

化 学 (120分)

(令和6年度 前期日程)

注 意 事 項

問 題 冊 子	解 答 用 紙
<ol style="list-style-type: none">1. 試験開始の合図があるまで、この問題冊子を開いてはいけない。2. 問題冊子は全部で14ページである。表紙を開くと白紙があり、その裏が1ページ目である。不鮮明な印刷、ページの脱落に気付いたときは、試験監督者に申し出ること。3. 問題冊子は持ち帰ること。	<ol style="list-style-type: none">1. すべての解答用紙に受験番号、氏名を記入すること。記入を忘れたとき、あるいは誤った番号を記入したときは失格となることがある。2. 解答用紙の枚数は、5枚である。3. 解答は、指定された箇所に記入すること。

[注意] 必要な場合は次の値を用いよ。

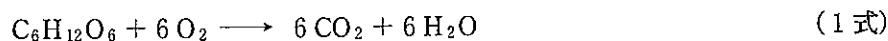
原子量 : H = 1.00 C = 12.0 N = 14.0 O = 16.0 Na = 23.0 S = 32.1
 Mn = 54.9 Br = 79.9 I = 127

標準状態における気体 1.00 mol あたりの体積を 22.4 L とする。

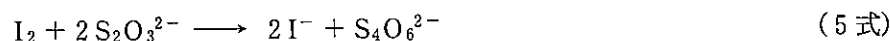
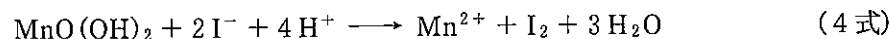
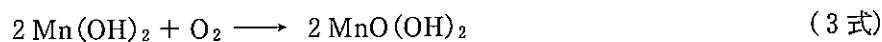
I 次の文章を読み、問 1 から問 7 に答えよ。

(配点 : 50 点)

K さんは海水中に溶けている酸素(O₂)濃度に興味をもち、研究を行っている。海水中の O₂ 濃度が低下する現象の一つに、1 式のように有機物が分解する際に酸素が消費される過程が知られている。



K さんは東京湾の酸素環境を調べるために、調査船を使って五つの異なる観測点の海中から海水サンプルを採取した。サンプル中の O₂ 濃度は、以下の 2 式から 5 式の反応に基づく方法(ウィンクラー法)で測定した。



まず、サンプルに MnSO₄ 水溶液を加え、続いて、KI と NaOH の混合水溶液を加えた。これにより、Mn²⁺ と OH⁻ が反応して Mn(OH)₂ の沈殿が生じ(2 式)、同時にサンプル中のすべての O₂ と反応して MnO(OH)₂ の沈殿が生じた(3 式)。次に HCl を加えたことにより、すべての MnO(OH)₂ と I⁻ が反応して I₂ が生じた(4 式)。生成した I₂ を濃度のわかっている Na₂S₂O₃ 水溶液で滴定した(5 式)。この滴定では、少量のデンプン水溶液を加え、生じた青紫色が消失する点を₁終点とした。

表に各観測点で測定した海水の O₂ 濃度を整理した。また、サンプル中に理論的に大気から最大限溶け込める O₂ 量(ここでは飽和 O₂ 濃度と呼ぶ)を計算して表に整理した。どの観測点でも O₂ の溶解度を変える大気中の O₂ 分圧₂や水温₃等が同じであったため、飽和 O₂ 濃度はどの観測点でも同じとなった。測定した O₂ 濃度と飽和 O₂ 濃度は観測点 3 では一致していたが、他の観測点では一致していなかった₄。K さんは、一致していない場合は生物の影響によるのではないかと推測した。

表 測定した O₂ 濃度と飽和 O₂ 濃度

観測点	a : 測定した O ₂ 濃度 [mol/L]	b : 飽和 O ₂ 濃度 [mol/L]	a - b [mol/L]
1	(A)	2.0×10^{-4}	(B)
2	3.0×10^{-5}	2.0×10^{-4}	-1.7×10^{-4}
3	2.0×10^{-4}	2.0×10^{-4}	0
4	2.2×10^{-4}	2.0×10^{-4}	0.2×10^{-4}
5	1.0×10^{-5}	2.0×10^{-4}	-1.9×10^{-4}

