

化学

解答は解答用紙の所定の欄に記入すること。

必要であれば、次の値を用いよ：

ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$,

気体定数 $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$.

なお、気体は理想気体として扱うものとする。

原子量としては次の値を用いよ：

H, 1.00 ; C, 12.0 ; N, 14.0 ; O, 16.0 ; Na, 23.0 ; S, 32.1 ; Cl, 35.5 ; Fe, 55.9 ; Sn, 119 ; Pt, 195.

I 下記の文章中の空欄 ～ にあてはまる用語、数字、化学式を書け。

ただし、 は例にならって電子式で示せ。

- ① 原子番号 10 ～ 20 のうち、陰性が最大なのは 原子である。
- ② 水素分子を電子式で表すと $\text{H}:\text{H}$ 、窒素分子は と表せる。
- ③ 濃度 98.1 %、密度 1.80 g/mL の硫酸のモル濃度は mol/L である。
- ④ $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 中の Fe^{2+} と Fe^{3+} のモル比を整数比で表すと、 : である。
- ⑤ Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} を含む水溶液にアンモニア水を過剰に加えたとき、沈殿として得られる化合物は である。
- ⑥ セロハンの袋にコロイド溶液を入れて水に浸すと、小さい分子やイオンは袋の外の水中へ出るが、コロイド粒子は袋の中に残る。このような分離操作を という。

II 次の文を読み、問いに答えよ。

タンパク質を構成する^(a)α-アミノ酸は約 20 種類存在する。このうち、ヒトの体内で合成されないか、あるいは合成されにくいものを とよぶ。

α-アミノ酸は、生体においては臓器や組織を構成するとともに、私たちの身体の機能をつかさどる物質の原料、エネルギー源などに利用される。これらのうち、^(b)グリシン、システイン、グルタミン酸の3種の α-アミノ酸を図1に示す。

不斉炭素原子を有する化合物の異性体は多種発見されており、生理活性も異なることが多い。立体異性体のうち、L-体とD-体のような関係にある異性体を という。

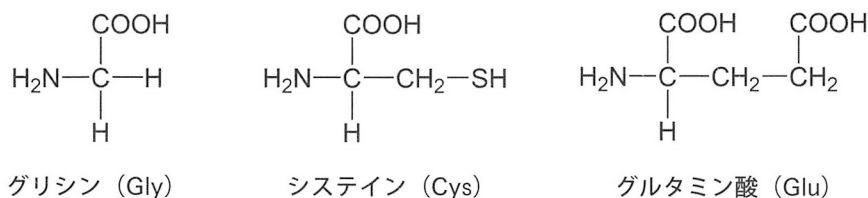


図1 3種の α-アミノ酸の構造と略号

1. 空欄 , にあてはまる用語を書け。
2. 下線部 (a) の α-アミノ酸について、二つの用語「有機化合物」と「官能基」を用いて簡潔に説明せよ。
3. 図1のアミノ酸に不斉炭素原子があれば、解答用紙の構造式中の該当する原子に*印を付して示せ。
4. 下線部 (b) の3種類のアミノ酸からできる鎖状トリペプチドには何種類の構造異性体が考えられるか。ただし、立体異性体は区別しないものとする。

Ⅲ 次の文を読み、問いに答えよ。

ガラスと金属などをこすり合わせると静電気が発生する。その静電気をためるように工夫した装置が摩擦起電機である。この装置には正と負の金属端子があり、ハンドルを手で回して作動させる。

1833年にファラデーは次のような実験をおこなって、摩擦によって生じた電気もボルタ電池と同じように作用することを証明した。図2のように、ガラス板の中央に硫酸銅(Ⅱ)水溶液1滴を垂らし、ここへ先端を曲げた2本の耐食性の高い針金A、Bのそれぞれの先端a、bを浸す。このとき、針金A、Bが接触しないように接近させる。針金A、Bのもう一方の先端をAは起電機の正の端子に、Bは放電路(アース)につないで起電機を20回ほど回すと、先端bが銅で完全に覆われた。さらに、硫酸銅(Ⅱ)水溶液の代わりに他の水溶液を用いて同様に実験した。インジゴで青く着色した塩酸では、先端 の周囲の ^(a)色が薄くなった。ウコンの色素で染めた試験紙を硫酸ナトリウム水溶液で湿らせたものでは、先端 の周囲が ^(b)塩基性となり、黄色から赤褐色へと変わった。ヨウ化カリウム水溶液に ^(c)デンプンを混ぜたものでは、先端 付近の液の色が変化した。

