

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, (3 の 1) から (3 の 3) までの計 3 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。

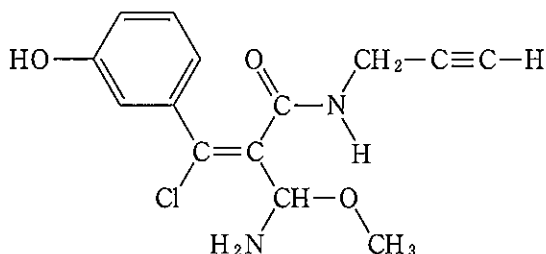
[注意]

1) 必要なときは、次の原子量を用いよ。

H : 1.00 C : 12.0 O : 16.0 Na : 23.0

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6に答えよ。

[I] 一置換ベンゼン誘導体A～Gの分子式は $C_{11}H_{14}O_2$ である。問1と問2に答えよ。

問1. 塩基を用いて化合物A～Cを加水分解すると、化合物Aからは酢酸と3-フェニル-1-プロパノール $C_6H_5CH_2CH_2CH_2OH$ 、化合物Bからはギ酸と4-フェニル-1-ブタノール $C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_2OH$ 、化合物Cからはペンタン酸 C_4H_9COOH と化合物Hが得られた。化合物Hに塩化鉄(III)水溶液を加えると青紫色に呈色した。次の設問(a)～設問(e)に答えよ。

(a) ギ酸と酢酸の性質および反応性に関する記述として共通ではないものを

①～④の中から一つ選べ。

① 刺激臭をもつ常温常圧で無色の液体である。

② 分子間で水素結合を形成し、液体あるいは固体状態で二量体として存在する。

③ アンモニア性硝酸銀水溶液と反応して銀を析出させる。

④ 水によく溶け、水溶液は弱い酸性を示す。

(b) 酢酸の水溶液に炭酸水素ナトリウムを加えると気体が発生した。この反応の化学反応式を書け。

(c) 化合物A～Cの構造式を書け。

- (d) 3-フェニル-1-プロパノール $C_6H_5CH_2CH_2CH_2OH$ に濃硫酸を加え、加熱すると分子間脱水反応のみが進行し、化合物 **I** が得られた。化合物 **I** の構造式を書け。
- (e) 化合物 **H** の水溶液に十分な量の臭素水を加えると白色の化合物 **J** が得られた。化合物 **J** の構造式を書け。

問 2. 塩基を用いて化合物 **D**~**G** を加水分解すると、安息香酸とともにそれぞれから化合物 **K**~**N** が得られた。化合物 **K**~**N** は次の(i)~(iii)に記述する性質および反応性を示した。化合物 **D**~**G** の構造式を書け。不斉炭素原子が存在する場合、不斉炭素原子の右上に*印をつけよ。

- (i) 化合物 **K**, 化合物 **L**, 化合物 **M** を酸化するとカルボニル化合物が得られた。一方、化合物 **N** からは酸化生成物が得られなかった。
- (ii) 化合物 **L** を水酸化ナトリウム水溶液中でヨウ素と反応させると黄色の沈殿が生じた。
- (iii) 化合物 **K**~**N** の沸点を比較すると化合物 **M** > 化合物 **K** > 化合物 **L** > 化合物 **N** の順であった。なお、一般的に枝分かれが多くなるほど、分子間にはたらく分子間力が小さくなり、沸点は低くなる。

[II] 高分子化合物は、低分子化合物が重合した分子量が非常に大きな化合物である。ポリ酢酸ビニルやポリエチレンテレフタレートは合成高分子化合物であり、代表的な 樹脂である。ポリ酢酸ビニルは、酢酸と から合成される酢酸ビニルを 重合させることで得られる。ポリ酢酸ビニルを水酸化ナトリウム水溶液で加水分解すると、ポリビニルアルコールが得られる。さらに、ポリビニルアルコールを でアセタール化することでピニロンが得られる。

キシレンは3種類の異性体が知られており、高分子化合物の原料として用いられる。 を酸化すると、フタル酸が得られ、さらに加熱すると脱水反応が進行し無水フタル酸が得られる。無水フタル酸、パルミチン酸などの高級脂肪酸およびグリセリンからアルキド樹脂が得られ、これは代表的な 樹脂である。一方、 を酸化するとテレフタル酸が得られる。テレフタル酸とエチレングリコール $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ を 重合させることで、ポリエチレンテレフタレートが得られる。

