

化 学

〔注意事項〕

1. 問題冊子が 1 冊，解答用冊子が 1 組配られていることを確認しなさい。
2. 監督者の指示があるまで，問題冊子および解答用冊子を開いてはいけません。
3. 問題冊子は 7 ページから，また，解答用冊子は，解答用紙 3 枚と下書用紙 3 枚からなっています。解答開始の合図があったら，すぐに両方の冊子を確認しなさい。落丁・乱丁および印刷の不鮮明な箇所などがあれば，手をあげて監督者に知らせなさい。
4. 各解答用紙には，受験番号を記入する欄が 2 箇所あります。各解答用紙にある 2 箇所の受験番号記入欄の両方に「**本学の受験番号**」を忘れずに記入しなさい。
(合計 6 箇所に受験番号を記入することになります。)
5. この問題冊子の 1 ページ目に「**解答に必要な注意事項**」が書いてあります。それをよく読んでから，解答しなさい。
6. 解答は，必ず別紙「**解答用紙**」の指定された場所(問題番号と一致した場所)に記入しなさい。指定された場所以外や，裏面への解答は採点対象外です。
7. 解答用紙は，持ち帰ってはいけません。
8. 問題冊子と下書用紙は，持ち帰りなさい。

補足説明

1. 科目等名 化学（後期日程）

2. 補足箇所及び補足内容

6 ページ Ⅲ 問 4 の 4 行目

「モル比」とは、
「物質量の比」のことである。

〔解答に必要な注意事項〕

1. SI 単位以外の単位の意味。

$$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 = 10^3 \text{ cm}^3$$

2. 問題の計算に必要な場合，次の原子量や定数を用いよ。

原子量：H = 1.0, C = 12, N = 14, O = 16, S = 32, Cu = 64

気体定数 (R) : $8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

I 次の文を読んで、問 1 と問 2 に答えよ。

(配点率 40 %)

問 1 次の文を読んで問(a)~(c)に答えよ。

溶液中に存在する溶質の割合を濃度という。質量パーセント濃度は、溶液の質量に対する溶質の質量の割合を百分率(%)で表した濃度である。(ア)は、溶媒 1 kg に溶解している溶質の量を物質質量で表した濃度である。一定量の溶媒に溶質を溶かしていくと、ある量以上になると溶けなくなる。この限度の量を溶解度といい、溶質を限界まで溶かした溶液を飽和溶液という。固体溶質の溶解度は、溶媒 100 g に溶かすことのできる溶質の質量[g]であらわす。例えば、60℃における硫酸銅(Ⅱ)無水物の水への溶解度は 40 である。飽和溶液中では、^①固体が溶液に溶け込む速さと溶液から固体が析出する速さとが等しくなる。これを平衡状態という。一般に、溶質が(イ)の場合、温度の上昇とともに溶解度は高くなり、(ウ)の場合、温度の上昇と共に溶解度は低くなる。ある温度における溶解度の違いを利用して固体物質を精製する操作を(エ)という。^②

スクロースのような不揮発性物質が溶けている水溶液では、水溶液の蒸気圧は同じ温度の純水の蒸気圧に比べて(オ)くなり、その結果、一定圧力において、水溶液の沸点は純水の沸点よりも高くなる。これを沸点上昇という。

- (a) (ア)~(オ)に入る適切な語句を書け。(ア)については、単位も書け。(イ)および(ウ)には、気体または固体のいずれかを書け。(オ)には、「高」または「低」のいずれかを書け。
- (b) 下線部①について、60℃において 100 g の硫酸銅(Ⅱ)五水和物を溶解するのに必要な水は最低何 g か。計算過程を示し有効数字 3 桁で答えよ。
- (c) 下線部②について、硫酸銅の飽和溶液 210 g を 60℃ から 20℃ に冷却すると、硫酸銅(Ⅱ)五水和物は何 g 析出するか。計算過程を示し、有効数字 2 桁で答えよ。ただし、20℃における硫酸銅(Ⅱ)無水物の溶解度は 20 である。

