

2019年度

理 科

R B

化 学

〔問題ページ数〕

9 ページ

〔解答用紙枚数〕

8 枚

3月12日(火)
【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

13 : 30 ~ 14 : 50

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 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, 1 ~ 4 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, 声を出して読むではいけません。
- 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。

問題訂正

科目 理科（化学）

訂正箇所

問題 2

3 ページ 【実験1】 上から3行目

- (誤) …この溶液を、ホールピペットを用いて正確に 10.0mL コニカルビーカーにとり、 …
- (正) …この溶液を、コニカルビーカーにホールピペットを用いて正確に 10.0mL とり、 …

【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, N 14, O 16, K 39

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

1 次の文章を読み、下の問いに答えよ。必要があれば次の数値を用いること。(配点 25 %)

$$\sqrt{2} = 1.4, \sqrt{3} = 1.7, \sqrt{5} = 2.2$$

物質は温度や圧力によってその状態が変わり、おもに固体、液体、気体の三つの状態をとる。これを物質の三態という。固体、液体、気体間の変化は、物質の種類は変わらずに状態だけが変化するので、このような変化を物理変化という。純物質はそれぞれに固有の性質をもっており、融点と沸点、密度などが決まっている。例えば、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ における水の融点は 0°C 、沸点は 100°C であり、硫化水素ではそれぞれ -85.5°C 、 -60.7°C である。

固体には、液体や気体には見られない一定の形をもつという特徴がある。これは固体を構成する粒子同士の相対位置がほぼ固定されていることに起因する。一般に、原子、分子、イオンなどが規則正しく配列した構造をもつ固体を結晶という。結晶はそのでき方の違いにより、分子結晶、共有結合の結晶、金属結晶、イオン結晶などに分類される。

問 1 下線部(a)に関して、図 1 の空欄 (ア) および (イ) にあてはまる物質の三態間の状態変化を表す適切な語を記せ。ただし、固化、液化、気化という語を用いてはならない。

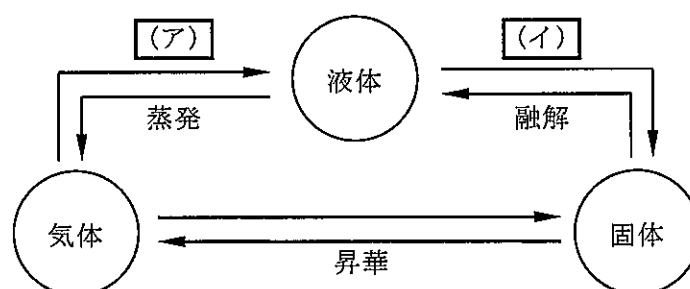


図 1 物質の三態間の状態変化

問 2 毎分 5.0 kJ の熱量を加えたとき、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ において 0°C の氷 18.0 g のすべてを 100°C の水蒸気にするには少なくとも何分かかかるか。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、氷の融解熱を 6.0 kJ/mol 、水の蒸発熱を 41 kJ/mol 、水 1.00 g の温度を 1.00 K 上げるのに必要な熱量を 4.2 J とし、加えた熱量は状態の変化と水の温度上昇のみに用いられるとする。

問 3 下線部(b)について、水の沸点が硫化水素の沸点より高い理由を簡潔に説明せよ。

問 4 ある純物質の液体 5.8 g を 35 L の真空容器中で完全に蒸発させたところ、77 °C での気体の圧力は $8.3 \times 10^3 \text{ Pa}$ であった。この物質の分子量を求めよ。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、この物質が完全に蒸発して生じた気体は理想気体としてふるまうものとする。

問 5 物質 A, B, C, D の性質を表 1 にまとめた。A~D に相当する物質を、下に示す候補のうちからそれぞれ一つ選び、化学式で記せ。

表 1 物質の性質

物質	圧力 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ での結晶の融点 [°C]	温度 25 °C, 圧力 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ での水溶性	温度 25 °C での固体の電気伝導性
A	81	溶けにくい	ほとんどない
B	801	溶けやすい	ほとんどない
C	1535	溶けにくい	かなり大きい
D	1500~1800	溶けにくい	ほとんどない

