

2022年度

理 科

RB

【 化 学 】

3月12日(土)

【後期日程】

理 学 部 (化学科, 生物科学科, 創造理学コース)

工 学 部 (電子物質科学科, 化学バイオ工学科,
数理システム工学科)

農 学 部

9 : 40 ~ 11 : 00

注 意 事 項

試験開始前

- 1 監督者の指示があるまで、問題冊子、解答用紙に手を触れてはいけません。
- 2 監督者の指示に従い、出願時に選択した科目の問題冊子、解答用紙であるかどうかを確かめ、全部の解答用紙（8枚）に受験番号を記入しなさい。
- 3 出願時に選択した科目と解答した科目が異なる場合は採点されません。

試験開始後

- 4 この問題冊子は、8ページあります。はじめに、問題冊子、解答用紙を確かめ、枚数の不足や、印刷の不鮮明なもの、ページの落丁・乱丁があった場合は、手をあげて監督者に申し出なさい。
- 5 問題は、 ~ の全てを解答しなさい。
- 6 解答はすべて解答用紙に記入しなさい。
- 7 問題は、声を出して読んではいけません。
- 8 各問ごとの配点は、比率(%)で表示してあります。

試験終了後

- 9 問題冊子は、必ず持ち帰りなさい。

【注意】 必要ならば、次の数値を用いること。

原子量：H 1.0, C 12, O 16, Na 23, Cl 35.5, K 39, Ca 40, Cu 63.5, Ag 108

アボガドロ定数： $6.0 \times 10^{23}/\text{mol}$ ，気体定数： $8.3 \times 10^3 \text{ L}\cdot\text{Pa}/(\text{mol}\cdot\text{K})$

1 次の文章を読み、下の問いに答えよ。(配点 25 %)

二酸化炭素は温室効果ガスの一つであり、地球温暖化の原因の一つと考えられている。実験室では、石灰石に希塩酸を加えて二酸化炭素を発生させ、これを下方置換によって捕集することで二酸化炭素を得る。また、石灰石を強熱しても二酸化炭素を得ることができる。生成した二酸化炭素を石灰水に通じると白濁する。この白濁液にさらに二酸化炭素を通じ続けると白濁は消えるが、加熱すると再び白濁する。二酸化炭素は、高温・高圧でアンモニアと反応して尿素を生成し、尿素は肥料の原料として使われている。一般に固体の水への溶解度は温度が高いほど大きくなるが、気体の水への溶解度は温度が低いほど大きい。そのため、海水温が高くなると海水中に溶解する二酸化炭素の量が減少し、大気中の二酸化炭素濃度が増加する。二酸化炭素のような水への溶解度が小さい気体では、ヘンリーの法則とよばれる関係が成り立つが、塩化水素やアンモニアのような溶解度が大きい気体では成り立たない。光合成による大気中の二酸化炭素の緑色植物への取り込みは、地球温暖化防止に重要である。

問 1 図は、二酸化炭素の状態図を模式的に示している。次の(1)~(3)に答えよ。

- (1) $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ を示しているのは図中の(ア)~(ウ)のうちどれか。最も適切なものを一つ選び、記号で答えよ。
- (2) 図中の A で示す状態の二酸化炭素は、気体とも液体とも区別がつかない。このような状態にある物質を何というか。その名称を記せ。
- (3) 三重点の状態にある二酸化炭素を温度一定のもとでさらに加圧すると、二酸化炭素は固体、液体、気体のどの状態になるか答えよ。