問 2 次の文を読んで問(a)~(e)に答えよ。

気体 A で満たされた密閉容器内に、ある体積の水を入れて再び密閉すると、A の一部は水中に溶解し、やがて(1)式に示す平衡状態に達する。



この溶解平衡の平衡定数 K を、通常の化学平衡と同様に、(2)式のように書く。 M_1 は、水中に溶解している A のモル濃度である。また、 M_2 は気体 1 L 中に存在する A の物質質量である。 M_1 および M_2 の単位は、ともに mol/L である。

$$K = \frac{M_2}{M_1} \quad (2)$$

ある温度 T [K] において、気体 A の圧力が p [Pa] のとき、(2)式は、 $M_1 = (1/K) \times (i)$ と表せる。したがって、温度が一定であれば、平衡定数 K も一定であるから、水中の A のモ

ル濃度 M_1 [mol/L] は、気体 A の (ii) に比例する。これを、(iii) の法則という。(iii) の法則は、液体と反応しない気体に対して、圧力があまり高くなく、液体への溶解度が (iv) 場合について成り立つ法則である。

ここで、容積および温度を調節できる密閉容器を用いて、以下の**実験**をおこなった。ただし、水の蒸気圧ならびに、気体の溶解にともなう体積変化は無視できるものとする。また、密閉容器内の気体は理想気体として取り扱い、(iii) の法則が成り立つものとする。

〔実験〕

ある物質量の窒素(気体)で満たされた密閉容器内に水を 1 L 加え、300 K においてしばらく放置すると、平衡状態に達した。これを**状態 1**とする。この時、容器内の圧力は 1.0×10^5 Pa、気体の占める体積は 24.9 L であった。ここで、300 K において、窒素の圧力が 1.0×10^5 Pa のとき、1 L の水に溶解する窒素の物質量は、 a [mol] である。

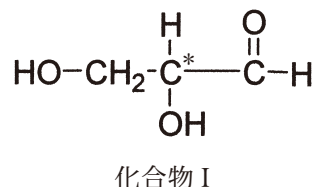
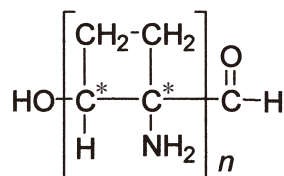
次に、温度を 300 K に保ったまま、密閉容器の容積をゆっくりと変化させた。じゅうぶんな時間が経過したとき、装置内の圧力は 3.0×10^5 Pa となった。このとき、容器内の気体の占める体積は V [L] であった。これを**状態 2**とする。

さらに、密閉容器内の容積と温度を一定に保ったまま、ある物質量の酸素(気体)を注入した。じゅうぶんな時間が経過したとき、装置内の圧力は 5.0×10^5 Pa となった。これを**状態 3**とする。ここで、300 K において、酸素の圧力が 1.0×10^5 Pa のとき、1 L の水に溶解する酸素の物質量は、 $2a$ [mol] である。

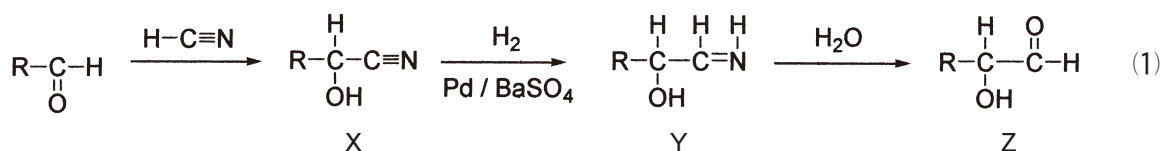
- (a) 文中の (i) ~ (iv) に入る語句、または式を書け。ただし、(i) は、温度 T [K]、気体定数 R [Pa・L/(K・mol)]、装置内の圧力 p [Pa] を用いて答えよ。また、(iv) には、「大きい」または「小さい」のいずれかを選んで書け。
- (b) 次の (あ) ~ (お) の気体を低圧で水に溶解させた時、(iii) の法則に従わないものを全て選び、記号で答えよ。
- (あ) アンモニア (い) アルゴン (う) 塩化水素 (え) メタン (お) 酸素
- (c) **状態 1** において、容器内に存在する窒素の全物質量 [mol] はいくらか。計算過程を示し、 a を用いて書け。
- (d) **状態 2** において、窒素の占める体積 V [L] はいくらか。計算過程を示し、 a を用いて書け。ただし、気体定数は R [Pa・L/(K・mol)] として答えよ。
- (e) **状態 3** において、水中に溶解している気体の全物質量 [mol] はいくらか。 a を用いて書け。

