

化 学

学 部	学 科	配 点
理工学部	全 学 科	200 点

注 意 事 項

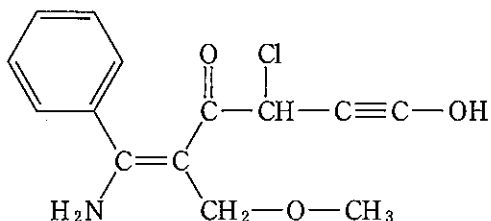
1. 問題は、**①**と**②**の計2問です。
2. **①**と**②**のすべてを解答しなさい。
3. 解答用紙は、(4の1)から(4の4)までの計4枚です。解答は、すべて解答用紙の指定欄に記入しなさい。
4. 必ず解答用紙のすべてに、本学の受験番号を記入しなさい。
5. 印刷不鮮明およびページの落丁・乱丁等に気づいた場合は、手を挙げて監督者に知らせなさい。
6. 問題冊子の余白等は適宜利用してよい。
7. 試験終了後、問題冊子および計算用紙は持ち帰りなさい。

(注意)

1) 必要なときは、次の原子量を用いよ。

H : 1.00 C : 12.0 N : 14.0 O : 16.0

2) 構造式は次の例にならって書け。

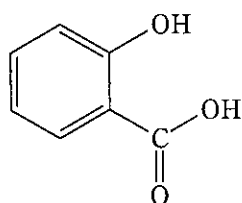


1 次の[I]と[II]の文章を読み、問1～問8に答えよ。

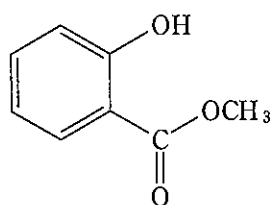
[I] フェノールは、合成樹脂、医薬品、染料などの原料として広く用いられており、工業的にはベンゼンとプロペンから 法によって製造されている。これはベンゼンとプロペンから触媒を用いて (イソプロピルベンゼン)をつくり、酸素で酸化したのち、硫酸で分解することで副生成物の とともにフェノールを得る方法である。

フェノールとホルムアルデヒドを、酸触媒の存在下で付加縮合させると
① とよばれる柔らかい固体が生じ、これを硬化剤とともに加熱することで立体網目状構造をもつフェノール樹脂となる。フェノール樹脂のように加熱により硬化する性質をもつ合成樹脂を 樹脂という。

フェノールの塩であるナトリウムフェノキシドに、高温・高圧のもとで二酸化炭素を反応させ、続いて希硫酸を作用させるとサリチル酸が得られる。サリチル酸に濃硫酸を触媒としてメタノールを反応させると、消炎鎮痛剤として用いられるサリチル酸メチルを合成できる。



サリチル酸



サリチル酸メチル

図1 サリチル酸とサリチル酸メチルの構造式

一方、氷冷したナトリウムフェノキシドの水溶液を氷冷した塩化ベンゼン
 ジアゾニウムの水溶液に加えると、染料として用いられる赤橙色のアゾ化合
 物が合成できる。また、塩化ベンゼンジアゾニウムの水溶液を5℃以上に
 温め、加水分解(熱分解)することでフェノールをつくること
 ができる。

問 1. 文章中の空欄 (ア) ~空欄 (エ) に入る適切な語句または化合物名を書け。

問 2. 次の(1)~(5)の記述について、サリチル酸にのみ該当すればA、サリチル酸メチルにのみ該当すればB、両方に該当すればC、どちらにも該当しない場合はDと書け。

- (1) 無色の液体(融点 - 8℃)である。
- (2) 炭酸水素ナトリウム水溶液に溶解し、二酸化炭素を発生する。
- (3) 水酸化ナトリウム水溶液に溶解する。
- (4) 無水酢酸と反応して、酢酸エステルを生成する。
- (5) 塩化鉄(Ⅲ)水溶液で呈色する。

問 3. 下線部①について、フェノール2分子とホルムアルデヒド1分子の付加縮合で生成する化合物の構造式を書け。ただし、反応は、フェノールのヒドロキシ基に対してオルト位で進行するものとする。

問 4. 下線部②と下線部③の反応を化学反応式で書け。

[II] α -アミノ酸は一般式 $R-CH(NH_2)COOH$ で表され、側鎖 R の違いによってアミノ酸の種類が決まる。4種類の α -アミノ酸 A, B, C, D の化学構造を決定するために実験を行い、次の結果を得た。