問 1 1 式は生物の呼吸により起こる反応であるが、CO₂ と H₂O から有機物と O₂ が生成する逆反応も自然界にはある。この過程の名称を答えよ。

問 2 4 式は酸化剤と還元剤の働きを示す反応に分けられる。それぞれ電子 e⁻ を用いた反応式を示せ。

問 3 下線部 1 の呈色反応の名称を答えよ。

問 4 観測点 1 で採取した海水サンプル 200 mL を用いて滴定を行ったところ、 2.0×10^{-2} mol/L の Na₂S₂O₃ 水溶液が 10 mL 必要であった。表中の(A)に入る測定した O₂ 濃度を答えよ。また、(B)に入る測定した O₂ 濃度と飽和 O₂ 濃度の差(a - b)も答えよ。それぞれ計算式も示せ。

問 5 下線部 2 について、O₂ の溶解度は温度が一定ならば O₂ の分圧に比例する。この法則の名称を答えよ。

問 6 下線部 3 について、仮に O₂ の分圧が一定で水温が低下した場合、飽和 O₂ 濃度はどうなるか、①から③より選んで答えよ。

- ① 増加する。
- ② 低下する。
- ③ 変わらない。

問 7 下線部 4 について、観測点 3 以外では測定した O₂ 濃度と飽和 O₂ 濃度の差(a - b)が 0 mol/L より大きい場合と小さい場合があった。これら二つの結果が生物の影響のみで起こると仮定した場合、なぜそのようになったのか、その理由をそれぞれ説明せよ。

II

次の文章を読み、問1から問6に答えよ。なお設問中のAからJは元素記号ではない。

(配点：50点)

一般に化学反応が起きるときには、反応する分子どうしが衝突し、衝突した分子がエネルギーの高い不安定な状態を経由することで進行する。化学反応においてこの状態になるために必要な最小のエネルギーを活性化エネルギーという。

図1は $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$ の反応の進行にともなうエネルギー量の変化を表している。反応前後のエネルギーの大きさより、この反応は

反応であることがわかる。また、活性化エネルギーの大きさは(a)と表され、活性化エネルギーが大きいほど反応速度は 。一方、図1に示す反応が可逆的にも起こるとすると、逆反応の活性化エネルギーの大きさは(b)と表される。この逆反応は 反応である。

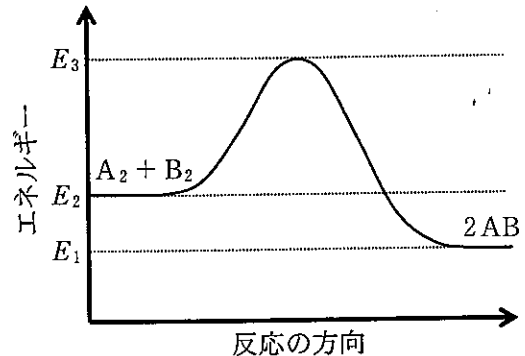


図1 反応にともなうエネルギー量の変化

化学反応の速度は単位時間に減少する反応物の量、または単位時間に増加する生成物の量によって表される。 $C \rightarrow 2D$ という化学反応において、 t_1 秒から t_2 秒間に反応物 C が $[C]_1$ mol/L から $[C]_2$ mol/L に減少したときの減少速度を v_C 、 t_1 秒から t_2 秒間に生成物 D が $[D]_1$ mol/L から $[D]_2$ mol/L に増加したときの増加速度を v_D とすると

$$v_C = \text{ }, v_D = \text{ }$$

と表すことができる。この反応は、仮に反応物 C が 1 mol/L 減少すると生成物 D が 2 mol/L 増加するので、常に $v_C : v_D = 1 : 2$ の関係にある。よって、反応に関係する物質の反応速度の比は、その化学反応式の係数の比に等しい。

反応速度と反応物の濃度の関係を表した式を反応速度式といい、例えば過酸化水素が酸素と水に分解する際の反応速度式は、反応速度を v 、過酸化水素の濃度を $[H_2O_2]$ とすると

$$v = k[H_2O_2]$$

と表される。ここで比例定数 k は反応速度定数といい、反応の種類によって異なり、同じ反応でも温度や触媒の存在などで変化する。なお、一般的に $E + F \rightarrow G$ という化学反応における反応速度式は、 $v = k[E]^x[F]^y$ と表される。しかし、 x や y の値は化学反応式の係数とは一致しないことが知られており、 k 、 x 、 y は反応ごとに実験によって求められる。