問 3. 文章中の空欄 ~空欄 にあてはまる語句として最も適切なものを、下記からそれぞれ一つ選べ。

熱硬化性	ホルムアルデヒド	アセチレン	メタノール
ギ酸	縮合	熱可塑性	エチレン
付加	エタン	水素	
^{オルト} o-キシレン	^{メタ} m-キシレン	^{パラ} p-キシレン	

問 4. ポリ酢酸ビニルおよびポリエチレンテレフタレートの構造式を書け。

- 問 5. ポリ酢酸ビニル 500 g から図 1 の構造を持つビニロンは何 g 得られるか有効数字 3 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する。計算過程も示せ。

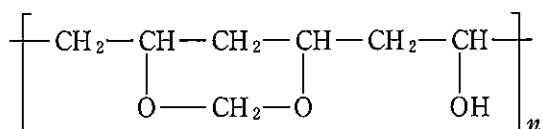


図 1

- 問 6. ポリエチレンテレフタレートは、水酸化ナトリウムを用いてけん化し、酸で処理すると、テレフタル酸とエチレングリコールに再生できる。ポリエチレンテレフタレート 384 g を完全にけん化するために必要な水酸化ナトリウムの質量を有効数字 3 桁^{けた}で求めよ。計算過程も示せ。ただし、ポリエチレンテレフタレートの末端の置換基は無視できるものとする。

2

次の〔Ⅰ〕と〔Ⅱ〕の文章を読み、問1～問10に答えよ。

〔Ⅰ〕 活性化状態になるときに必要な最小のエネルギーを活性化エネルギーという。触媒は反応のしくみを変え、活性化エネルギーの〔ア〕反応経路をつくり、反応速度は〔イ〕。反応の前後で、触媒自身は〔ウ〕。

水溶液中の過酸化水素 H_2O_2 は、次の反応式(1)の反応により水と酸素に分解される。



一定温度でこの反応が起こるとき、触媒がある場合とない場合の活性化状態の変化を図2の曲線2本に示す。

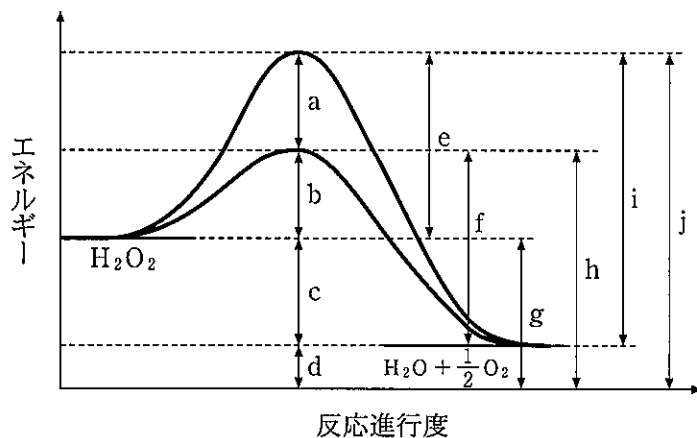


図2

また、過酸化水素水に鉄(Ⅲ)イオン Fe^{3+} を含む水溶液を加えると、反応式(1)の反応が起こった。反応溶液中の H_2O_2 の濃度変化を調べたところ、表1のような結果となった。

表 1

反応時間[s]	0	20.0	40.0	80.0
反応物濃度 [H ₂ O ₂] [mol/L]	0.68	0.50	0.36	0.19

問 1. 空欄 ~ 空欄 にあてはまる適切な語句を下記枠内から一つずつ選び、記入せよ。

大きい 小さい 変化する 変化しない

問 2. 以下のエネルギーまたは反応熱を図 2 中の a~j の記号のうち一つを用いて表せ。

- ① 触媒を用いた場合の活性化エネルギー
- ② 触媒を用いなかった場合の活性化エネルギー
- ③ 反応式(1)の反応が起こる場合の反応熱

問 3. 反応時間 0 s~20.0 s, 20.0 s~40.0 s, 40.0 s~80.0 s の時間区分それぞれにおける H₂O₂ の平均の分解速度 $\bar{\nu}$ [mol/(L·s)] を有効数字 2 桁^{けた}で求めよ。また、計算過程も示せ。