結果1： α -アミノ酸 A, B, C, D は、いずれも分子中にカルボキシ基とアミノ基を1個ずつもっていた。

結果2： α -アミノ酸 A は不斉炭素原子を含まず、等電点は6.0であった。

結果3：1個の不斉炭素原子を有する α -アミノ酸 B は、炭素、水素、窒素、酸^④素のみから構成されており、その分子量は165であった。元素分析をしたところ、成分元素の質量百分率は、炭素65.4%、水素6.7%、窒素8.5%であった。 α -アミノ酸 B は、構造中にベンゼン環を含み、メチル基は含んでいなかった。

結果4：1個の不斉炭素原子を有する α -アミノ酸 C に無水酢酸を作用させたところ、アミノ基のみが反応し、分子量が42増加した化合物 E が得られた。この化合物 E 0.262 g を水に溶かし、中和滴定すると0.200 mol/L^⑤の水酸化ナトリウム水溶液を10.0 mL 要した。 α -アミノ酸 C は、構造中にメチル基を含んでいた。

結果5：2個の不斉炭素原子を有する α -アミノ酸 D の分子式は $C_4H_9NO_3$ であった。 α -アミノ酸 D を含む水溶液にヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱すると黄色の沈殿が生じた。

問5. α -アミノ酸 A の構造式を書け。また、 α -アミノ酸 A の水溶液を pH 6.0 に調整したとき、水溶液中に最も多く存在するイオンの構造式を書け。

問6. 次の設問(1)と設問(2)に答えよ。

設問(1) 下線部④の結果から、 α -アミノ酸 B の分子式を求めよ。なお、導出過程も示せ。

設問(2) α -アミノ酸 B の構造式を書き、不斉炭素原子に*印を付記せよ。

問 7. 次の設問(1)～設問(3)に答えよ。

設問(1) 下線部⑤の結果から，化合物 E の分子量を求めよ。なお，導出過程も示せ。

設問(2) 化合物 E の構造式を書き，不斉炭素原子に*印を付記せよ。

設問(3) α -アミノ酸 C の構造式を書き，不斉炭素原子に*印を付記せよ。

問 8. α -アミノ酸 D の構造式を書き，不斉炭素原子に*印を付記せよ。

2 次の[I]と[II]の文章を読み、問1～問8に答えよ。

[I] 酸化数は原子の酸化の程度を示す数値であり、単体中の原子の酸化数および電気的に中性の化合物中の原子の酸化数の総和は0である。

一方、分子中の原子の酸化数は、結合に使われている電子対の電子を電気陰性度の大きい原子に割り当て、その原子の酸化状態を表す。たとえば水分子の場合、水素原子の酸化数は+1、酸素原子の酸化数は-2であるが、過酸化水素の酸素原子の酸化数は [ア] である。

単原子イオン中の原子の酸化数は、イオンの電荷に等しい。たとえば、塩化物イオンの酸化数は [イ] である。しかし、電気陰性度の大きい酸素と結合した、次亜塩素酸イオン、亜塩素酸イオン、塩素酸イオン、過塩素酸イオンの塩素原子の酸化数は、それぞれ [ウ]、[エ]、[オ]、[カ] である。

相手の物質から電子を奪う物質を酸化剤といい、相手の物質に電子を与える物質を還元剤という。

過マンガン酸カリウムは、酸化剤として酸化還元反応に用いられる。過マンガン酸カリウム水溶液は赤紫色で、この色はマンガン原子の酸化数が [キ] の過マンガン酸イオンに由来する。硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液とシュウ酸水溶液を反応させると、^①過マンガン酸イオンのマンガン原子の酸化数は、[キ] から [ク] に減少し、マンガンイオンに還元される。

化学的酸素要求量(COD)は、試料水1L中に含まれる有機物などを酸化するために必要な酸素の質量[mg]で、水質汚濁の程度を示す指標である。しかし、実際にCODの測定に用いられるのは、過マンガン酸カリウム水溶液である。

ある湖から採取した試料水のCODを、次の実験1～実験5で測定した。

実験 1 : 試料水に含まれる塩化物イオンを除去するために、十分な量の硝酸銀(I)粉末を加えて、生じた沈殿をろ過によって分離した。なお、硝酸銀(I)の添加と溶解による試料水の体積変化はないものとする。

実験 2 : 実験 1 で分離したろ液 100 mL を正確に量り取り、硫酸酸性の 5.0×10^{-3} mol/L の過マンガン酸カリウム水溶液を正確に 10 mL 加え、沸とう水浴中で 30 分間加熱し、試料水中の有機物などを酸化した。

実験 3 : この水溶液に、 1.25×10^{-2} mol/L のシュウ酸ナトリウム水溶液を正確に 10 mL 加え、未反応の過マンガン酸イオンを還元し、無色の水溶液を得た。

実験 4 : この水溶液中の未反応のシュウ酸を、硫酸酸性の 5.0×10^{-3} mol/L の過マンガン酸カリウム水溶液を用いて滴定したところ、5.40 mL を要した。

