

化 学

(4 問題 100 点)

化学問題 I

次の文章を読んで、問1～問8に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。ただし、原子量は $\text{Ag} = 108$ とする。気体はすべて理想気体とみなす。

電気分解は金属の電解精錬などに用いられる重要な反応である。いくつかのタイプの電気分解を調べるため、3つの電解槽A～Cを用意した。電解槽Aには適量の塩化カリウム水溶液を入れ、電極として2枚の白金板を用いた。電解槽Bには硫酸酸性にした硫酸亜鉛水溶液を入れ、電極として黒鉛棒と銅板を用いた。また、電解槽Cには硝酸銀水溶液を入れ、電極として2枚の銀板を用いた。電解槽Aと電解槽Bは、気体を捕集しやすいU字型のものとした。これらの電解槽A～Cおよび直流電源を図1のように配線し、次の実験を行った。なお、文中の「左側」と「右側」の表記は図1での左右の位置を示す。

適当な電圧を直流電源に設定し、一定温度のもとで15分間の電気分解を行った。この電気分解中、電解槽Aの2枚の白金板ならびに電解槽Bの黒鉛棒からは気体が発生した^①。このとき、電解槽Aの白金板(右側)で発生した気体の体積は、電解槽Bの黒鉛棒で発生した気体の体積の 倍であった。

電解槽Aの白金板(左側)で発生した気体はうすい 色を呈した。この気体^②に、純水で湿らせたヨウ化カリウムデンプン試験紙を近づけたところ、試験紙が青紫色に呈色した。また、電気分解前後に、電解槽Aの白金板(右側)近くの溶液をスポイトで少量ずつ採取し、その液性を調べたところ、電気分解前に中性であった液性は、電気分解後には{ウ： 1. 酸性に変化していた、 2. 中性のままであった、 3. 塩基性に変化していた}。

電解槽Bの銅板には亜鉛が析出した。電気分解を終えると同時に電解槽Bから電極^③を取り出してただちに水洗、乾燥し、電気分解前後の電極の質量変化から析出した亜鉛の質量を求めた。その結果、電気分解中に流れた電流がすべて亜鉛の析出に使われ^④

ると仮定して求められる質量の約 90 % しか亜鉛が析出していないことがわかった。

電解槽 C の 2 枚の電極の一方では銀の析出，他方では電極の銀の溶解のみがそれぞれ起こった。銀の溶解が起こった電極について，電気分解前後の電極の質量差を測定したところ，その溶解量は 0.540 g であった。この値から，15 分間の電気分解中に流れた電子の物質量 n は mol と計算される。したがって，ファラデー定数を F [C/mol] とすれば，電気分解中に流れていた電流の平均値は， n ， F を用いて [A] と表される。