問 1 文中の ア から ウ に適切な語を下記の中からそれぞれ一つずつ選んで答えよ。

[大きくなる, 小さくなる, 発熱, 吸熱]

問 2 文中の (a) と (b) に, 適切な文字式を図 1 中の E_1 , E_2 , E_3 を用いて示せ。

問 3 文中の エ および オ に適切な文字式を単位と共に示せ。ただし, 計算結果が正の数になるように式を書くこと。

問 4 25℃ に保った状態で, 純水に酢酸エチルを混合した後, 少量の希塩酸を加えて酢酸エチルの見かけ上の分解が止まるまで反応生成物の濃度を調べた。これを実験 1 とする。このときの反応にともなうエネルギー量の変化を図 2 に, 反応時間と酢酸エチルの分解生成物の濃度の関係を図 3 に示す。実験 1 の結果は図 2 中の曲線「カ」であり, 図 3 中の曲線「あ」であったとする。これについて次の(1)と(2)に答えよ。

- (1) 酢酸エチルの加水分解の反応は可逆反応である。この可逆反応の反応式を示せ。
- (2) 実験 1 の条件を次の i) および ii) のように変えたとき, 図 2 および図 3 の曲線はどのように変化するかをそれぞれの図中の記号で答えるとともに, そのように考えた理由を 30 字以上 40 字以内で説明せよ。
 - i) 実験 1 よりも強い触媒作用をもつ酸を用いて 25℃ で実験を行った場合。
 - ii) 希塩酸を加えずに 25℃ で実験を行った場合。

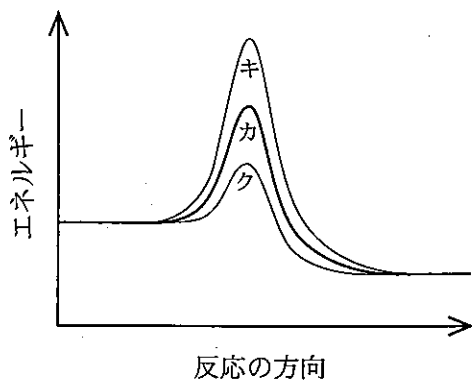


図 2 反応にともなうエネルギー量の変化

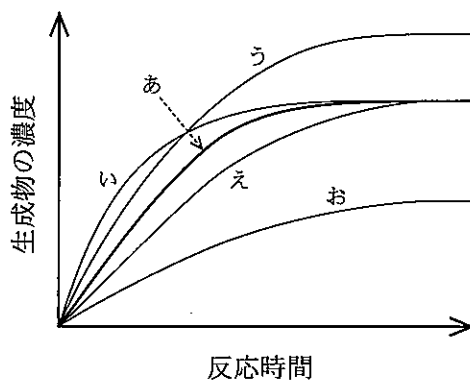


図 3 反応時間と生成物の濃度の関係

問 5 実験 2 として、過酸化水素の水溶液に触媒を加えて酸素を発生させる実験を行い、経時的に過酸化水素の濃度を測定した。実験 2 の結果を表 1 に示す。これについて次の(1)から(3)に答えよ。

表 1 過酸化水素の濃度変化

経過時間[分]	0	2	4	6	8	10
濃度[mol/L]	1.21	0.85	0.57	0.37	0.26	0.20

- (1) 実験 2 の結果を、解答用紙のグラフに示せ。
 (2) (1)のグラフから、反応開始後 3 分から 7 分の間における過酸化水素の平均分解速度 \bar{v} mol/(L・分)は次のうちのどの数値に最も近いと判断できるか選び答えよ。考え方も示せ。

$$\left[\begin{array}{ccccc} 5.00 \times 10^{-3} & 7.50 \times 10^{-3} & 1.00 \times 10^{-2} & 1.25 \times 10^{-2} & 1.50 \times 10^{-2} \\ 5.00 \times 10^{-2} & 7.50 \times 10^{-2} & 1.00 \times 10^{-1} & 1.25 \times 10^{-1} & 1.50 \times 10^{-1} \end{array} \right]$$