実験 5 : COD を測定するとき用いる試薬や容器、溶媒などによる誤差を補正するため、試料水の代わりに 100 mL の純水を用いて、実験 1 ~ 実験 4 を同じ条件で滴定したところ、0.40 mL の過マンガン酸カリウム水溶液を要した。

問 1. 文章中の空欄 (ア) ~ 空欄 (ク) に入る適切な酸化数を書け。

問 2. 下線部①の反応は、一般に硫酸酸性条件で行い、塩酸酸性条件で行わない理由を簡潔に述べよ。

問 3. 下線部①の反応で、酸化剤と還元剤としてのはたらきを示す半反応式をそれぞれ書け。また、この反応の化学反応式を書け。

問 4. 実験 1～実験 5 の結果から、試料水の COD を求めたい。試料水に加えた過マンガン酸カリウム水溶液とシュウ酸ナトリウム水溶液の反応、およびそれらの半反応式から、試料水中の有機物などと反応した過マンガン酸イオンの量的関係は式(1)で表される。

$$5.0 \times 10^{-3} \times (5.40 - 0.40) \quad (1)$$

また、過マンガン酸イオンと酸素の酸化剤としてのはたらきを示す半反応式から、1 mol の過マンガン酸イオンは、 mol の酸素に相当する。この量的関係から、試料水中の有機物などを酸化するのに要した酸素の質量 [mg] に換算すると、COD [mg/L] は式(2)で求められる。

$$5.0 \times 10^{-3} \times (5.40 - 0.40) \times \text{} \times 32 \times 10^3 \div 100 \quad (2)$$

次の設問(1)～設問(3)に答えよ。

設問(1) 下線部②の酸素の酸化剤としてのはたらきを示す半反応式を書け。

設問(2) 文章中の空欄 に入る適切な数値を分数で答えよ。

設問(3) 試料水の COD [mg/L] を有効数字 2 桁^{はた}で答えよ。なお、計算過程も示せ。

[II] 窒素と水素を反応容器の中に入れ、ある温度、ある圧力で反応させると平衡状態に達し、アンモニアが生じる。この反応は可逆反応であり、式(3)の化学反応式で表される。

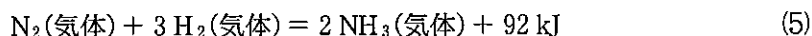


この反応に触媒^③を用いると、活性化エネルギーが低くなり、反応速度は速くなる。

式(3)の平衡時の各成分の分圧をそれぞれ P_{N_2} [Pa]、 P_{H_2} [Pa]、 P_{NH_3} [Pa] とすると、このときの圧平衡定数 K_p は、式(4)のように表される。

$$K_p = \text{} \text{ [Pa}^{-2}\text{]} \quad (4)$$

アンモニアの工業的製法は、ハーバー・ボッシュ法とよばれ、 の原理が応用されている。その反応の熱化学方程式は式(5)で表される。



化学反応が平衡状態にあるとき、圧力、温度、濃度などの反応条件を変化させると、平衡はその変化を打ち消す方向へ移動する。たとえば式(3)の反応で、反応温度を くすると反応は左向きに進み、アンモニアの濃度は する。一方、反応容器内の圧力を高くすると、反応は 向きに進み、アンモニアの濃度は する。

問 5. 文章中の空欄 と空欄 に入る適切な式または語句を書け。

問 6. 文章中の空欄 ~空欄 に入る適切な語句を、次の(a)~(f)から一つ選び、記号で答えよ。ただし、同じものを選んでよい。

(a) 右 (b) 左 (c) 高 (d) 低
(e) 増加 (f) 減少

問 7. 下線部③について、アンモニアの工業的製法であるハーバー・ボッシュ法で用いられる触媒の主成分である金属元素の名称を書け。

問 8. 体積が一定の反応容器内に 3.0 mol の窒素と 9.0 mol の水素を、触媒とともに入れ、500 °C 付近で反応させたところ、アンモニアが生じ平衡状態に達した。次の設問(1)と設問(2)に答えよ。

設問(1) 反応した窒素の物質量を x [mol] とし、このときの反応容器内の気体の総物質量 [mol] を、 x を用いて書け。また、窒素の分圧 P_{N_2} [Pa]、水素の分圧 P_{H_2} [Pa]、アンモニアの分圧 P_{NH_3} [Pa] を、 x と全圧 P を用いてそれぞれ書け。

設問(2) このときの全圧は 1.0×10^7 Pa、アンモニアのモル分率は 0.50 であった。圧平衡定数 K_p を有効数字 2 桁^{以上}で求めよ。なお、計算過程も示せ。