また、ファラデーは電気分解について一般的な条件を調べた。その結果、電気分解の効果は電解質の濃度と電極の大きさにかかわらず、流れた に することを明らかにした。この法則に基づいて、ファラデーは流れた を測定する装置をつくった。この装置は図3に示すような構成である。片側が閉じたガラス管Cに2本の白金線Dを差し込んで埋め込み、管内部に突き出た先端それぞれに白金板を取り付ける。このガラス管の口が開いたほうを二首びんEの一方に差し込む。びんEに希硫酸を入れて蓋Fをはめ、びんを傾けることで ^(d)ガラス管C内を希硫酸で満たす。Cには目盛りがあり、発生した気体の体積が読み取れる。ただし、装置を組み立てただけでは、気体は発生しない。

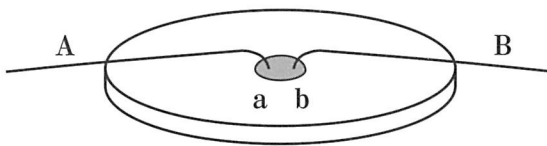


図2 ガラス板と2本の針金

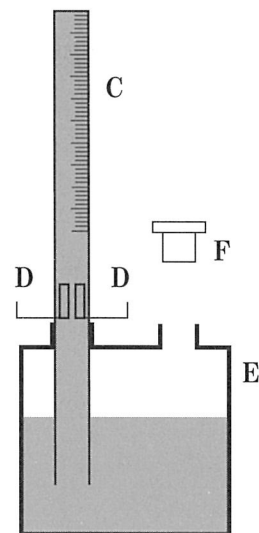


図3 ファラデーの装置

- C：目盛り付きガラス管
- D：白金線 E：二首びん
- F：蓋

1. 空欄 **ア** ~ **オ** にあてはまる記号あるいは語句を書け。
2. 下線部 (a) について、どのような物質のどのような作用か答えよ。
3. 下線部 (b) の原因となった、先端 **イ** でおこった反応を e^- を用いた反応式で示せ。
4. 以下の設問について答えよ。

- (1) インジゴの構造式は図4に示す①~⑤のどれか。なお、インジゴの結晶中ではその分子は、ほぼ平面形で分子内水素結合が形成されている。
- (2) ウコンの色素の主成分はクルクミンであり、その構造式は図5のとおりである。下線部 (b) で赤褐色になった試験紙に食酢を垂らすと黄色に戻る。これらの色の変化に関連する反応は下記の中のどれか。一つ選べ。
- ① 酢酸と反応してエステルができる。
 - ② 炭素間二重結合に水が付加する。
 - ③ ベンゼン環に結合したヒドロキシ基から水素イオンが脱離する。
 - ④ ベンゼン環に結合したヒドロキシ基が水酸化物イオンとなって脱離する。
 - ⑤ ベンゼン環に結合したメトキシ基-OCH₃ からヨードホルムが生成する。
- (3) 下線部 (c) のデンプンの代わりに使える物質を次の中から一つ選べ。
- ① アミロース ② セロビオース ③ トレハロース
 - ④ マルトース ⑤ ラクトース

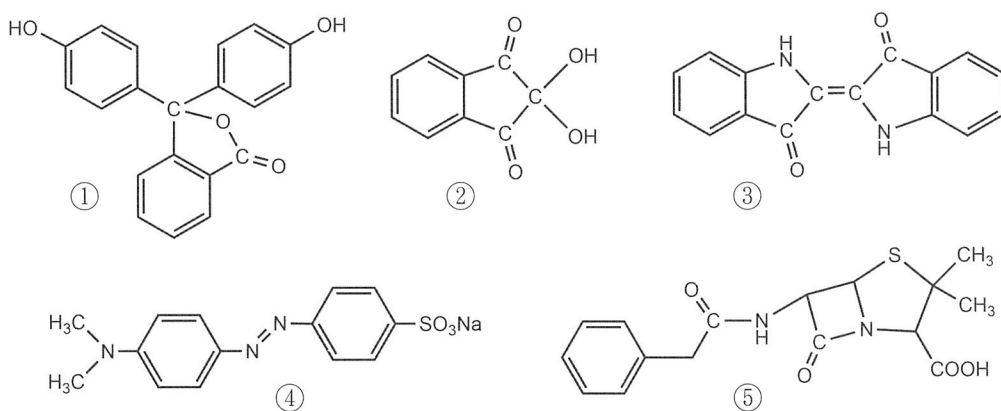


図4 化合物の構造式

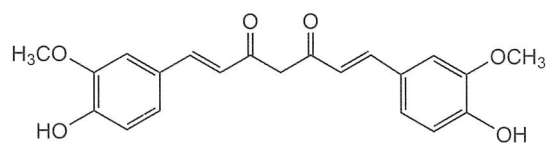


図5 クルクミンの構造式

(4) 下線部 (d) で、純水ではなく希硫酸を使用する理由として下記の中から正しいものを一つ選べ。

- ① 電気分解に必要な最低の電圧が小さくなる。
- ② 二つの白金板の間の電気抵抗が下がる。
- ③ 発生した気体が白金板と反応しにくくなる。
- ④ 発生した気体が水に溶けにくくなる。
- ⑤ 水が蒸発しにくくなる。

