

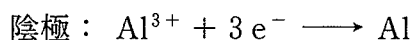
化 学

(4 問題 100 点)

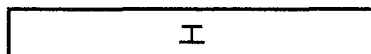
化学問題 I

次の文を読んで、問 1～問 4 に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。ただし、アボガドロ定数は $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ 、電子の電荷は -1.6×10^{-19} クーロン、気体定数は $0.082 \text{ atm} \cdot \text{l} / (\text{mol} \cdot \text{K})$ 、原子量は $\text{O} = 16$ 、 $\text{Al} = 27$ とする。また、必要ならば、 $\sqrt{2} = 1.4$ 、 $\sqrt{3} = 1.7$ 、 $\sqrt{5} = 2.2$ 、 $\sqrt{7} = 2.6$ の値を用いよ。

アルミニウム(Al)は 13 属に属する元素であり、地殻中では質量比で ア、イ について 3 番目に多く存在する。Al は単体として産出することはないため、工業的にはボーキサイトから得られる Al_2O_3 を熔融塩電解して製造される。まず、 Al_2O_3 に氷晶石を加え、これを約 1000°C に加熱して融解させる。そして、熔融塩中に設置した二つの炭素電極間に電流を流すと、陰極側に Al が集積するとともに、陽極側に気体が発生する。このとき、陽極で発生した気体がすべて CO であると仮定すれば、陰極と陽極の反応はそれぞれ次のように表される。



Al は、常温では水と反応しないが、高温の水蒸気とは次のように反応する。



また、HCl 水溶液および NaOH 水溶液には、Al はそれぞれ次式のように反応して溶解する。

オ
カ

Al は空気中では表面だけが酸化され、 Al_2O_3 の緻密な膜が形成される。この膜が内部を保護するため、それ以上酸化されない。このような状態を **キ** という。Al はこのような特性を持つことから、アルミニウム箔などの家庭用品や、電気材料、建築材料として、我々の身の回りで幅広く使用されている。

問 1 文中の **ア** ~ **キ** に、それぞれ適切な語句あるいは化学反応式を記入せよ。

問 2 Al_2O_3 を熔融塩電解することにより、Al を得た。400 A の電流を 4.0 時間流したとき、陰極側で得られる Al の重量 [kg] を有効数字 2 けたで求め、解答欄 a に記入せよ。また、陽極で発生する気体はすべて CO であると仮定して、その 0°C 、1 atm における体積 [l] を有効数字 2 けたで求め、解答欄 b に記入せよ。

問 3 純水に AlCl_3 を溶解させた。このときの水溶液の pH の変化について、次の (あ) ~ (う) のうちから正しいものを一つ選び、解答欄 a にその記号を記せ。また、その理由を解答欄 b に簡潔に記せ。

(あ) 変化しない (い) 大きくなる (う) 小さくなる

問 4 Al_2O_3 の結晶構造は酸素原子がほぼ六方最密構造をとり、その一部の隙間^{すきま}にアルミニウム原子が入っている。図 1 は酸素原子だけの配列を示しているが、この六角柱の格子の隙間にアルミニウム原子が存在している。ここでは、酸素原子が完全な六方最密構造をとることとして、以下の問いに答えよ。

- (1) 1 個の酸素原子の周囲に、何個の最近接酸素原子があるか。その数を記せ。
- (2) 図 1 の六角柱の格子中に含まれるアルミニウム原子の数を記せ。
- (3) 図 1 の格子の辺の長さを、それぞれ a , c としたとき、 c を a を用いて記せ。
- (4) $a = 2.7 \times 10^{-8} \text{ cm}$ であるとする。このときの Al_2O_3 の密度 $[\text{g}/\text{cm}^3]$ を、有効数字 2 けたで答えよ。

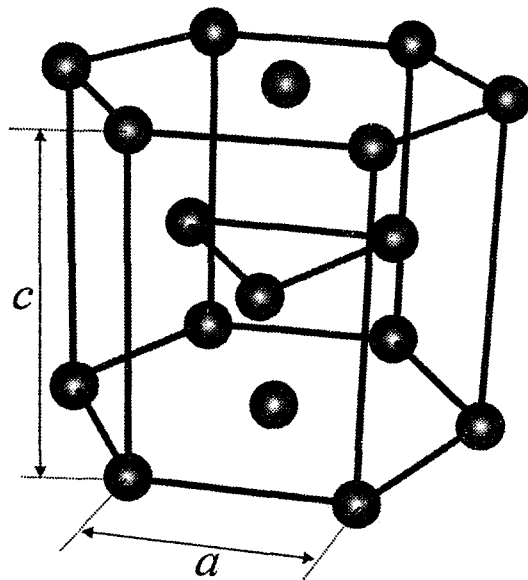


図 1 Al_2O_3 結晶中の酸素原子の配列

化学問題 II

次の文を読んで、問1～問5に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。
ただし、触媒以外の反応物質はすべて気体状態で存在し、気体は理想気体の状態方程式に従うものとする。

