

化 学

計算のために必要があれば、次の値を用いなさい。

原子量：H 1.00 C 12.0 O 16.0 Cu 63.5

ファラデー定数： 9.65×10^4 C/mol

気体定数： 8.31×10^3 Pa·ℓ/(K·mol)

絶対零度： -273°C

気体は全て理想気体とする。

I 以下の文章を読み、問1～7に答えなさい。(配点21点)

鉄の単体は、 Fe_2O_3 や Fe_3O_4 が主成分である鉄鉱石を、溶鉱炉内で還元してつくられる。ここではコークス(炭素)から発生する一酸化炭素が還元剤として作用している。

鉄と強酸との反応を考える。鉄は塩酸と反応して溶解するが、濃硝酸には溶けない。これは鉄の表面に (1) A が生じて内部が保護されるためである。この状態を (2) B という。

鉄の硫化物としては、 FeS 、 FeS_2 などがある。FeSに希塩酸を加えると気体が発生する。また、この気体は二酸化硫黄と反応する。この反応では、二酸化硫黄中の硫黄原子の酸化数は、反応前後で (3) C から (4) D に変化している。なお二酸化硫黄は、 FeS_2 を燃焼させると発生する。この反応では、酸化鉄(III)が生成する。

鉄化合物には触媒作用がみられる場合がある。例えば過酸化水素水に少量の塩化鉄(III)水溶液を加えると気体が発生する。

問 1 空欄 A ~ D に適切な語句あるいは値を入れなさい。

問 2 Fe_3O_4 中に存在する Fe^{2+} と Fe^{3+} の物質量の比を求めなさい。

問 3 Fe_2O_3 を一酸化炭素で鉄に還元する化学反応式を書きなさい。

問 4 下線部(1)の反応の化学反応式を書きなさい。

問 5 下線部(2)の実験で生成する気体の化学式を書きなさい。

問 6 下線部(3)の反応の化学反応式を書きなさい。

問 7 触媒とはどのような物質か 45 字以内で説明しなさい。

II 次の文章を読み、問1～4に答えなさい。(配点16点)

図1に示すように、白金電極を用いて塩化銅(II)水溶液に、直流電流を600秒間流して電気分解の実験を行った。その結果、陽極には気体が発生し、陰極には固体が析出した。また陰極の質量は図2のように変化した。

問1 陰極および陽極での反応式を示しなさい。

問2 図1で電子および電流の方向はそれぞれ(イ)、(ロ)どちらか、適切な方向を選びなさい。

問3 陰極の重さの変化から、陽極で発生する気体は標準状態で何リットルか求めなさい。有効数字3桁で答えなさい。

問4 電気分解中の電流を25.0 Aに固定したとき、陰極に2.54 gの固体を析出させるには何秒かかるか求めなさい。有効数字3桁で答えなさい。

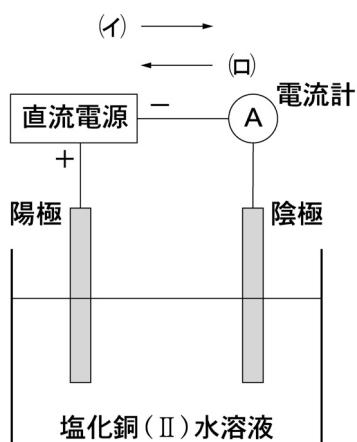


図1

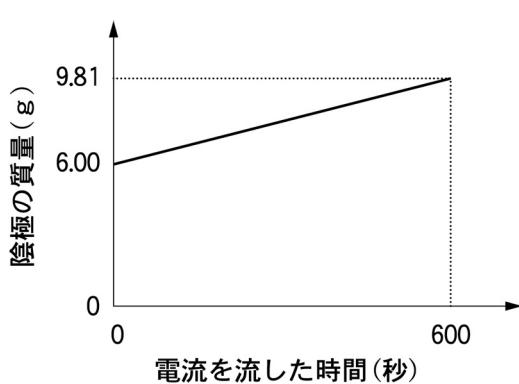
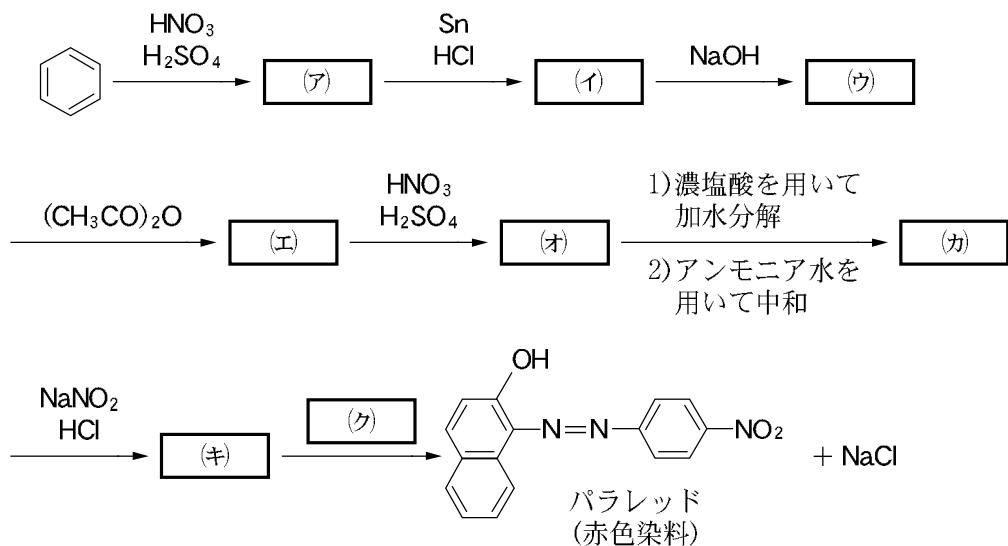