- Ⅱ 次の文を読んで、問 1 ～ 問 4 に答えよ。構造式は下に示した記入例と化合物 I にならって書くこと。立体構造については特に指示がなければ考慮する必要はない。(配点率 30 %)

(構造式の記入例 * は不斉炭素原子を表す)

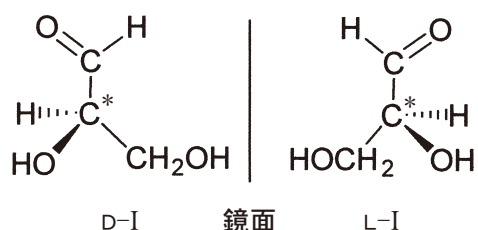


HCN はアルデヒドの CO 二重結合に付加し、生成物 X を与える。(1)式に示したように、X の CN 三重結合を二重結合に水素で部分的に還元し、その還元生成物 Y を加水分解することにより、再びアルデヒド基が生成して化合物 Z を生じる。この一連の反応を繰り返すことで多数のヒドロキシ基を持つアルデヒドを合成することができる。



不斉炭素原子を一つもつ化合物 I に対して(1)式の反応を行うと、不斉炭素原子が一つ増えたアルデヒドが生じる。この反応を ^① n 回繰り返して得られる生成物 I_n は、単糖類と同じ元素組成で ^②あり、また、 I_n は多数の不斉炭素原子をもつ化合物である。 I_n は、希硝酸水溶液により第 1 級ヒドロキシ基とアルデヒド基のみが酸化され、ジカルボン酸 $^{\text{ox}}\text{I}_n$ を与える。 I_n の元素組成(質量百分率)は炭素数によらず一定であるが、希硝酸による酸化後の $^{\text{ox}}\text{I}_n$ の元素組成は炭素数で変化するため、^③ I_n の炭素数は、 $^{\text{ox}}\text{I}_n$ の元素組成から決定することができる。

D 体の $\text{I}(\text{D-I})$ から一回の反応を行なうと、生成する D-I_1 には二つの立体異性体がある。この二つの異性体には、いずれも鏡像異性体が存在し、偏光面を回転させる性質(旋光性)がある。二つの D-I_1 異性体を分離してから、希硝酸で別々に酸化すると、それぞれから対応するジカルボン酸 $\text{D-}^{\text{ox}}\text{I}_1$ の立体異性体の一つずつ生じる。それらのうち、一つの異性体には鏡像異性体が存在するが、もう一つの異性体ではその鏡像が自身と同一になるため、鏡像異性体が存在しない。その結果、前者は旋光性を示すが、後者は旋光性を示さない。 D-I_1 のままでは二つの立体異性体の構造を決定することが困難であるが、 D-I_1 を酸化して、生成物の旋光性を調べ、鏡像異性体の有無を決定することで、酸化する前の D-I_1 の不斉炭素原子上の立体配置に関する情報が得られる。^④これは単糖類の立体配置の決定に用いられてきた古典的な方法である。



左図でC^{*}(不斉炭素原子)および実線(——)で示された結合は紙面上にあり、くさび形の太線(▲)は紙面より手前、くさび形の破線(⋯⋯)は紙面より向こう側にある結合を示している。

問 1 下線部①について、次の問(a)と(b)に答えよ。

- (a) I のアルデヒド基を還元して得られるアルコールの名称を書け。
- (b) (1)式の反応を二回繰り返して化合物 I を合成したい。原料となるアルデヒドの構造式と名称を書け。