5. 図3に示したファラデーの装置を用いて、次のような実験をおこなった。

【実験】

加熱して溶融させた塩化スズ (II) に白金電極 **G** と **H** を十分に離して入れ、**G** はボルタ電池の正極につなぎ、**H** は図3の 2本の白金線 **D** を介して 負極につないだ。ガラス管 **C** に十分な量の気体がたまってから回路を遮断して、その気体の体積を測った。

- (1) 下線部で、ガラス管 **C** 内の白金板の一方が陽極、他方は陰極となる。それぞれで起こる反応を e^- を用いた反応式で示せ。
- (2) 遊離した物質が塩化スズ (II) に作用して塩化スズ (IV) を生じるのは、**G** と **H** どちらの電極か答えよ。また、この化学反応式を示せ。
- (3) 通電時間は12分52秒で、電極に析出した金属スズが0.238 gであった。以下の設問に答えよ。それぞれ導出過程も示せ。
 - (i) ガラス管 **C** にたまった気体の標準状態における体積は何 mL か。ただし、気体は乾燥していると仮定する。
 - (ii) 流れた電流は平均して何 A か。

IV 安息香酸に関する次の文を読み、問いに答えよ。

安息香酸は昇華性をもつ無色の結晶である。(a)トルエンを過マンガン酸カリウム水溶液で酸化すると を経て、安息香酸が得られる。アンモニア性硝酸銀水溶液に を加えて穏やかに加熱すると が析出するが、この反応を という。

安息香酸はベンゼンによく溶け、水にも少し溶ける。安息香酸を温水に溶解させて、ベンゼンとともに (b)分液漏斗に入れてよく攪拌した後、十分な時間放置すると液が2層に分かれる。

安息香酸のパラ位にヒドロキシ基が結合した *p*-ヒドロキシ安息香酸は、ヒドロキシ基と 基を持つので、 によりポリマーを形成することができる。これは、(c)液晶ポリマーの一種である。

1. 空欄 ~ にあてはまる適切な用語、物質名を書け。ただし、 には高分子合成反応の種類を示す用語が入る。
2. 下線部 (a) について、トルエンの代わりにエチルベンゼンを用いた場合、最終的に得られる化合物の構造式を描け。
3. 下線部 (b) について、以下の設問に答えよ。
 - (1) 2層に分かれたとき、上の層になるのは水溶液、ベンゼン溶液のどちらか。ただし、ベンゼンの比重は0.879 (20℃) である。
 - (2) 各層を取り出すとき、まず、下のコックを開けて下層を取り出す。通常、上層はどのように取り出すか。下記の選択肢から選べ。また、その理由を述べよ。
 - ① 下層と同様にコックを開けて取り出す。
 - ② コックを開けて取り出すが、その前に、コックを少し開けて最初に出てきた液を捨てる。
 - ③ 漏斗の先端の空気を抜いてから、コックを開けて取り出す。
 - ④ 漏斗にエーテルを加えて振り混ぜてから、コックを開けて取り出す。
 - ⑤ 上の栓を外して、漏斗を傾けて上の口から取り出す。
 - ⑥ 上の栓を外して、漏斗の上の口からスポイトを挿し込んで吸い取る。
 - ⑦ 上からでも下からでも構わない。

- (3) 一般に、互いに混ざり合わない2種類の液体を同じ容器に入れ、どちらにも可溶性物質を加えて、よく攪拌した後に十分な時間静置すると、この物質が低い濃度で存在する場合、温度が一定であれば両溶媒中における同一分子種の濃度比は一定となる。

互いに混ざり合わない溶媒 P と溶媒 Q がある。ある温度で溶媒 P と溶媒 Q における分子種 M の濃度比が 1 : 2 であるとする。 6.0×10^{-3} mol の分子種 M を以下の溶媒量とともに分液漏斗に入れ、十分振り混ぜて静置した後の各溶媒における分子種 M の物質量を求めよ。

- (i) 溶媒 P 60 mL, 溶媒 Q 60 mL
(ii) 溶媒 P 40 mL, 溶媒 Q 80 mL
- (4) 各層に存在する安息香酸の物質量を求めるために、以下のような実験をおこなった。なお、分液漏斗の溶液はどちらも希薄溶液とする。