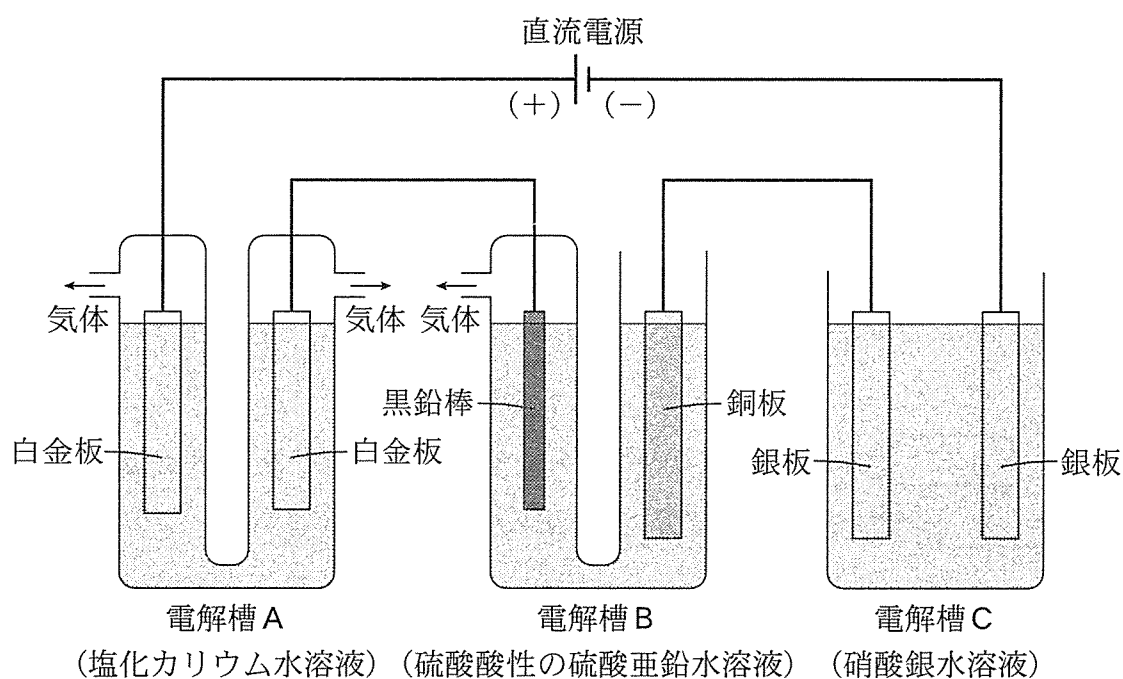


図 1

問 1 下線部①について，電解槽 B の黒鉛棒では主にどのような反応が起こるか。水溶液の液性をふまえ，イオン反応式(電子 e^- を含む)で答えよ。

問 2 にあてはまる数値を記入せよ。

問 3 にあてはまる適切な語句(色の名称)を記入せよ。

問 4 下線部②において，白金板(左側)で発生した気体はどのような化学反応を起こすか。化学反応式を示せ。

問 5 電解槽 B の銅板表面に析出した亜鉛の質量を正確に測定するには，下線部③のように，電気分解終了後ただちに電極を電解槽から取り出して洗浄する必要がある。もし，電極を電解槽に入れたままにしておくと，質量変化を正確に調べることができなくなる。その理由を 30 字以内で答えよ。

問 6 下線部④に関し，電気分解中に流れた電流のうち，亜鉛析出に使われなかった電流は，どのような反応に使われたか。イオン反応式(電子 e^- を含む)で答えよ。

問 7 {ウ}について，{ }内の適切な語句を選び，その番号を解答欄に記入せよ。

問 8

| |
|---|
| エ |
|---|

 にあてはまる数値を有効数字 2 けたで記入せよ。また，

| |
|---|
| オ |
|---|

 にあてはまる適切な式を記入せよ。

化学問題 II

次の文章(a), (b)を読んで, 問1~問3に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入し, 数値は有効数字2けたで答えよ。ただし, 問題文中のLはリットルを表す。また, 気体はすべて理想気体とみなし, 気体定数は $8.3 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ とする。原子量は $\text{H} = 1.0$, $\text{O} = 16$ とする。

(a) 47°C における水の飽和蒸気圧は $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ である。 47°C で 5.0 L の容器内を飽和蒸気圧の水蒸気で満たすのに必要な水の質量は 0.34 g である。図1に示すように, それぞれの容積が 5.0 L の容器Aと容器Bが, コック2を介して連結されている。容器Aと容器Bの内部をともに真空にしたのち, 以下の操作1~操作5をこの順に行った。なお, 操作1~操作4においては, 容器Aと容器Bは 47°C に保たれている。

操作1 コック2とコック3が閉じられた状態で, コック1を開いて容器Aに 0.88 g の水を入れて, コック1を閉じた。この状態で, 十分に時間が経つと, 容器A内の圧力は Pa になった。

操作2 コック2を開き, 十分に時間が経つと, 容器A内の圧力は Pa になった。

操作3 コック2を閉じてからコック3を開き, 容器Bの内部を真空にして, コック3を閉じた。再びコック2を開いて, 十分に時間が経つと, 容器A内の圧力は Pa になった。