燃料電池用の水素製造法として、メタノールなどの燃料と水蒸気を反応させる方法がある。触媒存在下でメタノールと水蒸気は以下のように反応する。



反応(1)は高圧条件下でなければ不可逆反応と見なしてよい。反応(2)、(3)は可逆反応である。また、反応(1)は吸熱反応、反応(2)、(3)は右方向への反応が発熱反応である。可逆反応(2)、(3)の平衡定数は、気体のモル濃度を用いて以下のように表現できる。

$$K_2 = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} \quad (4)$$

$$K_3 = \frac{[\text{CH}_4][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}][\text{H}_2]^3} \quad (5)$$

反応(2)は反応温度を と、水素の濃度が増加する右方向へ平衡が移動する。メタンの生成を抑制するためには、反応圧力を ことが有効である。一酸化炭素の生成量を減らすには、生成した や二酸化炭素を反応中に分離することが有効である。しかし、 を反応中に分離すると、生成する水素の量は減少する。

容積一定の容器に、メタノールと水蒸気を 2 : 3 の体積比で含む混合気体と触媒を①入れて密封し、温度を一定に保って反応させた。その際、反応(3)は全く進行せずメタンは生成しなかった。反応開始からメタノールが完全に分解して反応(2)が平衡に達するまでの、水素と一酸化炭素の濃度を測定した。

次に、容積が自由に変化する反応容器に、メタノール 2.00 mol と水蒸気 3.00 mol および触媒を入れて密封し、一定温度、一定圧力のもとで反応させた。反応前の混合気体の体積は V_0 であり、この条件でも反応(3)は全く進行しなかった。②反応開始から十分に時間が経過したとき、メタノールは反応(1)により完全に分解し、反応(2)は平衡状態に達した。このとき、混合気体の体積は V_1 となり、反応容器中の水素の物質量は 5.76 mol であった。

通常の化学反応を密閉した容器内で行った場合、反応前後において分子を構成する各原子の総数は変化しない。このことから、メタノールが完全に分解したとき、各原子に着目すれば、以下の関係式が成立する。ただし、反応前の混合気体中のメタノールの濃度を $[\text{CH}_3\text{OH}]_0$ 、水蒸気の濃度を $[\text{H}_2\text{O}]_0$ で表し、反応後の水素、一酸化炭素、二酸化炭素、水蒸気の濃度を、それぞれ $[\text{H}_2]$ 、 $[\text{CO}]$ 、 $[\text{CO}_2]$ 、 $[\text{H}_2\text{O}]$ で表す。また、反応前および反応後における混合気体の体積を、それぞれ V_0 、 V_1 で表す。

$$V_0 \times [\text{CH}_3\text{OH}]_0 = V_1 \times ([\text{CO}] + [\text{CO}_2]) \quad (6)$$

$$V_0 \times (4 [\text{CH}_3\text{OH}]_0 + 2 [\text{H}_2\text{O}]_0) = V_1 \times (\boxed{\text{I}}) \quad (7)$$

$$V_0 \times ([\text{CH}_3\text{OH}]_0 + [\text{H}_2\text{O}]_0) = V_1 \times (\boxed{\text{II}}) \quad (8)$$

なお、関係式(6)~(8)は $\boxed{\text{I}}$ 。

問 1 ア ~ ウ にあてはまる適切な語句を答えよ。

問 2 下線部①について、次の(i), (ii)の場合における水素と一酸化炭素の濃度変化として最も適切なものを、図1の(あ)~(か)から選択し、解答欄にその記号を記せ。ただし、縦軸のスケールは、すべての図で同じである。