候補：塩化ナトリウム，水銀，鉄，ナフタレン，二酸化ケイ素，二酸化炭素，ベンゼン

問 6 下線部(c)について次の(1)~(5)に答えよ。

- (1) イオン結晶は、強い力を加えると割れやすい性質をもつ。イオン結晶がこの性質をもつ理由を、結晶構造上の特徴に着目して簡潔に記せ。
- (2) 図 2 に塩化セシウム CsCl の単位格子を示す。一つの単位格子に含まれるすべての種類のイオンの総数を記せ。
- (3) 図 2 に示す CsCl の配位数を、(a)陽イオンを中心としてみた場合と、(b)陰イオンを中心としてみた場合のそれぞれについて答えよ。
- (4) 図 2 に示す CsCl の Cs^+ のイオン半径 [cm] 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、 Cl^- のイオン半径を $1.7 \times 10^{-8} \text{ cm}$ とする。また、それぞれのイオンの形状は球状で、 Cs^+ と Cl^- は接しているとする。
- (5) ある大きさの CsCl の結晶の質量を測定したところ、その質量は 0.56 mg であった。図 2 を参考にして、この結晶の体積 [mm^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。ただし、塩化セシウムの式量を 168 とする。

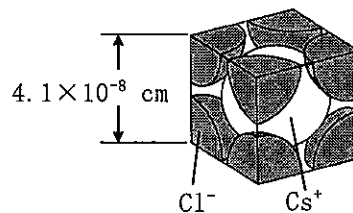


図 2 塩化セシウムの単位格子(立方体)

2 次の文章を読み、下の問いに答えよ。(配点 25 %)

酸化還元滴定に用いられる過マンガン酸カリウム KMnO_4 は、代表的な酸化剤であり、水に溶かすと MnO_4^- を生じて (ア) 色の溶液となる。還元作用を有する化合物(還元剤)を酸性水溶液中に溶解し、 KMnO_4 水溶液を滴下すると、 MnO_4^- は反応し (イ) 色の Mn^{2+} になる。この還元剤がすべて反応し終わると、 MnO_4^- の (ア) 色が消えずに残るので、溶液の色変化から滴定の終点を判定することができ、指示薬を別に加える必要がないという利点を有する。

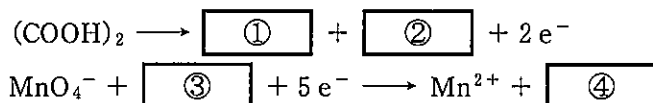
市販の KMnO_4 は、少量の不純物を含んでおり、また有機物と容易に反応し純度が低下するため、正確な濃度の水溶液をつくるのが難しい。そのため、あらかじめ濃度が正確にわかっている還元剤の溶液(標準溶液)との滴定反応によって KMnO_4 水溶液のモル濃度を求めたのち、別の還元剤の濃度決定に用いられる。

このような点をふまえて、濃度未知の過酸化水素水のモル濃度を求めるために、次の実験 1 および実験 2 を行った。

【実験 1】

シュウ酸二水和物 $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶を 0.630 g はかり取り、25℃において少量の純水に完全に溶解させた。これをメスフラスコに移したのち、純水を加え 100 mL の水溶液にして標準溶液とした。この溶液を、ホールピペットを用いて正確に 10.0 mL コニカルビーカーにとり、(a) 1.00 mol/L の希硫酸 10.0 mL を加えた。 この溶液を 60℃程度に温め、濃度未知の KMnO_4 水溶液を(b) 褐色のビュレットから滴下し、 コニカルビーカー内の溶液をかく拌した。(c) KMnO_4 水溶液を 8.00 mL 加えたところで、 コニカルビーカー内の KMnO_4 水溶液の (ア) 色が消えずに残り、ここを滴定の終点とした。

この酸化還元反応におけるシュウ酸および過マンガン酸イオンのはたらきは、次の式のように表わされる。



【実験 2】

濃度未知の過酸化水素水を純水で 10.0 倍に希釈し、これをコニカルビーカーに 10.0 mL とり、実験 1 と同様に 1.00 mol/L の希硫酸 10.0 mL を加えた。これに実験 1 で用いた KMnO_4 水溶液を滴下して滴定を行ったところ、13.60 mL 加えたところで、 KMnO_4 水溶液の (ア) 色が消えずに残るようになった。

問 1 文章中の ア および イ に入る適切な色を記せ。色がなない場合は「無」と記せ。

問 2 実験 1 で用いるコニカルピーカーは、内部が純水でぬれていても滴定結果に影響を及ぼさない。この理由を簡潔に記せ。

問 3 実験 1 において、反応式の中の ① ~ ④ に入る適切な化学式を、係数を含めてそれぞれ記せ。

問 4 実験 1 の滴定で、標準溶液に用いるシュウ酸二水和物の結晶は、温度による溶解度の差を利用し、高温の水溶液を冷却して析出させることにより、高純度で得ることが可能である。このような操作(精製法)を何とよぶか、その名称を記せ。