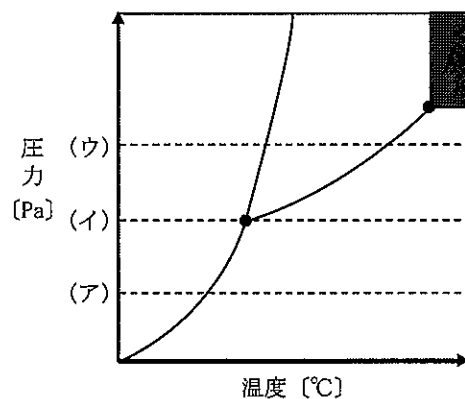


図 二酸化炭素の状態図

問 2 下線部(a)について、二酸化炭素を発生させるために希塩酸の代わりに希硫酸を用いることはない。その理由を簡潔に記せ。

問 3 下線部(b), (c)および(d)の化学反応式を記せ。

問 4 下線部(e)について、気体では温度が低いほど溶解度が大きい理由を、分子の熱運動の視点から簡潔に記せ。

問 5 下線部(f)について、大気中の二酸化炭素の量を測定するために、 7.00×10^{-3} mol/L の水酸化カルシウム水溶液 200 mL に 0°C 、 1.013×10^5 Pa の空気 10.0 L を通じ、二酸化炭素を完全に吸収させた。この溶液 10.0 mL を中和するのに、 1.5×10^{-2} mol/L の塩酸を 8.2 mL 必要とした。この空気 1.00 L 中に含まれる二酸化炭素の 0°C 、 1.013×10^5 Pa での体積 [mL] を求めよ。所定の欄に計算過程を示し、有効数字 2 桁で答えよ。なお、気体は理想気体として扱えるものとし、二酸化炭素の吸収による水酸化カルシウム水溶液の体積変化は無視できるものとする。また、気体 1 mol の占める体積は 0°C 、 1.013×10^5 Pa で 22.4 L とする。

問 6 下線部(g)について、水への二酸化炭素の溶解を調べるために次の操作 1～3 を行った。下の(1)～(4)に答えよ。ただし、温度は常に 27°C に保つとし、この温度における水の飽和蒸気圧は 3.6×10^3 Pa とする。なお、気体は理想気体として扱えるものとする。

操作 1：二酸化炭素のみが入った容積可変の容器がある。この容器内の圧力を 1.013×10^5 Pa に保ったところ、容器内の気体の体積は 2.42 L であった。

操作 2：操作 1 のあとに、容器内の圧力を 1.013×10^5 Pa に保ったまま、この容器に水を 500 mL 加え、容器の容積変化がなくなるまで十分な時間放置した。このとき、容器内の気体の体積は 2.12 L であった。

操作 3：操作 2 のあとに、この容器にさらに水を 500 mL 加えたのち、容器内の圧力が 2.026×10^5 Pa になるまで圧縮し、この圧力を保って、容器の容積変化がなくなるまで十分な時間放置した。

- (1) 操作 1 において、容器内の二酸化炭素の物質質量 [mol] を求めよ。所定の欄に計算過程を示し、有効数字 2 桁で答えよ。
- (2) 操作 2 終了時において、容器内の気体における二酸化炭素の分圧 [Pa] を求めよ。所定の欄に計算過程を示し、有効数字 2 桁で答えよ。
- (3) 操作 2 終了時において、容器内の水に溶解している二酸化炭素の物質質量 [mol] を求めよ。所定の欄に計算過程を示し、有効数字 2 桁で答えよ。
- (4) 操作 3 終了時において、容器内の水に溶解している二酸化炭素の物質質量 [mol] を求めよ。所定の欄に計算過程を示し、有効数字 2 桁で答えよ。

問 7 下線部(h)について、大気中では宇宙からの放射線によって生じた中性子が ^{14}N の原子核に衝突して、炭素の放射性同位体である ^{14}C がたえず生成する。しかし、 ^{14}C は半減期にしたがって壊変し ^{14}N に戻るため、大気中の ^{12}C に対する ^{14}C の割合は一定とみなすことができる。植物が活着しているときは、植物中の ^{14}C の割合は大気中の ^{14}C の割合と同じ値を保っている。伐採されて植物の活動が停止すると、 ^{14}C の取り込みが停止し、植物中の ^{14}C の割合はその半減期にしたがって減少していく。木片中の ^{14}C の割合が大気中の ^{14}C の割合の 16 分の 1 である場合、この木片は何年前に伐採されたものと考えられるか。所定の欄に計算過程を示し、有効数字 2 桁で答えよ。ただし、 ^{14}C の半減期は 5.7×10^3 年とする。