(i) 反応(2)の反応速度定数が小さく、反応(1)がある程度進行しないと反応(2)が進行しない場合

(ii) 反応(2)の反応速度定数が非常に大きい場合

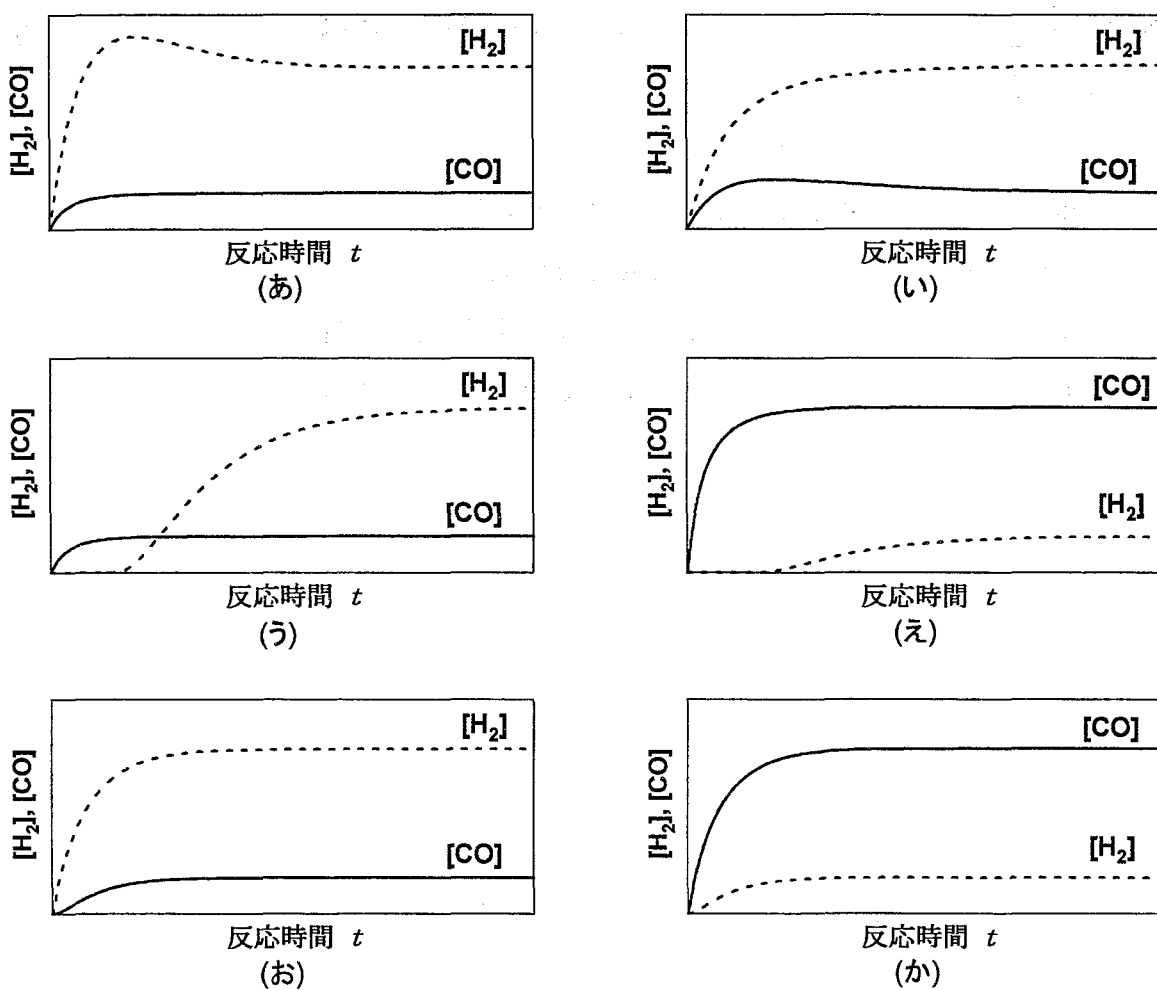


図1

問 3 下線部②の状態に関して、以下の問いに答えよ。

(1) V_1 は V_0 の何倍となるか。有効数字 2 けたで答えよ。

(2) 反応後の一酸化炭素の物質質量 [mol] を、有効数字 2 けたで答えよ。

(3) 反応(2)の平衡定数 K_2 を、有効数字 2 けたで答えよ。

問 4 , にあてはまる適切な式を、 $[\text{H}_2]$ 、 $[\text{CO}]$ 、 $[\text{CO}_2]$ 、 $[\text{H}_2\text{O}]$ を用いて答えよ。