- (3) この実験で過酸化水素水を 250 mL 使用したとすると、(2)の時間内に発生した酸素は標準状態では何 L か答えよ。計算式も示せ。

問 6 物質 H と物質 I から物質 J が生成する実験 3 を行い、さらに、ある一定温度で物質 H と物質 I の濃度のみを下記の表 2 に示す通りに変えて実験 4、実験 5 を行った。そのときの反応速度 v を測定したところ、表 2 の結果が得られたとする。これについて次の(1)から(3)に答えよ。

表 2 実験結果

	H [mol/L]	I [mol/L]	v [mol/(L・秒)]
実験 3	0.08	0.10	8.00×10^{-4}
実験 4	0.04	0.30	5.40×10^{-3}
実験 5	0.08	0.30	2.16×10^{-2}

- (1) 反応速度定数を k としてこの実験の反応速度式を示せ。また、考え方も示すこと。
 (2) k の値を求め、単位と共に答えよ。
 (3) 温度を変えずに H の濃度を 0.06 mol/L、I の濃度を 0.20 mol/L としてこの反応を行ったときの反応速度を求め、答えよ。

Ⅲ 次の文章を読み、問1から問6に答えよ。

(配点：50点)

酸素は反応性が高く、多くの元素と酸化物をつくる¹。工場では窒素酸化物や硫黄酸化物が生じることがある。窒素酸化物や硫黄酸化物の一部は大気中で化学反応を起こして硝酸や硫酸となり、生じた硝酸や硫酸が雨水に溶け込むと酸性雨の原因の一つとなる。そのため、窒素酸化物や硫黄酸化物は排煙脱硝装置²や排煙脱硫装置によって処理される。なお、硝酸を工業的につくる方法³をオストワルト法という。また、硫黄の燃焼により得られた二酸化硫黄を酸化して三酸化硫黄をつくり、さらに三酸化硫黄を濃硫酸に吸収させる過程などを経て、硫酸を工業的につくる方法を という。なお、単体の硫黄は原油中の不純物である硫黄を脱硫することによって、工業的に得られる。原油の主成分はさまざまな炭化水素であり、硫黄、窒素、酸素などを含む化合物も含まれる。原油は という操作によって、石油ガス、ナフサ(粗製ガソリン)、灯油、軽油など の異なる成分に分けられる。これらは燃料や多くの化合物を合成するための原料となる。たとえば、石油ガスの主成分はプロパンやブタンであり、燃焼時に多量の熱を生じるので燃料として用いられている⁴。また、メタンを主成分とする天然ガスも燃料として用いられる⁵。

問1 から に入る最も適切な語を下記より選び、答えよ。

[接触法, 展性, 自由電子, モール法, 溶解度, 沸点, ろ過, 再結晶, ソルベー法, 分留]

問2 下線部1に関して、次の化学式で示される酸化物を酸性酸化物、塩基性酸化物、両性酸化物に分類し、解答欄の該当する箇所にそれぞれの化学式を記せ。

[Al_2O_3 , K_2O , CO_2 , P_4O_{10} , ZnO , CaO]

問3 下線部2に関して、排煙脱硝装置における処理の一つとして次の反応がある。

「触媒を用いて二酸化窒素とアンモニアを反応させ、窒素と水蒸気にする。」

この反応の化学反応式を示せ。

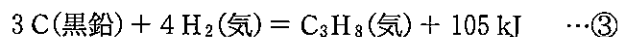
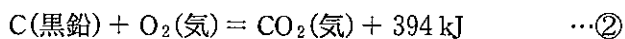
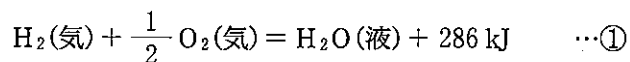
問4 下線部3に関して、次の(1)から(3)のオストワルト法の反応過程について、化学反応式をそれぞれ示せ。

(1) 白金を触媒として使い、アンモニアを空気中の酸素で酸化して一酸化窒素をつくる。

(2) 一酸化窒素を空気中の酸素で酸化して二酸化窒素をつくる。

(3) 二酸化窒素を温水に吸収させて硝酸をつくる。

問 5 下線部 4 に関して，プロパンの燃焼熱を以下の熱化学方程式①から③を用いて求め，答えよ。計算式も示せ。



問 6 下線部 5 に関して，図のように 9 L の容器 A，9 L の容器 B，および 3 L の容器 C がそれぞれコックで閉じられて連結された器具がある。27 °C にて，容器 A には $2.77 \times 10^5 \text{ Pa}$ の酸素，容器 B には $8.31 \times 10^4 \text{ Pa}$ のメタンがそれぞれ入っている。容器 C の内部は真空である。このとき，次の(1)および(2)に答えよ。