問 4. 実験によって得られた反応物の濃度と反応速度の関係を表した式を反応速度式と呼び、H₂O₂ の分解反応では次の式(2)のように表される。

$$\nu = k[\text{H}_2\text{O}_2] \quad (2)$$

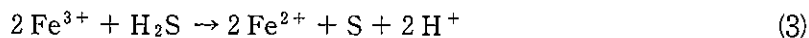
このときの比例定数 k を反応速度定数と呼ぶ。表 1 の結果を用いて、反応時間 20.0 s~40.0 s における H₂O₂ の分解反応の速度定数を有効数字 2 桁^{けた}で求めよ。また、計算過程も示せ。

[Ⅱ] Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} の 3 種類の金属イオンを含む混合水溶液 X に、次の操作を行なった。すべての反応は完全に進行するものとする。

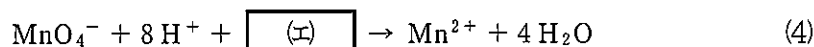
操作 1 : 10 mL の混合水溶液 X をホールピペットで正確にはかりとり、この水溶液に 2.0 mol/L の塩酸を少しずつ加えた。生成した沈殿をろ過によって完全に分離し、沈殿を塩酸で洗浄した。ここで得られたろ液に蒸留水を加え、メスフラスコで全体の体積を正確に 50 mL にした。

操作 2 : 操作 1 で得られた沈殿に光を当てると、分解して金属粒子が遊離した。この性質はフィルム式写真の定着によく利用される。

操作 3 : 操作 1 のろ液に硫化水素 H_2S を通じると、黒色の沈殿が生成した。反応が完全に終わるまで、十分な体積の H_2S を通じた。その後、沈殿をろ過によって完全に分離した。黒色沈殿が生成する反応以外に、次の反応式(3)で示す反応が進行した。ただし、反応の生成物である硫黄 S も沈殿として完全に取り除いたものとする。また、沈殿は十分に洗浄されており、金属イオンは付着していないものとする。



操作 4 : 操作 3 のろ液を十分加熱^①し(加熱による蒸発は無視できるものとする)、その後、冷却したろ液をホールピペットで正確に 25 mL はかりとり、ここに 3.0 mol/L の硫酸水溶液 5 mL を加えた。そして、この水溶液に 2.00×10^{-2} mol/L の過マンガン酸カリウム KMnO_4 水溶液を少量ずつ滴下しつつふり混ぜた。このとき、次の反応式(4)および反応式(5)で示す反応が進行した。なお、水溶液中では MnO_4^- は赤紫色を呈し、 Mn^{2+} は淡桃色を呈する。



反応式(4)と反応式(5)において、 MnO_4^- は $\boxed{\text{カ}}$ 剤としてはたらき、 MnO_4^- は $\boxed{\text{キ}}$ されて Mn^{2+} に変化した。その一方で Fe^{2+} は $\boxed{\text{ク}}$ 剤としてはたらき、 Fe^{2+} は $\boxed{\text{ク}}$ されて Fe^{3+} に変化した。

KMnO_4 水溶液を 5.00 mL まで滴下したときには混合水溶液は一瞬赤紫色になったが、ふり混ぜると赤紫色が消失した。さらに KMnO_4 水溶液を滴下すると混合水溶液は再び赤紫色を呈した。したがって、 KMnO_4 水溶液を 5.00 mL 滴下したときに、反応式(4)と反応式(5)の反応が過不足なく進行したと判断した。なお、鉄イオンによる色の変化は無視できるものとする。

問 5. 操作 1 のイオン反応式および操作 2 の化学反応式を書け。

問 6. 操作 3 の黒色沈殿が生成するイオン反応式を書け。

問 7. 反応式(4)と反応式(5)を完成させるように、空欄 $\boxed{\text{エ}}$ と空欄 $\boxed{\text{オ}}$ をうめよ。

問 8. 空欄 ~空欄 にあてはまる適切な語句を下記枠内から
選び、記入せよ。

酸化 還元

問 9. 操作 4 の下線部①の加熱する理由を簡潔に説明せよ。

問10. 操作 4 の反応を過不足なく完結させた。混合水溶液 X の Fe^{3+} の濃度を有効数字 2 桁^{けた}で求めよ。また、計算過程も示せ。