問 5 にあてはまる適切な文を、次の(あ)～(え)から選択し、解答欄にその記号を記せ。

(あ) 反応前後で温度が変化する場合は成立しない

(い) 反応前後で圧力が変化する場合は成立しない

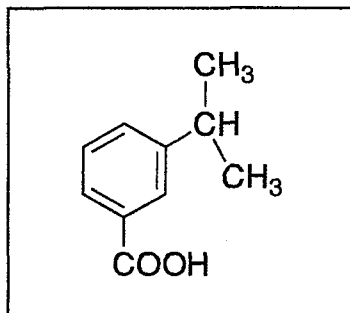
(う) 反応前後で温度と圧力がともに変化する場合も成立する

(え) 反応前後で温度と圧力がともに変化する場合を除いて成立する

化学問題 III

次の文(a), (b), (c)を読んで, 問1~問6に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。ただし, 原子量は, $H = 1.00$, $C = 12.0$, $N = 14.0$, $O = 16.0$ とする。なお, 構造式を解答するときは, 記入例にならって記せ。

構造式の記入例:



- (a) ベンゼン環の炭素原子間の結合はすべて同等であるので, 単結合と二重結合の位置を交換してもよい。たとえばトルエンの場合, 図1に示すように単結合と二重結合の位置を交換した(ア)と(イ)は全く同等であり, (ウ)のように表すことができる。(ウ)の対称性を考慮すると, C^3 と C^7 および C^4 と C^6 はそれぞれ「環境が同じ炭素原子」どうしであり, C^1 , C^2 , C^5 はいずれも「環境が同じ炭素原子」をもっていない, といえる。したがって, トルエンの「環境が異なる炭素原子」は C^1 , C^2 , C^3 (C^7 と同等), C^4 (C^6 と同等), C^5 の5種類である。

芳香族化合物 A, B, C, D (分子式はいずれも C_8H_{10}) について「環境が異なる炭素原子」は, それぞれ 3, 5, 4, 6 種類であった。化合物 A に濃硝酸と濃硫酸の混合物を反応させると, 化合物 E が生成した。さらに, 化合物 E にスズと濃塩酸を作用させたのち強塩基で処理すると, 分子量 121 の化合物 F が得られた。一方, 化合物 B に過マンガン酸カリウム水溶液を反応させると, 化合物 G となった。また, 化合物 C に過マンガン酸カリウム水溶液を反応させて生成した化合物を加熱すると, 酸無水物 H が得られた。

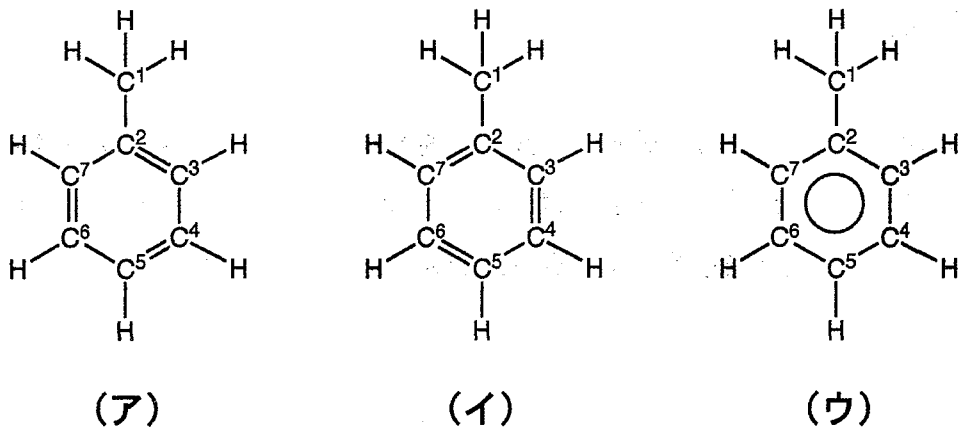


図 1

問 1 化合物 B, D, F, H の構造式をそれぞれ記せ。

問 2 化合物 A から化合物 E を得る反応において、53.0 g の化合物 A を反応させたところ、その 80.0 % が化合物 E となった。化合物 E は何 g 得られたか。有効数字 3 けたで答えよ。