なお，気体定数 $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$ であり，27 °C の水の飽和蒸気圧を $3.60 \times 10^3 \text{ Pa}$ とし，生成した液体の水の体積および水への気体の溶解は無視できるものとする。また，コックの体積および着火装置の大きさも無視できるものとする。

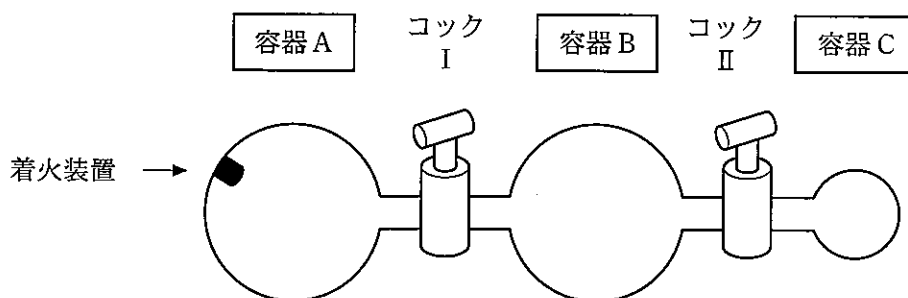


図 容器 A，容器 B，および容器 C がコックで連結された器具

- (1) コック I を開いて酸素とメタンを完全に混合した後，着火装置に点火してメタンを完全燃焼させた。燃焼により生じた二酸化炭素の物質量を求め，答えよ。計算式も示せ。
- (2) 完全燃焼後，さらにコック II も開いて容器 A，容器 B，および容器 C を一つの容器とした。混合気体が均一に存在して 27 °C に保たれたときの混合気体の全圧を求め，答えよ。計算式も示せ。

IV 次の文章を読み、問1から問8に答えよ。

(配点：50点)

分子内にカルボキシ基をもつ化合物をカルボン酸と呼ぶ。カルボン酸は第一級アルコールやアルデヒドを酸化することで得られる。一般的に、カルボン酸の中でも分子量が小さい低級脂肪酸は無色の液体で水に溶けやすく、分子量が大きい高級脂肪酸は無臭の固体で水に溶けにくいという性質がある。また、カルボン酸の中には分子内にヒドロキシ基を有するヒドロキシ酸も存在する。

カルボン酸 A, B, C, D について以下の情報が与えられている。

- i) カルボン酸 A はエタノールの酸化によって生成する最終生成物である。
- ii) カルボン酸 B の分子量はカルボン酸 A よりも小さく、アンモニア性硝酸銀水溶液を加えて温めると、銀鏡反応を示す。
- iii) カルボン酸 C とヘキサメチレンジアミンを縮合させると絹に似た構造をもつナイロン 6,6 が生成する。
- iv) カルボン酸 D は構造式中に 2 個のカルボキシ基を有し、還元性をもつ。
- v) カルボン酸 B と D にそれぞれ濃硫酸を加えて脱水すると、どちらも一酸化炭素を生じる。

問 1 カルボン酸 A と B の化合物名を答えよ。

問 2 下線部 1 および i) に関して、アルコールが酸化されるとアルデヒドを経てカルボン酸が生成する。メタノールからは , エタノールからは というアルデヒドがそれぞれ生成する。 および の化合物名を答えよ。さらに以下の性質をもつアルデヒドは と のどちらか化合物名で答えよ。

性質：無色の刺激臭をもつ有毒な気体であり、その水溶液は消毒剤、防腐剤、生物標本などの保存液に用いられる。

問 3 触媒を用いて、アセチレンにカルボン酸 A を付加させることにより、化合物 X が生成し、付加重合、加水分解、アセタール化を経て、重合物 Y が生成する。化合物 X, 重合物 Y の構造式を記せ。なお、重合物 Y については、括弧と n を用いて繰り返し構造を明確にした上で答えよ。

