

化 学

学 部	学 科 (コース)	配 点
理工学部	化学・生命理工学科(化学コース)	300 点
	化学・生命理工学科(生命コース), 物理・材料理工学科, システム創成工学科	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。

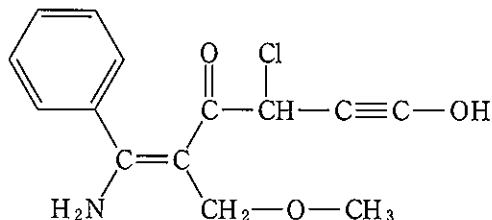
[注意]

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 Cl : 35.5 K : 39.1

2) 構造式は次の例にならって書け。

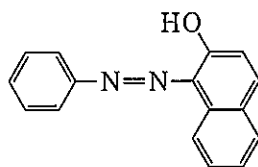
(例)



1 次の[I]と[II]の文章を読み、問1～問10に答えよ。

[I] ベンゼンは分子式 C_6H_6 で表される芳香族化合物であり、特有のにおいをもつ常温・常圧で無色の液体である。ベンゼンに(操作1)を行うことで、ニトロベンゼンが生成する。ニトロベンゼンに(操作2)を行うことでアニリン塩酸塩が生成し、続いて(操作3)を行うことでアニリンが遊離する。アニリンは工業的な製法として、ニッケルなどを触媒としてニトロベンゼンを水素で することでつくられている。アニリンに無水酢酸を作用させると、アセチル化が進行し、アセトアニリドが生成する。アセトアニリドは酸や塩基の水溶液に加えて加熱すると、アニリンとカルボン酸に される。

アニリンに希塩酸を加え、次に $-5^\circ C$ 程度に冷却しながら ^① 亜硝酸ナトリウム水溶液を加えると、塩化ベンゼンジアゾニウムが生成する。この水溶液に2-ナフトールの水酸化ナトリウム水溶液を作用させると、^② 1-フェニルアゾ-2-ナフトールが生成する。生成物はアゾ基 $-N=N-$ をもつので、このような化合物をアゾ化合物という。一般に、アゾ化合物は の結晶であることが多く、染料として用いられるほか pH 指示薬などとして用いられている。



1-フェニルアゾ-2-ナフトール

図 1

問 1. 操作 1 ~ 操作 3 として最も適当なものを、次の(1)~(5)の中からそれぞれ一つずつ選べ。

- (1) 過マンガン酸カリウム水溶液を加えて加熱し、その後、酸性にする。
- (2) スズと濃塩酸を加えて加熱する。
- (3) 水酸化ナトリウム水溶液を加える。
- (4) 濃硝酸と濃硫酸の混合物を加えて加熱する。
- (5) 希塩酸を加える。

問 2. ニトロベンゼン，アニリン塩酸塩，アニリン，アセトアニリドの構造式を書け。

問 3. 文章中の (ア) ~ (ウ) に当てはまる語句として最も適当なものを、下記枠内からそれぞれ一つずつ選べ。

白色，中和，紫色～青色，カップリング，加水分解，緑色，還元，
黄色～赤色，黒色，酸化

問 4. 以下はアニリンの性質について述べた記述である。(a)~(c)の[]内の語句からアニリンの性質として適切なものをそれぞれ選び、(i)~(iii)の記号で答えよ。

アニリンとは常温・常圧で(a)[(i)無色の液体・(ii)白色の固体・(iii)赤色の固体]であり、水にはほとんど溶けないが、(b)[(i)弱酸性・(ii)中性・(iii)弱塩基性]を示すため、酸の水溶液に塩をつくってよく溶ける。アニリンをさらし粉水溶液で酸化すると(c)[(i)赤紫色・(ii)青紫色・(iii)黄緑色]を呈する。この反応はアニリンの検出に用いられる。

問 5. 塩化ベンゼンジアゾニウムを効率よく生成するために、本文の下線部①のような -5°C 程度に冷却する操作が必要となる理由を書け。

問 6. 下線部②の手順により 1-フェニルアゾ-2-ナフトールを 40 g 得るために、反応に必要なアニリンは最低限何 g か、有効数字 2 桁^{けた}で答えよ。ただし、反応はすべて理想的に進行するものとして、計算過程も示せ。

[II] 天然繊維には植物繊維と動物繊維があり、木綿は [エ] を主成分とする植物繊維である。吸湿性が良いため、タオルやガーゼなどに用いられている。羊毛はケラチンという [オ] を主成分とする動物繊維である。伸縮性が大きく保温性に優れているため、セーターやマフラーなどに用いられている。