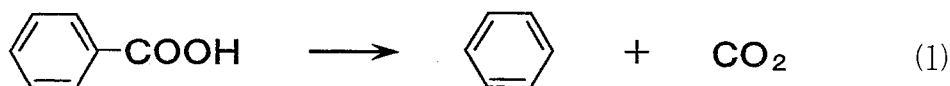
この問題は次のページに続いている。

(b) グリセリンの3個のヒドロキシ基がすべてエステル結合になっている化合物IとJ(分子式はいずれも $C_{24}H_{20}O_9$)がある。化合物Iの分子中には1個の不斉炭素原子がある。1 molの化合物Iを硫酸水溶液中で完全に加水分解すると、芳香族カルボン酸K, L, M, およびグリセリンが、それぞれ1 molずつ得られた。化合物K, L, Mのいずれにも不斉炭素原子はなかった。また、化合物Lは、カルボキシル基の*p*-(パラ)の位置に置換基をもっていた。

一方、1 molの化合物Jを加水分解したところ、1 molのグリセリンとともに、1 molの化合物Lと2 molの化合物Mが得られた。

化合物K, L, Mのそれぞれに銅触媒を加えて加熱したところ、いずれも脱二酸化炭素反応(注)を起こし、同一生成物Nが得られた。一方、化合物Nを等モル量の水酸化ナトリウム水溶液と反応させてから、高温・高圧下で二酸化炭素と反応させ、希硫酸を加えたところ、化合物Kが生成した。化合物Kの水溶液に塩化鉄(III)水溶液を加えると紫色を呈した。

(注) 脱二酸化炭素反応：たとえば、安息香酸の場合は(1)式のように反応して、二酸化炭素を発生する。



問 3 芳香族カルボン酸K, L, Mの構造式を記せ。

問 4 化合物Iとして考えられる構造異性体の数を記せ。ただし、光学異性体は区別しないものとする。

問 5 化合物Jとして考えられる構造異性体のうち、不斉炭素原子をもたない異性体の構造式を記せ。

(c) 化合物 D, E, F, G, N が溶けているエーテル溶液に図 2 に示す操作をして、化合物の分離を行った。なお、これらは(a)および(b)で扱った化合物である。

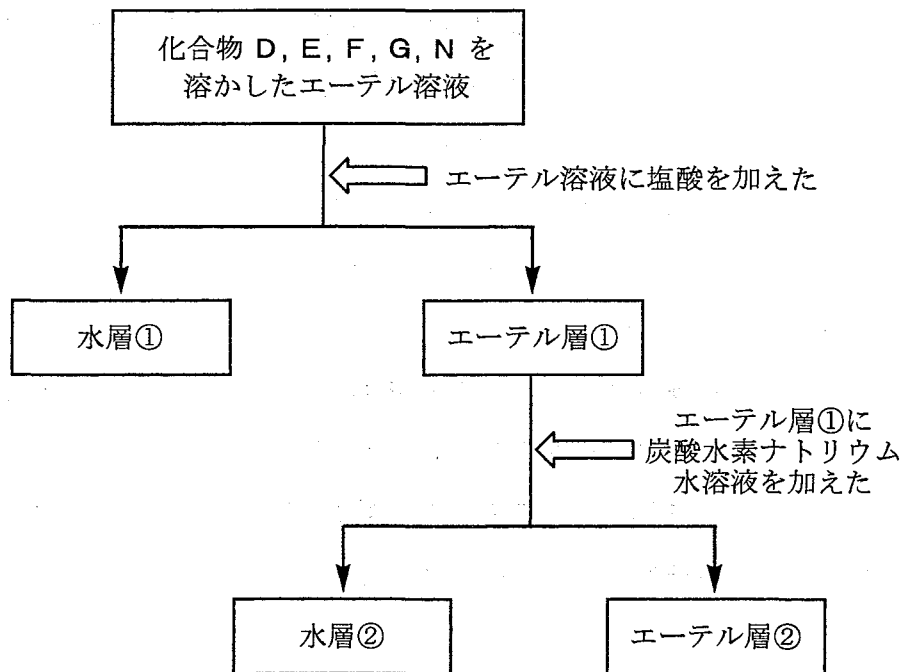


図 2

問 6 化合物 D, E, F, G, N の中から、エーテル層②に含まれるものをすべて選び、その記号を記せ。

化学問題 IV

次の文(a), (b)を読んで, 問1~問4に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。ただし, 原子量は $H = 1.00$, $C = 12.0$, $O = 16.0$ とする。

(a) A, B, C, D, Eの5種類の二糖があり, 分子式はいずれも $C_{12}H_{22}O_{11}$ である。二糖 A, B, Cは二つの同じ単糖 Xが脱水縮合したもので, 二糖 D, Eは2種類の単糖が脱水縮合したものである。二糖 Aはアミロースをアミラーゼで, 二糖 Bはセルロースをセルラーゼで加水分解したときに生じる。