2

次の文章を読み、下の問いに答えよ。(配点 25 %)

炭素は有機化合物を構成する主な元素の一つであり、エタンやエチレン(エテン)など炭素と水素からできている化合物を炭化水素^(a)という。また、炭素は大気中に約 0.04 % 含まれる二酸化炭素を構成する元素でもあり、この二酸化炭素と水から緑色植物によってグルコースを経てデンプンなどの糖類が合成される。デンプンは水溶液中でコロイド粒子として存在し、低濃度では沈殿せず^(b)に水溶液中に均一に分散している。スクロース $C_{12}H_{22}O_{11}$ も緑色植物によってグルコースを経て合成される糖類の一つであり、水に溶解する。スクロースを純水に溶解した水溶液の凝固点^(c)は、純水の凝固点よりも低い。

問 1 下線部(a)について、次の(1)~(3)に答えよ。

- (1) 黒鉛からのエタンの生成熱を 84 kJ/mol としたとき、エタンの生成熱を表す熱化学方程式を記せ。
- (2) エタンの燃焼熱を 1561 kJ/mol としたとき、エタンの燃焼熱を表す熱化学方程式を記せ。
- (3) 水素とエチレンからエタンが生じる際の反応熱 $[\text{kJ/mol}]$ を求めよ。所定の欄に熱化学方程式を用いて反応熱を求めた過程を示し、有効数字 3 桁で答えよ。ただし、エチレンの生成熱は -52 kJ/mol とする。

問 2 下線部(b)について、次の(1)および(2)に答えよ。

- (1) デンプンのように水との親和力が大きいコロイドを何というか。その名称を記せ。
- (2) デンプンのコロイド粒子を含むコロイド溶液に、多量の電解質を加えると沈殿を生じる。このような現象を何というか。その名称を記せ。また、多量の電解質を加えると沈殿が生じる理由を簡潔に記せ。

問 3 下線部(c)について、スクロース水溶液の冷却曲線を図 1 に示した。下の(1)~(4)に答えよ。

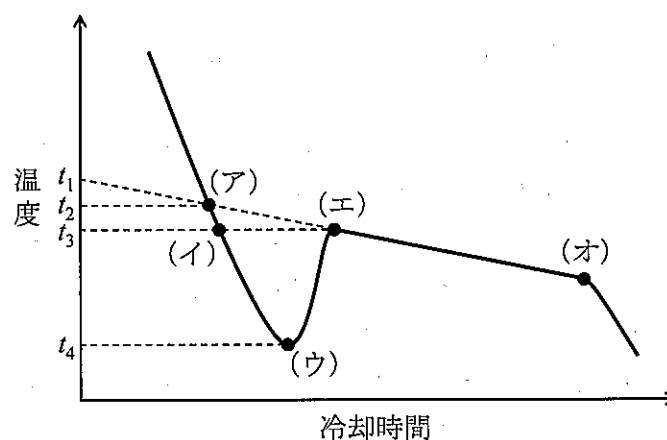


図 1 スクロース水溶液の冷却曲線

- (1) 凝固が始まるのは図1中の(ア)~(オ)のうちのどの点か。最も適切なものを一つ選び、記号で答えよ。
- (2) この水溶液の凝固点を示しているのは図1中の t_1 ~ t_4 のうちどれか。最も適切なものを一つ選び、記号で答えよ。
- (3) 図1中の(エ)と(オ)の間で温度が一定にならず、徐々に温度が低下している理由を簡潔に記せ。
- (4) 純水 1.00 kg にスクロース 6.84 g と塩化ナトリウムを完全に溶解させた水溶液の凝固点が、純水の凝固点より 0.185 K 低かった。溶解させた塩化ナトリウムの質量 [g] を求めよ。所定の欄に計算過程を示し、有効数字 2 桁で答えよ。ただし、水のモル凝固点降下 K_f を $1.85 \text{ K}\cdot\text{kg}/\text{mol}$ とする。また、水溶液中でスクロースと塩化ナトリウムは反応しないものとし、塩化ナトリウムは完全電離しているものとする。なお、スクロースの加水分解は無視できるものとする。