操作4 この状態で, 操作3と同じ手順でコックを開閉し, 十分に時間が経つと, 容器A内の圧力は Pa になった。

操作5 コック1を開き, 容器Aに 100 g の水を入れて, コック1を閉じた。十分に時間が経ってから, 容器Aと容器Bを断熱材で覆い, 熱の出入りがないようにしたのち, コック3を開き, 容器Aと容器Bの内部の気体を排気して, 容器Aと容器Bの内部の圧力を下げると, 水が沸騰した。

問 1 ア ~ エ に適切な数値を記入せよ。なお、液体の水の体積および連結部の容積は無視できるものとする。

問 2 文中の下線部において、排気を始めてから水が沸騰している間の、水の温度と時間の関係を表すグラフの概形として最も適切なものを図 2 の①~⑥から選べ。

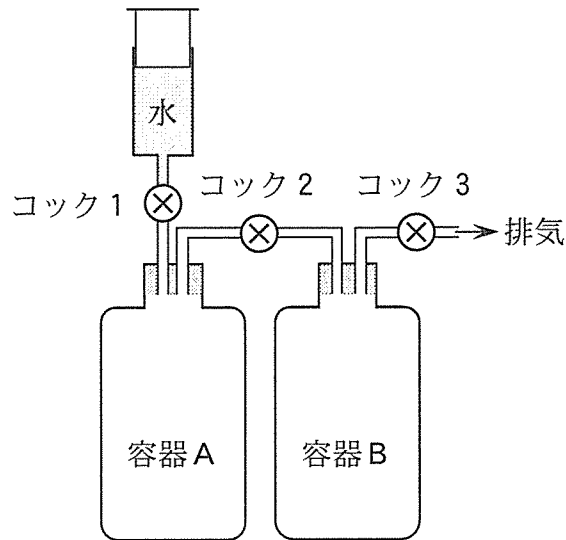


図 1

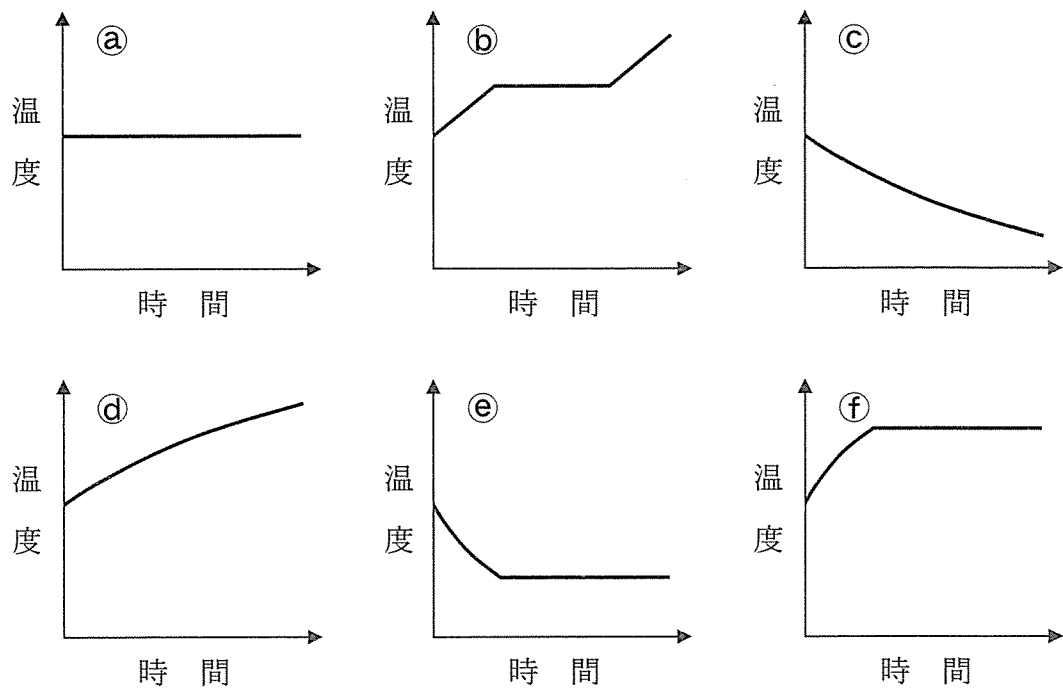


図 2

(b) 10℃で 8.1×10^{-3} molの二酸化炭素を含む水 500 mLを容器Cに入れると、容器Cの上部に体積 50 mLの空間(以下、ヘッドスペースという)が残った(図3)。この部分をただちに10℃の窒素で大気圧(1.0×10^5 Pa)にして、密封した。この容器Cを35℃に放置して平衡に達した状態を考える。

このとき、ヘッドスペース中の窒素の分圧は Paになる。なお、窒素は水に溶解せず、水の体積および容器Cの容積は10℃のときと同じとする。二酸化炭素の水への溶解にはヘンリーの法則が成立し、35℃における二酸化炭素の水への溶解度(圧力が 1.0×10^5 Paで水1 Lに溶ける、標準状態に換算した気体の体積)は0.59 Lである。ヘッドスペース中の二酸化炭素の分圧を p [Pa]として、ヘッドスペースと水中のそれぞれに存在する二酸化炭素の物質量 n_1 [mol]と n_2 [mol]は、 p を用いて表すと

