にならって記せ。
- (3) 下線部②について、PETの平均分子量が 1.2×10^5 の場合、このPETに含まれるエステル結合の数を、有効数字2桁で記せ。
- (4) 下線部③について、次の文章の (A) ~ (C) にあてはまる数値を、有効数字2桁で記せ。

PET 9.6 kg に水酸化ナトリウム水溶液を加え、熱して完全に加水分解した後、中和反応などの処理を経ることで、最大で (A) kg のテレフタル酸と、最大で (B) kg のエチレングリコールを得ることができる。そこで、PET ボトルを粉砕して得られたPET 10 g を加水分解したところ、テレフタル酸 6.4 g が得られた。この実験におけるテレフタル酸の収率(回収率)は (C) %であった。

- (5) 下線部③のようなりサイクル方法の名称として、正しいものを一つ選び、記号で記せ。

- ア ケミカルリサイクル
- イ マテリアルリサイクル
- ウ サーマルリサイクル
- エ 製品リサイクル

(6) 下線部④の染料と染色について、誤りを含むものを一つ選び、記号で記せ。

- ア インジゴは、酸化還元反応により、水溶性の分子構造とすることで、繊維に染みこませる。
- イ 染料は、繊維の非結晶領域を通過してすき間に入り込み、強く結合して染着する。
- ウ ピクリン酸の水溶液に、絹、木綿、羊毛を浸したところ、木綿は黄色に染色され、絹と羊毛は染色されない。
- エ セルロース系再生繊維の染色には、金属イオンをあらかじめ繊維に吸着させ、これに色素を加え染着する方法が用いられる。
- オ ポリエステル系合成繊維の染色は、水に不溶性の色素を微粒子にして、繊維の中に分散させる方法が用いられる。

問2 (選択問題)

次の文章を読み、(1)～(5)に答えよ。

グルコースおよびフルクトースの水溶液中における平衡混合物の構造を図5に示す。

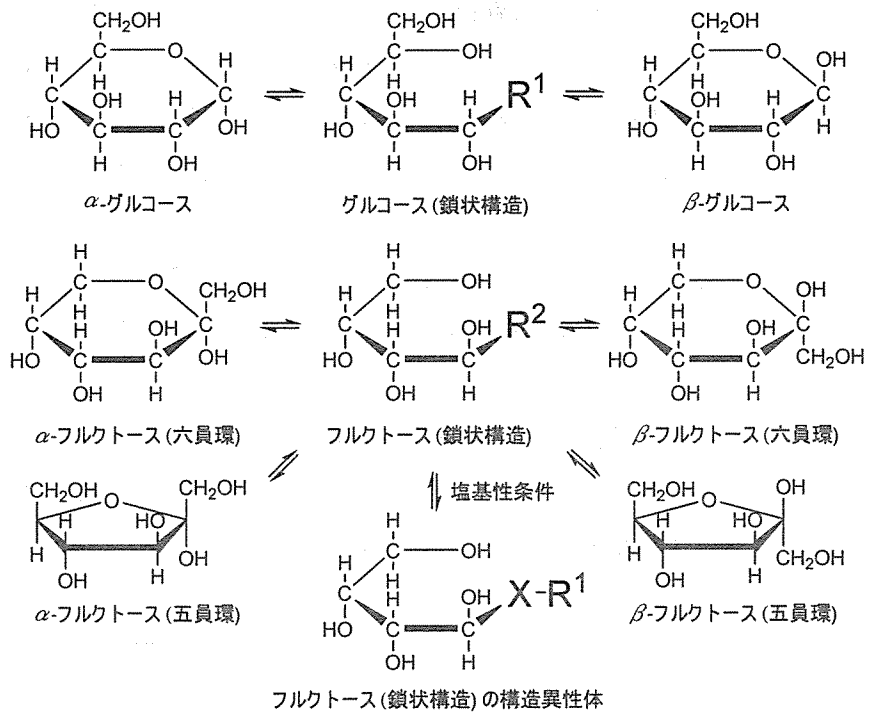


図5 グルコースとフルクトースの平衡混合物

グルコースとフルクトースは単糖類である。①鏡の製造にはグルコースが用いられているが、②フルクトースは用いられていない。グルコースは③デンプンから工業的に得られているが、近年は④木材からの生産方法も注目されている。

これらに関連して実験1～実験4を行った。

実験 1 アンモニア性硝酸銀水溶液にグルコースを添加し、その後静置すると、速やかに容器の内壁に銀が析出した。

実験 2 アンモニア性硝酸銀水溶液にフルクトースを添加し、その後静置すると、ゆっくりと容器の内壁に銀が析出した。

実験 3 アンモニア性硝酸銀水溶液にフルクトースと水酸化ナトリウムを添加し、その後静置すると、速やかに容器の内壁に銀が析出した。

実験 4 グルコースを溶解した水溶液に塩基性物質を添加した後、酸性物質により反応させた。またフルクトースを酸性物質と反応させた。その結果、いずれの場合も 3 分子の H_2O が脱水し、同一の物質が得られた。この物質は石油代替物質として応用されている。

(1) 下線部①に関連して行った**実験 1**を参考にして、**図 5**中のグルコース（鎖状構造）の R^1 の構造を記せ。また、この反応を何と呼ぶかを記せ。

(2) 下線部②に関連して行った**実験 2**と**実験 3**を参考にして、**図 5**中のフルクトース（鎖状構造）の R^2 と X の構造を記せ。なお、 X-R^1 の R^1 は、グルコース（鎖状構造）の R^1 と同じ構造である。

(3) グルコースとフルクトースの性質に関連して行った**実験 4**について、下線部⑤の根拠として最も適当なものを一つ選び、記号で記せ。

ア α -グルコースと β -グルコースは互いに立体異性体である。

イ 水溶液中では、フルクトースは主に β -フルクトース（六員環）と β -フルクトース（五員環）と鎖状構造の平衡混合物である。

ウ フルクトースは低温ほど β -フルクトース（五員環）が増大する。

エ 水溶液中におけるグルコースは、環状構造が鎖状構造よりも多く存在する。

オ グルコースは塩基性条件下でフルクトースと平衡状態にある。

(4) 下線部③について、デンプンを溶かした水溶液に希硫酸を加えて加熱すると加水分解が進行する。加水分解の過程で生じる生成物を二つ選び、記号で記せ。

- | | | | | | |
|---|--------|---|--------|---|--------|
| ア | フルクトース | イ | ガラクトース | ウ | マルトース |
| エ | セロビオース | オ | スクロース | カ | デキストリン |

(5) デンプン 81 g を溶かした水溶液に希硫酸を加えて長時間加熱し、完全に加水分解した。最終生成物であるグルコースの質量を有効数字 2 桁で記せ。

(6) 下線部④について、木材の主成分はセルロースである。主成分がセルロースではないものを一つ選び、記号で記せ。

- | | | | | | |
|---|----|---|-----|---|----|
| ア | 木綿 | イ | 麻 | ウ | ろ紙 |
| エ | 絹 | オ | 脱脂綿 | | |