問 5 下線部(a)について、希硫酸の代わりに希塩酸や希硝酸を用いると正確な滴定結果が得られない。その理由を酸化還元の見点から、それぞれ簡潔に記せ。

問 6 下線部(b)について、シュウ酸水溶液を温めて滴定を行う理由を簡潔に記せ。

問 7 下線部(c)について、無色ではなく褐色のピュレットを用いる理由を簡潔に記せ。

問 8 実験 1 および実験 2 で用いた過マンガン酸カリウム水溶液のモル濃度を求めよ。所定の欄に計算過程を示し、有効数字 2 桁で答えよ。

問 9 実験 2 について、次の(1)および(2)に答えよ。

(1) 過酸化水素が還元剤としてはたらくときの反応を、イオンと電子(e^-)を含む反応式で記せ。

(2) 希釈前の過酸化水素水における過酸化水素の質量パーセント濃度を求めよ。なお、希釈前の過酸化水素水の密度は 1.01 g/cm^3 とする。所定の欄に計算過程を示し、有効数字 2 桁で答えよ。

3

次の文章を読み、下の問いに答えよ。(配点 25 %)

植物の生育には、さまざまな元素が必要である。その中でも、窒素、リンおよびカリウムは、肥料の三要素とよばれるように特に重要な元素である。肥料は、無機物を主成分として化学的に生産される化学肥料と、堆肥や菜種粕などの有機質肥料に大別されるが、価格が安く安定的に供給される化学肥料が多く利用されている。

肥料の三要素のうち、カリウムの単体は天然には存在せず、工業的には融解塩(溶融塩)電解で製造される。カリウムを水と接触させると炎を上げて反応する。そのときの炎の色は、肥料として用いられる硫酸カリウムや塩化カリウムなどカリウムを含む化合物やその水溶液を炎の中に入れたときに示す色と同じである。硫酸カリウムは、ガラスやミョウバンの原料としても利用されている。ミョウバン(カリウムミョウバン)の結晶は、硫酸カリウムと硫酸アルミニウムの混合水溶液を濃縮した後に冷却することにより得ることができる。

リンは、自然界ではリン鉱石などの中に化合物の形で存在している。リン鉱石と硫酸を反応させるとリン酸二水素カルシウムと硫酸カルシウムとの混合物である過リン酸石灰が得られ、これが肥料として利用されている。なお、リンの単体は、リン鉱石から得ることができる。リンを酸素中で燃やすと乾燥剤として用いられる白色の物質が得られる。この物質を水に溶かして加熱すると、リン酸になる。

カリウムやリンと異なり、窒素は単体として空気中に存在している。しかし、植物は空気中の窒素をそのまま利用することはできず、硝酸イオンやアンモニウムイオンなどに含まれる窒素を利用している。この両イオンからなる硝酸アンモニウムは肥料として有用であるが、爆発性があるために肥料としての利用は減ってきており、現在では主に塩化アンモニウムや硫酸アンモニウムが利用されている。肥料用の硫酸アンモニウムには、ナイロン原料の合成工程で使用した硫酸をアンモニアで中和して得られるものなどが用いられている。

問 1 カリウムやその化合物に関し、次の(1)~(5)に答えよ。

- (1) 下線部(a)の反応を化学反応式で記せ。
- (2) 下線部(b)について、カリウムを含む化合物やその水溶液を炎の中に入れたときに示す色を記せ。
- (3) 下線部(c)の物質を、水和水(結晶水)も含めて化学式で記せ。
- (4) 下線部(a)の反応で生成する化合物は、二酸化炭素を吸収して炭酸カリウムを生じる。炭酸カリウムは水に溶けて塩基性を示す。塩基性を示す理由を、イオンを含む反応式を示しながら簡潔に記せ。
- (5) 天然に存在するカリウム原子には、 ^{39}K 、 ^{40}K および ^{41}K がある。炭酸カリウム 6.9 g に含まれる ^{40}K 原子の個数を求めよ。所定の欄に計算過程を示し、有効数字 2 桁で答えよ。なお、 ^{40}K の存在比は 0.012 % とする。