合成高分子化合物を紡糸して繊維構造を形成させたものを合成繊維という。多数のアミド結合 $-CO-NH-$ でつながった合成繊維をポリアミド系合成繊維といい、ナイロン6やナイロン66などが存在する。ナイロン6は環状の構造をもったアミドである ϵ -カプロラクタムに少量の水を加えて加熱すると、環のアミド結合の部分が開いて次々と鎖状に結合することで生成する。このような重合法を [カ] 重合という。ナイロン66は2価カルボン酸のアジピン酸と2価アミンのヘキサメチレンジアミンの混合物を加熱することで、水の [キ] とともに生成する。このように、単量体から水のような簡単な分子が取れる重合法を [ク] 重合という。ポリ(*p*-フェニレンテレフタルアミド)は、代表的なアラミド繊維であり、テレフタル酸ジクロリドと *p*-フェニレンジアミンから合成される。その分子構造はナイロン66の $-(CH_2)_4-$ を [ケ] に置き換えた構造である。ナイロン66と比べ強度、耐熱性が [コ] 。

いずれのポリアミド系合成繊維も [オ] を主成分とする羊毛、絹と同じくアミド結合 $-CO-NH-$ を分子構造中に多くもち、分子間に [サ] が形成されているため強度や耐久性に優れる。

問 7. 文章中の [エ] ~ [サ] に当てはまる語句として最も適当なものを、下記枠内からそれぞれ一つずつ選べ。

セルロース, タンパク質, デンプン, アミロース, アクリル, 炭素, 再生, ベンゼン環, シクロヘキサン環, 水素結合, イオン結合, 共有結合, 優れる, 劣る, 縮合, 付加, 開環, 脱離

問 8. 以下の(1)~(3)の間に答えよ。高分子の化学構造は図 2 を参考に書け。

- (1) ϵ -カプロラクタムを用いたナイロン 6 の合成反応を表す化学反応式を書け。
- (2) アジピン酸とヘキサメチレンジアミンを用いたナイロン 66 の合成反応を表す化学反応式を書け。
- (3) ポリ(*p*-フェニレンテレフタルアミド)の構造式を書け。

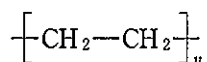


図 2

問 9. 分子量 3.39×10^5 のナイロン 6 の 1 分子中に何個のアミド結合が含まれるか答えよ。有効数字 3 桁^{けた}で答えよ。計算過程も示せ。

問10. ナイロン 66 を 22.6 g 得るために、アジピン酸とヘキサメチレンジアミンはそれぞれ何 g 必要となるか、有効数字 3 桁^{けた}で答えよ。計算過程も示せ。ただし、得られたナイロン 66 の平均分子量は十分に大きく、アジピン酸とヘキサメチレンジアミンはすべて重合したとする。

2 次の[I]と[II]の文章を読み、問1～問8に答えよ。

[I] イオン結晶は陽イオンと陰イオンが (ア) 力で引き合って結びついてできた物質であり、一般に、陽性の強い (イ) 元素と陰性の強い (ウ) 元素がイオン結合で結びつく。イオン結合は強い結合のため、イオン結晶は一般に融点が (エ) く、硬い。また、結晶のままでは電気を導かないが、水溶液にしたり、高温で (オ) したりすると電気を導くようになる。

イオン結晶の水に対する溶けやすさは、結晶中での陽イオンと陰イオンの間の結合の強さと、これらのイオンが水の中で水分子と結びつく強さから決まる。水分子は極性分子で、分子中の酸素原子がわずかに (カ) の電荷を、水素原子がわずかに (キ) の電荷を帯びている。塩化ナトリウムの結晶を水に入れると、ナトリウムイオンと塩化物イオンが水分子にそれぞれ引きつけられ、水分子に取り囲まれる。このような現象を (ク) という。その (ク) 作用により、塩化ナトリウムの結晶は水に溶解する。

一定温度で一定量の溶媒に溶ける溶質の量には限度があることが多く、その限度を溶解度で示す。溶解度は溶媒 100 g に溶ける溶質の最大質量(g)の数値で表す。溶解度は温度により変化することがあり、例えば、塩化カリウムの水に対する溶解度は、80℃では51.2[g/100 g 水]であり、20℃では34.0[g/100 g 水]である。温度による溶解度の違いなどを利用して、固体物質を精製する操作を再結晶という。

イオン結晶でも水に溶けにくい塩(難溶性塩)もある。たとえば、塩化銀を水に入れ、固体が溶け残ったとすれば、上澄みの水溶液は飽和水溶液である。この飽和水溶液において、式(1)の溶解平衡が成り立つ。