$$n_1 = \text{ } \times p$$

$$n_2 = \text{ } \times p$$

である。これらのことから、ヘッドスペース中の二酸化炭素の分圧 p は Paである。したがって、35℃における水の蒸気圧を無視すると、ヘッドスペース中の全圧は Paである。

問3 ~ に適切な数値を記入せよ。

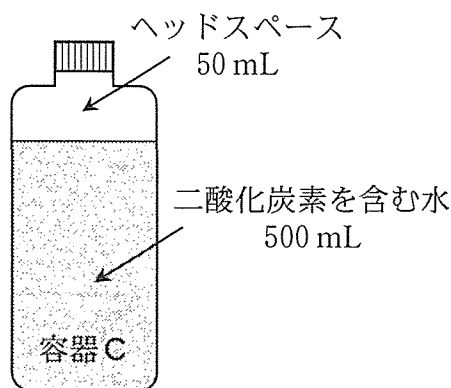
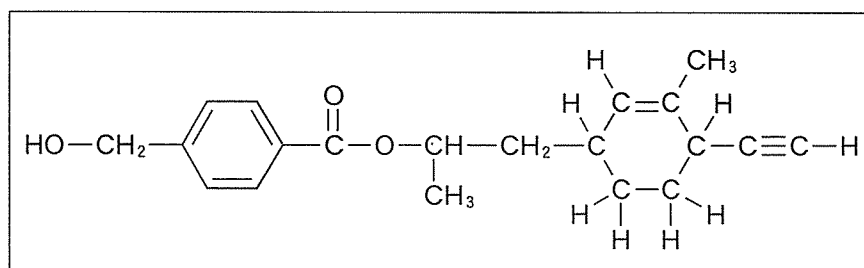


図3

化学問題 III

次の文章(a), (b)を読んで, 問1～問6に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。構造式を記入するときは, 記入例にならって記せ。ただし, 不斉炭素原子の立体化学は考慮しなくてよい。原子量は $H = 1.00$, $C = 12.0$, $O = 16.0$, $Na = 23.0$ とする。

構造式の記入例：



(a) 炭素, 水素, 酸素から構成され, 炭素原子数が7で, 酸素原子数が1～3の5種類の有機化合物A～Eがある。化合物A～Eはいずれも, 炭素原子6個からなる環状構造を有している。化合物A～Eに対して行った分析または反応操作とその結果を, 次の(あ)～(く)に示す。

(あ) 化合物AとDについて元素分析を行ったところ, 化合物Aは酸素原子を3つ含み, 化合物Dの炭素および水素の質量百分率が, それぞれ78%および7.4%であることがわかった。

(い) 化合物A～Eのそれぞれに塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えたところ, 化合物AとCだけ青～赤紫色の呈色が見られた。