α 型の単糖 Xの構造を図1に示す。図1で「*」をつけた炭素原子を1位として, その隣の炭素原子から順に2位, 3位, 4位, 5位, 6位と呼ぶ。二糖 Cは, 環状構造となった二つの α 型の単糖 Xの1位の炭素原子に結合したヒドロキシ基どうしが脱水縮合したものであり, トレハロースと呼ばれる。

単糖 Xの4位の炭素原子に結合したヒドロキシ基の方向のみが逆になった異性体は, ガラクトースと呼ばれる。二糖 Dは, β 型のガラクトースの1位の炭素原子に結合したヒドロキシ基と, 単糖 Xの4位の炭素原子に結合したヒドロキシ基が脱水縮合したものであり, ラクトース(乳糖)と呼ばれ乳中に含まれている。二糖 Eは砂糖の主成分であり, α 型の単糖 Xとフルクトース(果糖)が図2のように脱水縮合したものである。

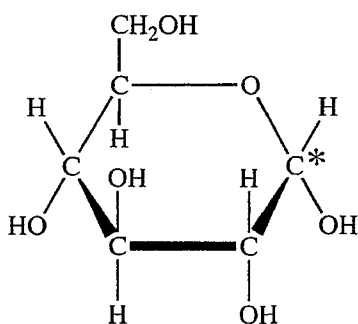


図1 α 型の単糖 X

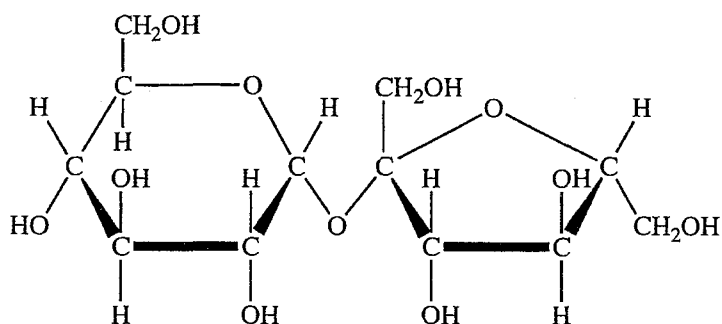


図2 二糖 E

単糖 X を酵母によりアルコール発酵させると、(1)式に示すように 1 mol の単糖 X からエチルアルコールと二酸化炭素がそれぞれ 2 mol ずつ生成する。



① 単糖 X が数百個縮合したアミロース 162 g を、酵素反応により単糖 X まで完全に加水分解させた。得られた単糖 X をアルコール発酵させたところ、反応液全体の重量として 66 g の減少が見られた。

問 1 β 型のガラクトースの構造式を、図 1 にならって記せ。

問 2 二糖の性質について、以下の問いに答えよ。

(1) 二糖 A, B, C, D, E の中から、フェーリング液を還元するものをすべて選び、その記号を記せ。

(2) (1)で選んだ二糖が還元性を示す理由を簡潔に記せ。

問 3 下線部①について、アルコール発酵の過程で単糖 X の何 % が消費されたか、有効数字 2 けたで答えよ。ただし、アルコール発酵では、(1)式の反応のみが進行するものとする。また、生成した二酸化炭素はすべて空气中に放出され、反応液の重量の減少は、この放出された二酸化炭素のみに起因していると仮定する。

(b) 分子量 878 の油脂 Y について、以下に示す実験(1)~(3)を行い、それぞれの実験に対する結果を得た。

実験(1)：油脂 Y を加水分解したところ、その生成物には、環状構造をもたない 3 種類の脂肪酸 F, G, H が含まれていた。また、生成物のモル比は、 $F : G : H = 1 : 1 : 1$ であった。

実験(2)：元素分析の結果、脂肪酸 F は質量で炭素 76.6 %、水素 12.1 %、酸素 11.3 % を含んでいた。

実験(3)：脂肪酸 F, G, H それぞれに触媒存在下で水素を付加し、飽和脂肪酸としたところ、すべて炭素数 18 の同じ飽和脂肪酸が得られた。このとき、1 mol の脂肪酸 G に付加した水素量は、1 mol の脂肪酸 F に付加した水素量の 2 倍であった。

問 4 脂肪酸 G と脂肪酸 H の分子式を記せ。

化学問題は、このページで終わりである。