塩化銀の溶解度積 K_{SP} は式(2)で示される。

$$K_{\text{SP}} = \text{(ケ)} \quad (2)$$

問 1. 空欄 (ア) ~空欄 (ケ) にあてはまる適切な語句を答えよ。

問 2. 80 °C の塩化カリウムの飽和水溶液 50.0 g に対し、次の操作①および操作②を行った。操作①および操作②で得られた塩化カリウムの結晶の質量 [g] をそれぞれ有効数字 2 桁^{けた}で求めよ。塩化カリウムの水和物は考慮しないものとする。

操作① この溶液を 80 °C に保ったまま水を 10.0 g 蒸発させ、析出した塩化カリウムの結晶をろ過により得た。

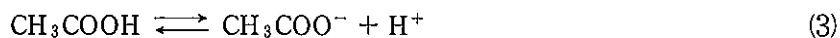
操作② 操作①で得られたろ液をすべて回収した後に 20 °C に冷却し、析出した塩化カリウムの結晶をろ過により得た。

問 3. 式(2)で示される塩化銀の溶解度積の空欄 (ケ) に入る適切な式を書け。

問 4. 問 2 の操作②で分離したろ液の飽和水溶液の密度は 1.18 g/mL であった。このろ液 10.0 mL を正確に量り取り、水で 1.00×10^6 倍に希釈した。この希釈した水溶液の塩化カリウムのモル濃度を有効数字 2 桁^{けた}で求めよ。また、計算過程を示せ。

問 5. 問 4 の水溶液 10.0 mL を正確に量り取り、これに 1.00×10^{-3} mol/L の硝酸銀水溶液 0.100 mL を加えた。このとき、塩化銀の沈殿が生じるかどうか選択肢の中から適切なものを選び、○印で囲め。また、その判定の根拠となる計算過程を示せ。ただし、塩化銀の溶解度積 $K_{sp}(20\text{ °C})$ は $1.80 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$ とし、溶液の混合による体積の変化は無視できるものとする。

[II] ある温度で酢酸を水に溶かすと、次の式(3)に示す電離平衡が成り立つ。



式(3)の電離平衡のときの化合物およびイオンのモル濃度を $[\text{CH}_3\text{COOH}]$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$, $[\text{H}^+]$, 酢酸の初濃度を c (mol/L), 電離度を α とすると, 酢酸の電離定数 K_α は次の式(4)のように表される。

$$K_\alpha = \frac{\boxed{\text{(コ)}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{\boxed{\text{(サ)}}}{1 - \alpha} \quad (4)$$

0.200 mol/L の酢酸水溶液 20.0 mL に, 0.200 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を滴下したところ, pH の変化と滴下した水酸化ナトリウム水溶液の体積との関係は下図のようになった。

図3のb点と同じ溶液をビーカーに入れ, 少量の酸を加えたり, 少量の塩基を加えたりしても, pH はほぼ一定に保たれる。このような作用を $\boxed{\text{(シ)}}$ 作用という。

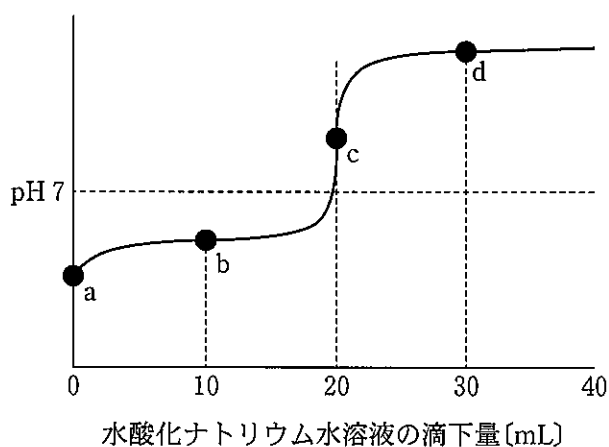


図3

問 6. 文章中の空欄 ~空欄 に入る適切な式または語句を書け。

問 7. 滴定する前の a 点および滴定後の d 点の水溶液の pH を小数第一位まで求めよ。計算過程も示せ。ただし、酢酸の電離定数は $2.00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 、水のイオン積 K_w を $1.00 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ とし、 $\log_{10} 2 = 0.301$ とする。なお、酢酸の電離度 α は 1 よりも極めて小さいため、 $1 - \alpha \approx 1$ とみなせる。

問 8. 図中の c 点が塩基性になることを示す化学反応式を書け。また、塩基性になる理由を説明せよ。