【実験 1】

(あ) 水酸化ナトリウム a g を水で溶かし、 で b mL の水溶液を調製した。これを に入れ、 の上の口にソーダ石灰管を取り付けた。分液漏斗から取り出した各層の溶液 10 mL を で正確に測り取ってコニカルビーカーに移し、^(い)ベンゼン溶液には水 5 mL を追加した。 ^(う)これらを水酸化ナトリウム水溶液で滴定した。

- (i) 空欄 ~ にあてはまる最も適切な器具の名称を書け。
(ii) 下線部 (あ) の水酸化ナトリウム水溶液の正確なモル濃度 x mol/L を求めるために、滴定の直前に下記の実験を行った。

【実験 2】

シュウ酸二水和物を c g 秤量し、水で溶解して d mL とした。これにフェノールフタレインを加え、水酸化ナトリウム水溶液を滴下して中和に必要な水酸化ナトリウム水溶液の体積 e mL を求めた。

- 1) x を文字式で示せ。ただし、数値が必要な場合は有効数字 3 桁で示せ。導出過程も簡潔に記せ。
2) 水酸化ナトリウムを秤量して水溶液を調製しているのに、シュウ酸による中和滴定で濃度を求めるのはなぜか、簡潔に説明せよ。
- (iii) 下線部 (い) で水を加える理由として、下記に示す項目の中から適切なものを二つ選べ。
- ① 安息香酸をベンゼン層から水層へ拡散させる。
 - ② 水酸化ナトリウムを水層からベンゼン層へ拡散させる。
 - ③ 中和後の安息香酸を水層中に保つ。
 - ④ フェノールフタレインの色が均一になるようにする。
 - ⑤ ベンゼン層の濃度が高いので希釈する。

(iv) 下線部 (う) で水溶液およびベンゼン溶液を滴定するのに要した水酸化ナトリウム水溶液をそれぞれ y mL, z mL とする。なお、ベンゼン溶液に水酸化ナトリウム水溶液を滴下したとき、反応は速やかに起こるものとする。はじめに入れる安息香酸の量を変化させて実験を行うと、 z は y に比例しない。これは、安息香酸が単一の化学種で存在しないことが原因である。図6に、水層における安息香酸の化学種すべてのモル濃度の和 C_w に対する各層における主な化学種のモル濃度 (a) ~ (d) の変化を示した。これら (a) ~ (d) が何の化学種のモル濃度か、記号で答えよ。ただし、安息香酸は1価の酸であることから、HA (Hは水素を意味する) で表し、濃度の表記は [] の記号を用いよ。また、ベンゼン層はB, 水層はWを下付き文字で表現せよ。例えば、水層における安息香酸の濃度は、 $[HA]_w$ と表記せよ。

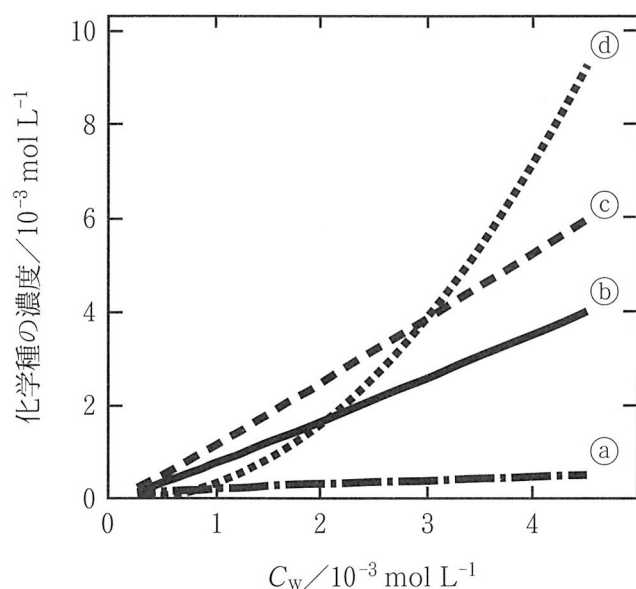


図6 水層における安息香酸の総濃度 C_w に対するベンゼン層および水層中の主な化学種の濃度変化

4. 下線部 (c) について、純粋な *p*-ヒドロキシ安息香酸のみからなる液晶ポリマーを作成したと仮定して、以下の設問に答えよ。

- (1) 重合度を n として、反応式を記せ。
- (2) 分子量が 1.2×10^4 の液晶ポリマーが 1.2 g 生じたとき、反応した *p*-ヒドロキシ安息香酸の質量を求めよ。導出過程も簡潔に記せ。ただし、ポリマーの末端構造は無視してよい。