問 4 iii) について、カルボン酸 C の化合物名と、ナイロン 6,6 が生成するときの化学反応式を示せ。

- 問 5 下線部 2 について、炭素数 18 の飽和脂肪酸のグリセリンエステル(油脂)15.0 g に水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱し、セッケンを合成した。生成したセッケンとグリセロールの質量をそれぞれ答えよ。なお、反応は完全に進行するものとし、セッケンの電離は考慮せずすべて塩として計算し、その計算過程を示せ。
- 問 6 下線部 3 について、炭素数が 6 以下のヒドロキシ酸を 2 種類あげ、化合物名およびその構造式をそれぞれ記せ。
- 問 7 v) に関して、カルボン酸 D の化合物名と、カルボン酸 D が脱水して一酸化炭素を生じる際の化学反応式を示せ。
- 問 8 カルボン酸の水溶性を比較する上では、化合物の構造中の極性が大きく影響する。フマル酸とマレイン酸の水への溶解度について、どちらのほうが高いか化合物名を答えよ。さらにその理由について、それぞれの構造式を記し、構造中の極性に着目して説明せよ。

V 次の文章を読み、問 1 から問 8 に答えよ。

(配点：50 点)

有機化合物には、分子式が同じであっても原子の結合のしかたが異なるいくつかの化合物が存在することがある。分子式は同じであるが構造が異なる化合物を互いに異性体という。異性体のうち、原子の結合の順序が異なるものを 異性体という。また、分子の立体構造が異なるために生じる異性体を立体異性体と呼び、炭素間の二重結合が原因で生じる 異性体と不斉炭素原子が原因で生じる 異性体が存在する。不斉炭素原子とは、4 種類の異なる原子または原子団が結合している炭素原子のことである。

ここに化合物 A、B および C があり、以下のことが明らかになっている。

- i) 化合物 A、B および C は炭化水素である。
- ii) 化合物 A、B および C には立体異性体が存在する。
- iii) 化合物 A および B の組成式は CH_2 である。
- iv) 1.4 g の化合物 A は 64°C の温度下では気体であり、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ の圧力下で 700 mL を占める。
- v) 1.0 g の化合物 B は 1.9 g の臭素と反応し、どちらも余ることはない。
- vi) 化合物 C の分子量は化合物 B よりも 12 大きく、一分子の化合物 C は 19 個の原子から構成されている。

問 1 文章中の から に入る最も適切な語句を下記より選び、答えよ。

[構造, 置換, 配向, 鏡像, 幾何]

問 2 化合物 A の分子量を整数で答えよ。さらに分子式も記せ。考え方も示すこと。ただし、化合物 A は理想気体として振る舞うものとし、気体定数は $8.31 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ とする。

問 3 化合物 B の分子量を整数で答えよ。さらに分子式も記せ。考え方も示すこと。

問 4 化合物 A とその立体異性体の融点を比較すると化合物 A のほうが高かった。化合物 A の構造式を記せ。

問 5 化合物 B には不斉炭素原子が存在する。化合物 B の構造式を記せ。

問 6 化合物が環状構造であっても 4 種類の異なる原子または原子団が結合しているとみなすことのできる炭素原子が存在すれば、その炭素原子は不斉炭素原子となる。例えば、下の図 1 に示す環状構造の α -グルコースの 1 位の炭素原子も不斉炭素原子である。これを踏まえ、以下の(1)および(2)に答えよ。

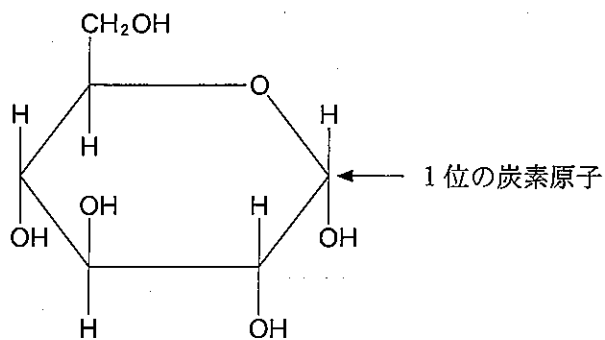


図 1 α -グルコースの構造

- (1) 環状構造と鎖状構造のグルコースにはそれぞれ何個の不斉炭素原子が存在するか答えよ。
- (2) 化合物 C は環状構造をもち、さらに 2 個の不斉炭素原子が存在する。化合物 C として考えられる化合物の構造式を四つ記せ。ただし、ここでは立体異性体どうしは区別せず同じ一つの化合物としてみなすこととする。