問 2 下線部②について、I に対して二回反応を繰り返して得られる I₂ に関する、次の問(a)~(c)に答えよ。

- (a) I₂ はヒドロキシ基とカルボニル基間で環化反応を起こし、ヘミアセタール構造をもつ五員環化合物を生じる。この環状化合物の構造を構造式で書け。すべての不斉炭素原子は * で示し、原料の I 由来の不斉炭素原子を丸で囲んで示せ。
- (b) この環状化合物に理論的に存在しうる立体異性体の数を書け。
- (c) この環状化合物の立体異性体の一つは、生体内でエネルギーの貯蔵などに関与する ATP や遺伝情報伝達に重要な役割を持つ物質の糖成分である。この糖の名称と、この糖成分が多数リン酸エステル結合で縮合重合した遺伝情報伝達に関わるポリヌクレオチドの名称を書け。

問 3 下線部③について、I_n に関する、次の問(a)~(d)に答えよ。

- (a) I_n の分子式が C_xH_pO_q で表わされるとき、x を n を用いて、p と q を x を用いて示せ。
- (b) I_n を希硝酸で酸化してジカルボン酸 ^{ox}I_n を得た。この構造を構造式で書け。
- (c) ^{ox}I_n の分子式が C_xH_rO_s で表わされるとき、r と s を x を用いて示せ。
- (d) ^{ox}I_n の元素分析を行うと、炭素の含有率(質量百分率)が I_n に比べて 4.0 % 低くなった。I_n の炭素含有率(%)を小数点以下第 1 位まで計算し、それから求められる ^{ox}I_n の炭素含有率をもとにして、反応の繰返し回数 n を決定せよ。計算過程も示すこと。

問 4 下線部④について、D-I₁ に関する、次の問(a)と(b)に答えよ。立体配置は D-I および L-I の構造式にならい、すべての炭素原子が紙面内にあるものとして実線で結び、不斉炭素原子上の置換基を実線または破線のくさび型の線で示せ。

- (a) 二つの D-I₁ 異性体を希硝酸で酸化すると、二つのジカルボン酸 D-^{ox}I₁ の異性体得られる。二つの D-^{ox}I₁ の構造を不斉炭素原子上の立体配置がわかるように構造式で書け。
- (b) ある D-I₁ 異性体を酸化すると鏡像異性体が存在する D-^{ox}I₁ が得られた。酸化する前の D-I₁ 異性体の構造を不斉炭素原子上の立体配置がわかるように構造式で書け。

Ⅲ 次の文を読んで、問 1 ～問 4 に答えよ。

(配点率 30 %)

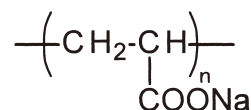
特殊な機能を示す高分子化合物は、一般に機能性高分子化合物とよばれ、多方面で利用されている。例えば、アセチレンの付加重合によって得られるポリアセチレンは、(ア)を添加すると金属に近い電気伝導性を示す(i)高分子であり、コンデンサーや電池に応用されている。また(ii)樹脂は、(イ)に当たると容易に反応を起こし、溶媒への溶解性が変化する機能をもち、プリント配線や金属の精密加工などに利用されている。生体内の(ウ)による分解が可能な(iii)高分子は、自然界に破棄されても環境への影響が少なく、容器や包装用フィルムとして使われている。また、多量の水を吸収・保持できる高吸水性高分子は、紙おむつや土壤保水剤などに利用されている。^①さらに、スチレンと*p*-ジビニルベンゼンをある比率で共重合させたのち、(エ)を試薬として用いてスルホ基を導入した合成樹脂は、陽イオン交換樹脂と呼ばれ、物質の分離や精製、純水の製造などに利用されている。^②

問 1 上の文中の(ア)～(エ)にあてはまる適切な語句を書け。

問 2 上の文中の(i)～(iii)にあてはまる、機能性高分子の最も一般的な名称を書け。

問 3 下線部①に関する次の文の、(オ)～(ケ)にあてはまる適切な語句を書け。

右図に示す水溶性の高分子化合物である(オ)は、わずかに架橋して立体網目構造をもたせることで、高吸水性高分子となる。水を吸収すると、分子中の -COONa 基が、(カ)イオンと(キ)イオンに(ク)する。(カ)イオン同士は、お互いに静電的な反発力をもつため、網目の隙間を広げる。さらに、網目内では、(ク)した(キ)イオンの濃度が増加することで、網目の外よりも浸透圧が(ケ)なるため、大量の水が外から入りこむ。このような原理によって、高吸水性高分子は、自重の何十倍もの水を吸収して膨らむことができる。