問 4 水分子は自由に通すがスクロース分子はまったく通さない半透膜を、図2のような断面積が一定で完全に左右対称の U 字管の中央に固定させた。この容器の左側に純水 100 mL を入れて、右側にはスクロース 3.42 g を完全に溶解させたスクロース水溶液 100 mL を入れた。その直後から、左側と右側の液面の高さを常に等しくするために、ピストンによって右側の液面に圧力を加え始めた。時間の経過とともにピストンに加えなければならない圧力が大きくなったが、長時間経過すると一定となった。このとき、ピストンに加えている圧力 [Pa] を求めよ。所定の欄に計算過程を示し、有効数字 2 桁で答えよ。ただし、すべての操作は圧力 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ の大気圧下で行われ、U 字管内の液体の温度は常に 27°C に保たれ、この温度における純水とスクロース水溶液の密度はともに $1.00 \text{ g}/\text{cm}^3$ とみなしてよく、液体の総体積は変化しないものとする。また、U 字管とピストンとの間の摩擦、およびピストンの質量は無視できるものとし、ピストンに加えた圧力に大気圧は含まれないものとする。

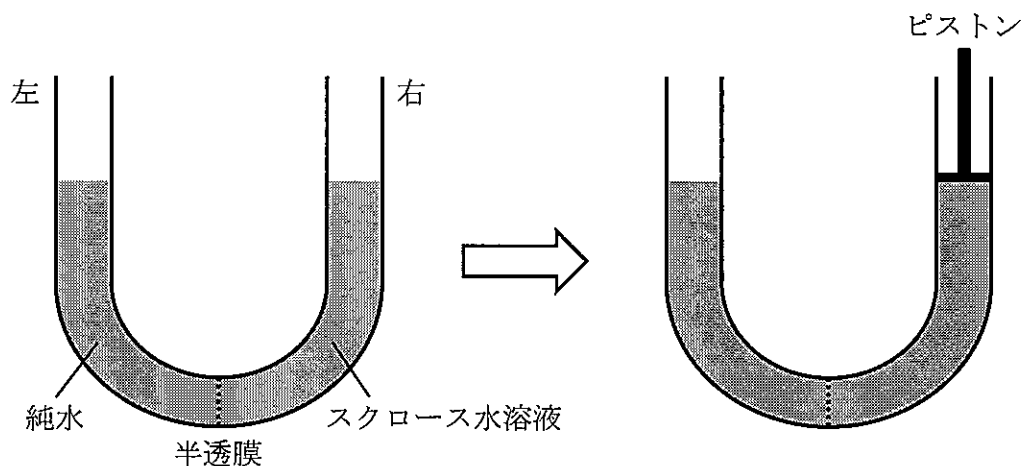


図2 半透膜で仕切った U 字管

3

次の文章を読み、下の問いに答えよ。(配点 25 %)

銀の単体は空气中で酸化されにくい^(a)が、濃硝酸には褐色の気体を発生しながら溶ける。また、湿った空气中で銀が硫化水素に触れると、黒色の物質を生じる。銀を含む物質は私たちの生活に役立っており、例えば臭化銀は現在も写真フィルムの感光剤に用いられている。感光したフィルムを現像後、未反応の臭化銀をチオ硫酸ナトリウム水溶液に溶解して除去することで陰画(ネガ)を得ることができる。このほか、めっきや合金としても利用されている。

クロムを含む物質も様々な分野で利用されており、例えばクロム酸カリウムや二クロム酸カリウムの水溶液は金属イオンの分離や COD (化学的酸素要求量) の分析に用いられている。硫酸で酸性にした二クロム酸カリウム水溶液中で 2-プロパノールを加熱するとアセトンが生じることも知られている。