問 7 下の図 2 に示す化合物はアレンと呼ばれ、1 位の炭素原子とそれに結合する 2 個の水素原子とで構成される平面(A)と、3 位の炭素原子とそれに結合する 2 個の水素原子とで構成される平面(B)は 90° ねじれている。このねじれにより、アレンの特定の水素原子をメチル基に置換した化合物は不斉炭素原子が存在しないにもかかわらず ウ 異性体が存在することが知られている。次の①から⑥のなかから、 ウ 異性体となる組み合わせをすべて選び数字で答えよ。例えば、選択肢にはないが⑦と⑧が ウ 異性体の関係であるならば「⑦と⑧」のように解答すること。ただし、図 2 および選択肢中の太い線で表された結合は紙面の手前、破線で表された結合は紙面の向こう側にあることを示している。

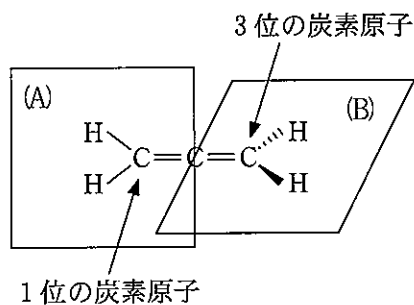
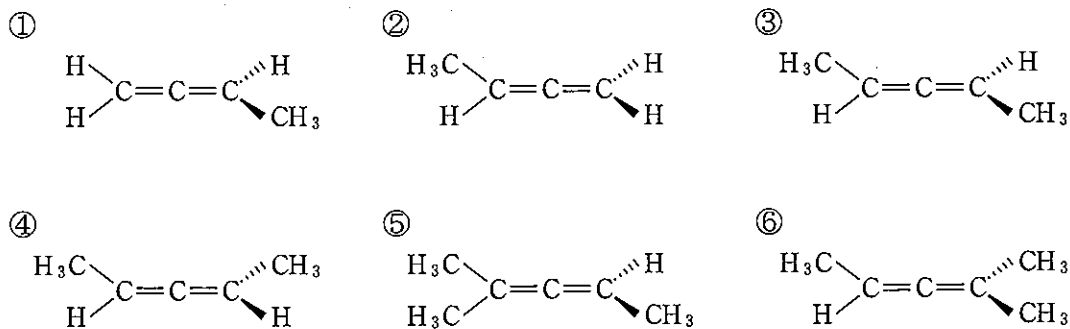


図 2 アレンの構造



問 8 下の図 3(a)はシクロプロパンの構造を示している。シクロプロパンの 1 位の炭素原子とそれに結合する水素原子に着目した立体構造を図 3(b)に示した。1 位の炭素原子とそれに結合する 2 個の水素原子とで構成される平面(A)と、3 個の炭素原子で構成される平面(B)との角度は 90° である。2 位および 3 位の炭素原子とそれらに結合する水素原子についても同様のことがいえる。さらに、シクロプロパンの水素原子を他の原子または原子団で置換すると炭素原子が不斉炭素原子となることもある。ここで、一般的に n 個の不斉炭素原子をもつ化合物には 2^n 個の立体異性体が存在することが知られている。しかし、2 個の不斉炭素原子が存在するにもかかわらず、立体異性体が 3 個しか存在しない化合物もある。このような化合物を以下の①から⑥のなかからすべて選び、数字で答えよ。ただし、図 3(b)中の太い線で表された結合は紙面の手前、破線で表された結合は紙面の向こう側にあることを示している。

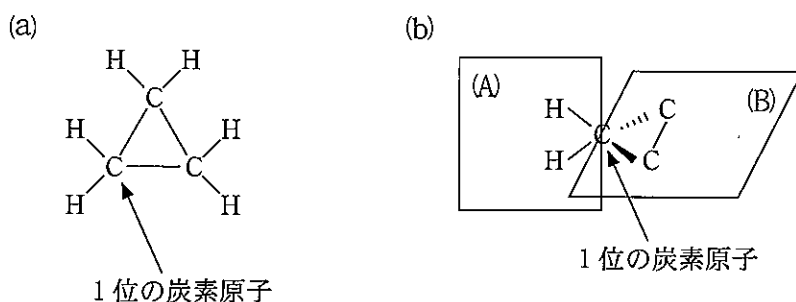


図 3 シクロプロパンの構造