問 4 下線部②に関する次の文を読み、続く各問に答えよ。

ここに、スチレンおよび*p*-ジビニルベンゼンを用いて合成された、ある共重合体がある。この共重合体の構造の一部を、次ページの図 1 に示す。この共重合体中における、スチレン単位および*p*-ジビニルベンゼン単位のモル比を分析したところ、10 : 1 であった。次に、この共重合体を原料として、スチレン単位の一部をスルホン化し、陽イオン交換樹脂を作った。^③

そして、次ページの図 2 に示すように、この陽イオン交換樹脂 133 g を詰めた円筒(カラム)を用意し、上から希塩酸を流したのち、上から純水を流して樹脂を完全に洗浄した。

次に、0.2 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 1500 mL をカラムの上からゆっくり流してイオン交換を行ったあと、上から純水を流して樹脂を完全に洗浄した。^④

- (a) 下の図1において、スチレン単位(X)枠内の構造、および

ジビニルベンゼン単位(Y)枠内の構造について、それぞれ式量を求めよ。
- (b) 下線部③の操作によって、いくつかのスチレン単位の構造(X)はスルホン化され、別の構造(Z)となった。(Z)の構造を、図1の(X)の枠内の構造にならって書け。また、(Z)の構造の式量を求めよ。ただし、スルホン化反応は、ベンゼン環の炭素置換された位置に対して、パラ位においてのみ起きるものとする。
- (c) 下線部④の操作によって、(Z)の構造は、その一部がイオンによって交換され、別の構造(Z')となる。(Z')の構造を、(b)の答と同様に、図1の(X)の枠内の構造にならって書け。
- (d) 下線部④の操作で得た溶出液すべてをひとつにまとめ、1.0 mol/Lの塩酸水溶液で中和滴定を行ったところ、100 mLの塩酸水溶液が必要であった。陽イオン交換樹脂によって交換されたイオンの物質量[mol]を求めよ。計算過程も示すこと。
- (e) 下線部③の操作によって作られた陽イオン交換樹脂に含まれる、スチレン単位の物質量を x 、 p -ジビニルベンゼン単位の物質量を y 、また、スルホン化されたスチレン単位の物質量を z 、とする。それらの比 $x:y:z$ を、最も簡単な整数比で求めよ。計算過程も示すこと。

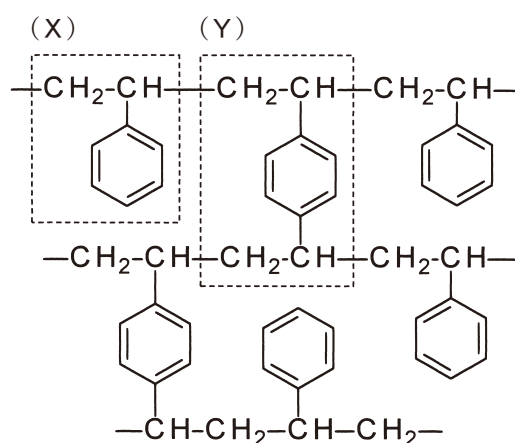


図1 スチレン- p -ジビニルベンゼン共重合体の構造の一部

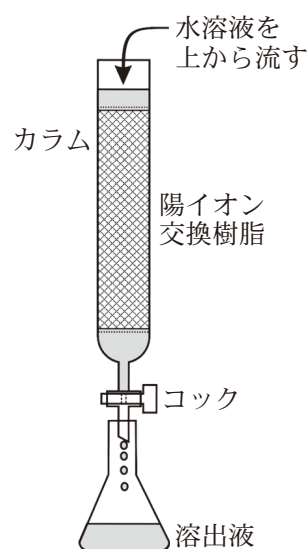


図2 陽イオン交換樹脂を用いた実験装置

(以 上)