図2

III 次の文章(IIIa), (IIIb)を読み、問1, 2に答えなさい。なお、構造式は下記の例にならって書きなさい。(配点20点)



(III a) 下図は、ベンゼンを出発物質として赤色染料パラレッドを合成する経路を示したものである。化合物(オ)の分子式は $C_8H_8N_2O_3$ であった。化合物(オ), (カ)および(キ)は二置換ベンゼンであり、それらの芳香環に含まれる水素原子の1個を臭素原子に置換した時に得られる化合物(臭素置換体)の構造異性体はそれぞれ2種類であった。



問1 空欄 (ア) ~ (ク) に該当する化合物の構造式を記入しなさい。

(III b) 分子式 $C_4H_6O_2$ を有し、互いに構造異性体の関係にある化合物(ケ)、(コ)、(サ)がある。

化合物(ケ)～(サ)は全て、環状構造を有するエステルであることがわかった。また、化合物(ケ)～(サ)は三員環構造をもたないことがわかった。

化合物(ケ)および(コ)は1個の不斉炭素原子を持っていたが、化合物(サ)は持っていないかった。

化合物(ケ)および(コ)を酸性条件下で加水分解すると、分子内にヒドロキシ基(ヒドロキル基)を有するカルボン酸(シ)および(ス)がそれぞれ得られた。化合物(シ)および(ス)のカルボン酸部分を還元すると2価アルコール(セ)および(ソ)がそれぞれ得られた。化合物(セ)は1個の不斉炭素原子を持っていたが、化合物(ソ)は持っていないかった。

問 2 化合物(ケ)～(サ)の構造式を書きなさい。さらに、化合物(ケ)および(コ)については、構造式中の不斉炭素原子の左上に*印をつけなさい。

IV 次の文章を読み、問1～4に答えなさい。(配点18点)

多数の単糖類がグリコシド結合によってつながった化合物を多糖類という。そのうち、グルコースのみからなる代表的多糖類として、アミロース、アミロベクチン、セルロースおよびグリコーゲンがあげられる。それぞれの多糖類からなる未知の物質A、B、CおよびD(分子量は全て同じとする)を同濃度になるようにかき混ぜながら温水に加え、以下の実験を行った。それぞれの溶液をA溶液、B溶液、C溶液およびD溶液とする。

実験1 各溶液に α -1,4-グリコシド結合のみを加水分解する酵素を加え十分反応させた後、その溶液を用いて銀鏡反応を行ったところA溶液だけ反応が認められなかった。

実験2 A溶液に α -1,6-グリコシド結合のみを加水分解する酵素を加え十分反応させた。次に、図1に示すような、分子量約2000以下の分子が通過できる半透膜でしきったU字管の左側に反応させた溶液を入れ、右側には同量の純水を入れてしばらく放置した後、右側の溶液を取り出した。取り出した溶液に希硫酸を加えて加水分解した後、フェーリング液を加えた。同様な実験をB溶液、C溶液およびD溶液についても行った。その結果、C溶液とD溶液を用いた実験では、酸化銅(I)が沈殿した。

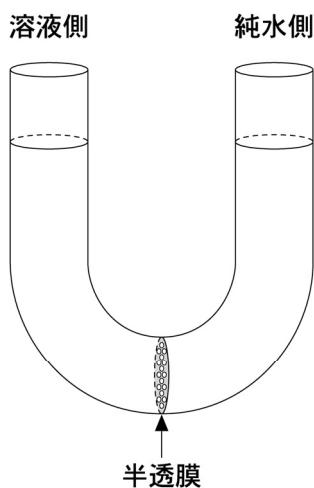


図1 実験に用いたU字管

実験3 実験2と同じ酵素で処理したそれぞれのA～Dの溶液から酵素を除き、流水水中で十分透析した。その後、それぞれの透析膜の袋の中に残った生成物の質量を測定するために水を全て蒸発させると、D溶液から得られた生成物の質量がもっとも軽かった。

実験4 未知物質A 4059 mgを図2に示した装置を用いて元素分析をした結果、イと口の部分の質量はそれぞれ6600 mgと2259 mg増加した。また、別にこの物質の分子量を測定すると8118であった。

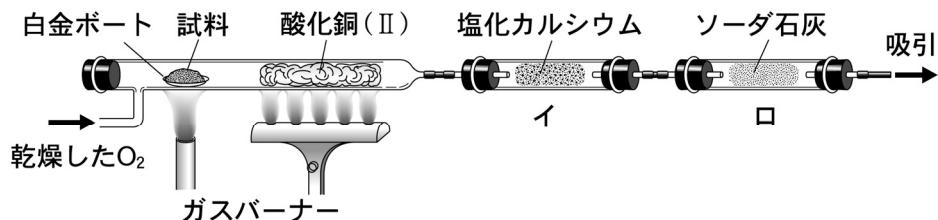


図2 元素分析装置

問1 実験1から未知物質Aは、4種類の多糖類のうちどの多糖類かを理由とともに書きなさい。

問2 実験2において、右側の溶液を加水分解することによってフェーリング反応が起こった理由を書きなさい。

問3 実験3で得られた生成物のうち、Dがもっとも軽かった理由を述べるとともに、未知物質B～Dに該当する多糖類を書きなさい。

問4 実験4の結果から物質Aの構造式を例にならって書きなさい。ただし、nには整数が入る。

(例)