塩化物イオンとクロム酸イオンを含む水溶液に硝酸銀水溶液を滴下していくと、塩化銀の溶解度がクロム酸銀の溶解度よりも小さいので、塩化銀が沈殿し終わってからクロム酸銀が沈殿し始める。この現象を利用した沈殿滴定のことをモール法といい、水溶液中に含まれる塩化物イオン濃度の分析に用いられている。

問 1 下線部(a)の反応で生じる黒色の物質を化学式で記せ。

問 2 下線部(b)について、臭化銀に光を当てたときの反応を化学反応式で記せ。

問 3 下線部(c)の反応で生じる錯イオンをイオン式で記せ。

問 4 下線部(d)について、めっきには、スズ Sn や亜鉛 Zn などの金属も利用されている。鋼板 (Fe) の表面にスズをめっきしたものをブリキ、亜鉛をめっきしたものをトタンといい、鉄に対するイオン化傾向の違いを利用することで鉄の腐食を防ぐことができる。鉄、スズ、亜鉛のうち、イオン化傾向が最も大きいものと、最も小さいものをそれぞれ元素記号で記せ。

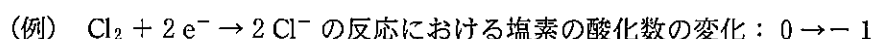
問 5 下線部(e)について、次の実験を行った。下の(1)および(2)に答えよ。

【実験】

濃硝酸に銀と銅の合金 22.87 g を完全に溶解し、これに純水を加えてうすめた。そこへ希塩酸を少量加えると塩化銀の白色沈殿のみが生じた。塩化銀の沈殿が新たに生じなくなるまで希塩酸をさらに加えた。得られた沈殿をろ過し、水でよく洗った後、乾燥させた。得られた塩化銀の質量は 28.70 g であった。

- (1) この合金中の銀の物質質量[mol]を求めよ。ただし、銀は塩化銀として完全に沈殿し、水への溶解は無視できるものとする。所定の欄に計算過程を示し、有効数字 3 桁で答えよ。
- (2) この合金中の銀と銅の原子数の比を整数比で答えよ。所定の欄に計算過程も示せ。

問 6 下線部(f)の反応において、クロムの酸化数はどのように変化するか。例にならって記せ。



問 7 下線部(g)について、ある温度でクロム酸銀の飽和水溶液を調製したところ、この飽和水溶液のモル濃度は 1.00×10^{-4} mol/L であった。このときのクロム酸銀の溶解度積 [(mol/L)³] を求めよ。所定の欄に計算過程を示し、有効数字 2 桁で答えよ。

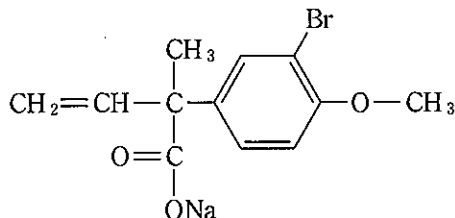
問 8 下線部(h)について、次の実験を行った。塩化ナトリウム水溶液 A のモル濃度[mol/L] を求めよ。所定の欄に計算過程を示し、有効数字 2 桁で答えよ。

【実験】

塩化ナトリウム水溶液 A 10.0 mL を取り、純水を加えて 40.0 mL とした。これに指示薬として少量のクロム酸カリウム水溶液を加え、0.050 mol/L の硝酸銀標準溶液を少しずつ加えていった。6.0 mL まで加えたときにクロム酸銀の赤褐色(暗赤色)沈殿が生じ始めたため、この点を終点とした。

- 4 次の文章を読み、下の問いに答えよ。構造式は次の例にならって記せ。なお、立体異性体を区別して記す必要はない。(配点 25 %)

(例)