(う) 化合物A～Eのそれぞれに無水酢酸を作用させたところ, 化合物A, C, Dはエステルに変換された。

(え) 化合物A～Eのそれぞれに炭酸水素ナトリウム水溶液とエーテルを加え, よく振ったのち水層とエーテル層を分離すると, 化合物A, Bは水層に, 化合物C, D, Eはエーテル層に溶解していた。

- (お) 化合物Cは、酸素原子を1つだけ含む。化合物Cを酸化すると化合物Aが、化合物Dを酸化すると化合物Bが得られた。
- (か) 混酸の作用により化合物Cの水素原子が1つだけ置換される反応では、可能な2種類の生成物のうち一方が主として得られた。
- (き) 化合物Eは酸素原子を1つだけ含み、不斉炭素原子を1つ有するが、白金触媒を用いて、等しい物質の水素と加圧条件下で反応させると、不斉炭素原子をもたない化合物に変換された。
- (く) 化合物A～Eはいずれも銀鏡反応を示さなかった。

問 1 化合物A～Dの構造式を記せ。

問 2 化合物Eとして考えられる構造は2つある。これらの構造式を記せ。

問 3 化合物AとBの混合物からAだけを取り出したい。次の(ア)～(オ)の実験操作をどのような順番で行ったらよいか、解答欄に左から順に記せ。

- (ア) 希塩酸を加え、よくかき混ぜたのちに、エーテルを加え、よく振り混ぜてから、静置する。
- (イ) 水酸化ナトリウム水溶液を加え、よくかき混ぜたのちに、エーテルを加え、よく振り混ぜてから、静置する。
- (ウ) 水層を取り出し、加熱する。
- (エ) エーテル層を取り出し、エーテルを蒸留により取り除く。
- (オ) メタノールと少量の濃硫酸を加えて、加熱する。

(b) 炭素，水素，酸素から構成され，示性式 $\text{HO}-\text{CHR}-\text{COOH}$ (R は水素または炭化水素基) で表される異なる 3 種類のヒドロキシカルボン酸の混合物を加熱したところ，エステル化だけが進行した。この反応により得られた混合物から化合物 F ~ H を分離した。それぞれの化合物は，次の(i)~(iii)の条件を満たす。

- (i) 化合物 F は 1 種類のヒドロキシカルボン酸 2 分子から生成していることがわかった。また，1.90 g の化合物 F に十分な量の金属ナトリウムを作用させると 1.00×10^{-2} mol の水素が発生した。
- (ii) 化合物 G は 1 種類のヒドロキシカルボン酸から生成していることがわかった。質量分析の結果，分子量は 144 であった。
- (iii) 1.10 g の化合物 H に十分な量の炭酸水素ナトリウム水溶液を作用させると 5.00×10^{-3} mol の二酸化炭素が発生した。2.20 g の化合物 H を完全に加水分解するには 1.20 g の水酸化ナトリウムが必要であった。

ポリ乳酸などの，ヒドロキシカルボン酸から生産される高分子は，優れた生分解性と生体適合性を示し，ゴミ袋，食器，手術用縫合糸などに応用されている。ポリ乳酸を合成するために，乳酸をモノマー(単量体)とする重合を試みた。密閉した反応容器を用いて乳酸を加熱したところ，高分子生成反応とその逆反応である加水分解反応が，一定時間ののちに平衡に達し，平均重合度の低いポリ乳酸が得られた。

問 4 化合物 F と G の構造式を記せ。

問 5 化合物 H として可能な構造はいくつあるか。その数を記せ。ただし，不斉炭素原子の立体化学は考慮しなくてよい。

問 6 文中の下線部に関して，水を取り除きながら反応させると，平均重合度の高いポリ乳酸を得ることができた。その理由を 50 字以内で解答欄に記せ。

化学問題 IV

次の文章を読んで、問1～問4に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。

炭素数6の単糖はヘキソース(六炭糖)、炭素数5の単糖はペントース(五炭糖)とよばれる。ヘキソースであるグルコース2分子がグリコシド結合した二糖類であるマルトースは、結合したグルコースの立体構造により α -マルトースと β -マルトースに区別できる。糖類とアルコールのグリコシド結合により生成する物質はアルキルグリコシド^①とよばれる。