問 2 リンやその化合物に関し、次の(1)および(2)に答えよ。

- (1) 下線部(d)の物質を化学式で記せ。
- (2) 下線部(e)および(f)の反応を、それぞれ化学反応式で記せ。

問 3 窒素やその化合物に関し、次の(1)~(7)に答えよ。

- (1) 下線部(g)の中和反応を化学反応式で記せ。
- (2) 実験室では、塩化アンモニウムと水酸化カルシウムの混合物の入った試験管を加熱してアンモニアを発生させる。この反応を化学反応式で記せ。
- (3) 設問(2)の操作では、混合物を入れた試験管の口元を下げるようにして混合物の入っている部分を加熱する。その理由を簡潔に記せ。
- (4) 設問(2)の操作で、発生したアンモニアを捕集する方法としてもっとも適切な方法を次の(あ)~(う)から選び、記号で答えよ。また、その理由を簡潔に記せ。
(あ) 上方置換 (い) 下方置換 (う) 水上置換
- (5) アンモニアは、工業的にはハーバー・ボッシュ法により製造される。この製造法で一般的に用いられている触媒の主成分を化学式で一つ記せ。
- (6) 図1は、設問(5)のアンモニア生成反応について、圧力 3.0×10^7 Pa に保ったまま温度を変化させ、それぞれの温度で平衡状態になったときのアンモニアの体積百分率を示したものである。この図をもとにハーバー・ボッシュ法によるアンモニア生成反応が発熱反応か吸熱反応かを判断し、そのどちらであるかを記せ。また、その理由を簡潔に記せ。

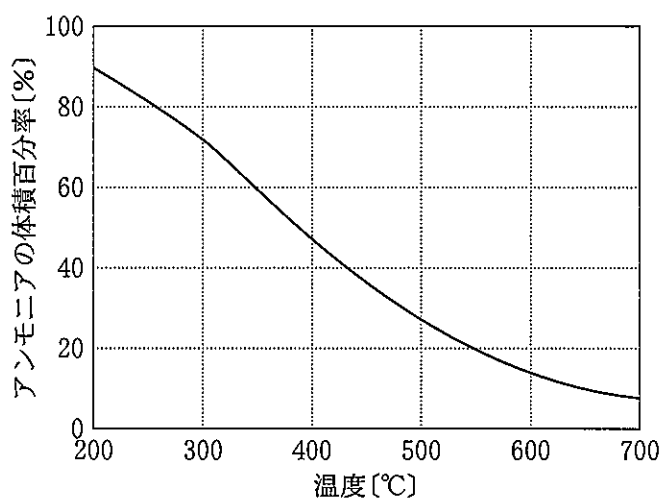


図1 アンモニアの体積百分率と温度との関係

(7) 図2は、圧力 3.0×10^7 Pa、温度 500°C のもとで設問(5)の反応を行ったときの反応時間とアンモニアの体積百分率との関係を示したものである。 300°C においては、反応時間とアンモニアの体積百分率との関係はどのようになるか。図1および図2を参考にし、反応が平衡に達するまでの変化を表すグラフを所定の欄の図に描き加えよ。また、そのように考えた理由を簡潔に記せ。ただし、 500°C と 300°C での反応において、温度以外のすべての条件は同じであるとする。なお、グラフの線には多少のゆがみがあっても、その特徴が正しくわかるように描かれていればよい。

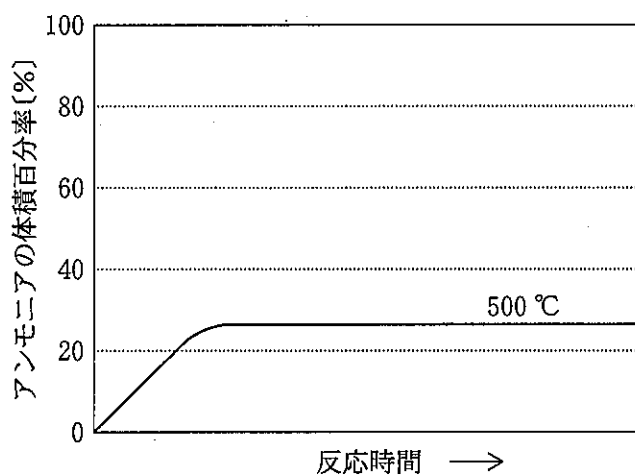


図2 アンモニアの体積百分率と反応時間との関係

4 次の文章を読み、下の問いに答えよ。(配点 25 %)