ベンゼンの水素原子 1 個がメチル基で置換された化合物 A を穏やかな条件のもとで酸化すると化合物 B が生じる。化合物 B は空气中でさらに酸化され、ベンゼンの水素原子 1 個が官能基 X で置換された化合物 C になる。化合物 C は冷水には溶けにくいが高水に溶け、その水溶液は弱い酸性を示す。

ベンゼンに鉄粉を触媒として塩素を反応させると、ベンゼンの水素原子 1 個が塩素原子で置換された化合物 D が生成する。化合物 D を高温・高圧で水酸化ナトリウム水溶液と反応させると化合物 E となる。化合物 E の水溶液に二酸化炭素を通じると、ベンゼンの水素原子 1 個が官能基 Y で置換された化合物 F が遊離する。化合物 E を高温・高圧のもとで二酸化炭素と反応させると化合物 G が生じ、これに希硫酸を作用させると、分子中に官能基 X と官能基 Y をもつ化合物 H が得られる。

化合物 C や化合物 H がもつ官能基 X は、乳酸、ギ酸、 α -アミノ酸の分子中にもみられる。

問 1 化合物 C, E, F, G の構造式を記せ。

問 2 ベンゼンの水素原子 1 個がメチル基とは別の原子団で置換された化合物 I または化合物 J から化合物 C が得られる。次の(1)および(2)に答えよ。

- (1) 化合物 I は炭素と水素だけからなり、分子量は 106 である。これを触媒を用いて空气中で酸化すると化合物 C になる。化合物 I の構造式を記せ。
- (2) 化合物 J は炭素、水素、酸素だけからなり、分子量は 108 である。化合物 J は酸化されて化合物 B になる。化合物 J と分子式が同じ芳香族化合物のうち、塩化鉄(III)水溶液と反応し青色～紫色の特有の呈色反応を示す化合物すべてについて構造式を記せ。

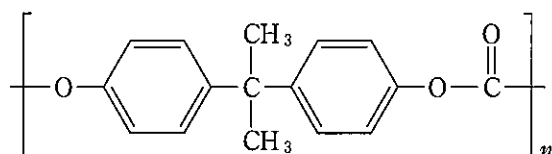
問 3 化合物 H に無水酢酸を作用させると、アセチル化された化合物 K が生成する。次の(1)および(2)に答えよ。

- (1) 酢酸 2 分子が脱水縮合して無水酢酸を生じる反応式を、構造式を用いて記せ。
- (2) 化合物 H と無水酢酸が反応して化合物 K が生成する反応式を、化合物 H および化合物 K の構造式を用いて記せ。

問 4 乳酸は分子中に官能基 Y をもつ。生分解性高分子のポリ乳酸は、乳酸 2 分子の脱水縮合によって得られたラクチド(ジラクチド)を開環重合させてつくられる。次の(1)および(2)に答えよ。

- (1) 乳酸 2 分子からラクチド 1 分子を合成する反応式を、構造式を用いて記せ。また、反応式に記した乳酸の構造式中の不斉炭素原子をすべて丸(○)で囲め。
- (2) ポリ乳酸の構造式を、次の例にならって繰り返し単位がわかるように記せ。

(例)



問 5 ギ酸の構造式を記し、ギ酸が還元性を示す理由を簡潔に説明せよ。

問 6 α -アミノ酸をアルコールと反応させると、 α -アミノ酸の官能基 X が反応して共有結合である 結合を生じる。また、 α -アミノ酸に無水酢酸を作用させると、すべての α -アミノ酸がもつ官能基 Z が反応し共有結合である 結合を形成する。複数の α -アミノ酸の分子間で官能基 X と官能基 Z が縮合して生じる 結合は、特にペプチド結合とよばれる。次の(1)および(2)に答えよ。

- (1) 文章中の空欄 および に入る適切な語を記せ。
- (2) グリシン 1 分子とアラニン 1 分子からなるジペプチドすべてについて構造式を記せ。また、構造式中の不斉炭素原子をすべて丸(○)で、ペプチド結合をすべて四角(□)で、それぞれ囲め。