植物性の天然繊維である木綿^{もめん}は、セルロースを主成分とする。セルロースはそのままではフェーリング液を還元せず、デンプンとは異なりヨウ素デンプン^(a)反応を示さない。また、熱水にもほとんど^(b)溶けない。セルロースを濃い水酸化ナトリウム水溶液に浸してアルカリセルロース^(c)とし、二硫化炭素と反応させる。これを薄い水酸化ナトリウム水溶液に溶かすと、 という粘性のある溶液になる。これを希硫酸中に細孔から押し出して繊維にしたものを、 レーヨンとよぶ。 からセルロースを薄膜状に再生させると、テープや包装材料などに使われる が得られる。また、セルロースに無水酢酸^(d)を反応させると、セルロースのヒドロキシ基がすべてアセチル化された、トリアセチルセルロースが生成する。トリアセチルセルロースのエステル結合の一部を加水分解して生じるジアセチルセルロースを繊維にしたものは、酢酸エステル化されたという意味で、 繊維とよばれる。

動物性の天然繊維には、タンパク質を主成分とする絹や羊毛がある。絹を構成する主要なタンパク質はフィブロインである。フィブロインは、ジグザグに折れ曲がったポリペプチド鎖^(e)どうしが並んだ二次構造をもつ。一方、羊毛はケラチンを主成分とし、システインの側鎖が関わる共有結合である 結合によって、丈夫な繊維を形成している。ケラチンを水酸化ナトリウム水溶液中で加熱し、さらに酢酸鉛(Ⅱ)水溶液を加えると、 の沈殿が生じる。

問 1 文章中の ~ に入る適切な語を記せ。また、 に入る適切な化学式を記せ。

問 2 下線部(a)について、セルロースにセルラーゼを作用させた溶液に、フェーリング液を加えて加熱すると、赤色沈殿が生じる。次の(1)および(2)に答えよ。

- (1) このときに生じた沈殿の物質の名称を記せ。
- (2) セルロースにセルラーゼを作用させた溶液がフェーリング液を還元する理由を、セルラーゼのはたらきに着目し、簡潔に説明せよ。

問 3 下線部(b)に関し、デンプンの水溶液にヨウ素ヨウ化カリウム水溶液を加えると、青紫色を呈する。この呈色のしくみを、デンプンの分子構造上の特徴に着目し、簡潔に説明せよ。

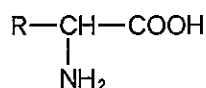
問 4 下線部(c)について、セルロースが熱水にほとんど溶けない理由を、セルロースの分子構造上の特徴に着目し、簡潔に説明せよ。

問 5 下線部(d)について次の(1)~(3)に答えよ。なお、セルロースは単量体 1 分子あたり 1 分子の水を失って縮合した重合体と考えよ。

- (1) セルロースと無水酢酸からトリアセチルセルロースが生じる反応を化学反応式で記せ。
 なお、化学反応式中のセルロースは示性式 $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ で表せ。また、トリアセチルセルロースも同様な示性式で表せ。
- (2) トリアセチルセルロースを 72.0 g 得るためには、セルロースと無水酢酸はそれぞれ少なくとも何 g 必要か。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、反応は 100 % 進行するとする。
- (3) 324 g のセルロースを完全燃焼させた。このとき、発生した二酸化炭素の物質量 [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 6 下線部(e)のようなタンパク質の二次構造の名称を答えよ。

問 7 フィブロインは、主にグリシンおよびアラニンのほか、2 種類のアミノ酸 (カ) および (キ) が結びついたタンパク質である。次の①~④の記述をもとに (カ) および (キ) を推定し、その名称を記せ。ただし、(カ) および (キ) は、生体を構成する主要な α -アミノ酸である。なお、記述①および②における側鎖とは、次の α -アミノ酸の構造式における R を指す。



α -アミノ酸の構造式

- ① (カ) および (キ) は側鎖の末端にヒドロキシ基をもつ。
- ② (カ) および (キ) は側鎖のなかにメチル基をもたない。
- ③ (カ) および (キ) の等電点の値は、いずれも 5.7 である。
- ④ (カ) はキサントプロテイン反応を起こすが (キ) は起こさない。

問 8 ペプチド Z は、アミノ酸⑥とアミノ酸⑦が結びついてできた直鎖のポリペプチドである。1 mol のペプチド Z を加水分解し、すべてのペプチド結合を切り離れたところ、 x [g] のアミノ酸⑥と y [g] のアミノ酸⑦が得られた。アミノ酸⑥の分子量を m 、アミノ酸⑦の分子量を n とするとき、この反応で用いたペプチド Z の質量は次の式で表すことができる。

$$\left(\text{ } \right) x + \left(\text{ } \right) y + 18$$

空欄 (カ) および (キ) に入る数式を、文字式(文字と数字を組み合わせた式)で記せ。