多糖類は多数の単糖分子がグリコシド結合により連結したものであり、グルコースが β -1,4-グリコシド結合で連結した , 動物の体内で α -グルコースから合成され肝臓や筋肉に貯蔵される , およびデンプンなどがある。デンプンは、グルコースが α -1,4-グリコシド結合で重合した と、グルコースが α -1,4-グリコシド結合と α -1,6-グリコシド結合で重合した の混合物である。

ペントースであるリボースとデオキシリボースは核酸の構成成分で、水中で鎖状構造と環状構造の平衡状態で存在している^②。環状構造をとるこれらの糖に核酸塩基とリン酸が結合した化合物をヌクレオチドとよぶ。核酸はヌクレオチドがつながった高分子化合物で、糖とリン酸が交互に連結して形成される主鎖(骨格)^③に結合した塩基は、決まった塩基間で塩基対を形成する。

問 1 下線部①に関する(i)と(ii)に答えよ。

- (i) β -マルトースの1位のヒドロキシ基と、第一級アルコールである1-オクタノールのヒドロキシ基が脱水縮合して生成する β 型のアルキルグリコシドの構造式を、図1にならって記せ。

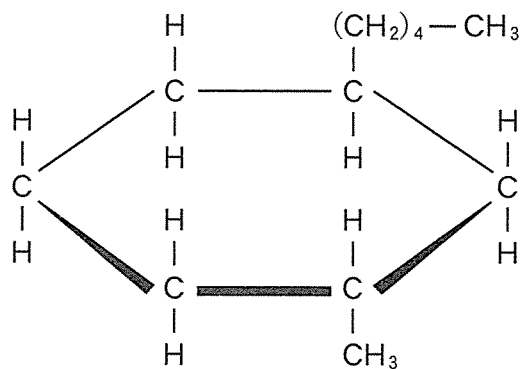


図 1

- (ii) 上記のアルキルグリコシドは水溶液中でミセルを形成するが、これは分子内のオクチル基のどのような性質によるものか。10字以内で記せ。

問 2 ~ について、糖類の名称を記入せよ。

問 3 前問で答えた糖類ア~エのそれぞれの水溶液にヨウ素ヨウ化カリウム水溶液を添加した場合の呈色反応について、(i)と(ii)に答えよ。

- (i) 呈色反応を示さない糖類を選び、その記号をア~エで記せ。
(ii) この呈色反応は分子内鎖状部分のどのような構造に起因するかを記せ。

問 4 核酸の構造に関連する(i)~(vi)に答えよ。

- (i) 図 2 に、下線部②の平衡状態におけるリボースの鎖状構造を示す。核酸を構成するリボースの環状構造を解答欄に記入し、図 2 に対応する炭素原子の番号を示す数字を記せ。構造を記すにあたり、炭素原子の立体配置は示さなくてよい。
- (ii) 環状構造のリボースにおいて、核酸塩基の窒素原子と結合する炭素原子を図 2 から選んでその番号を記せ。
- (iii) 下線部③の核酸の主鎖の構造において、リン酸と脱水縮合するヒドロキシ基をもつ炭素原子を図 2 から選んでその番号をすべて記せ。
- (iv) デオキシリボ核酸 (DNA) を構成するデオキシリボースにおいて、ヒドロキシ基が水素に置換した炭素原子を図 2 から選んでその番号を記せ。
- (v) 核酸を構成する塩基として、アデニン、ウラシル、グアニン、シトシン、チミンがある。図 3 の核酸塩基はこのうちのどれか。その名称を解答欄に記せ。
- (vi) 図 3 に示す核酸塩基において、リボースの炭素原子と結合する窒素原子を(あ)~(う)から選んで記せ。

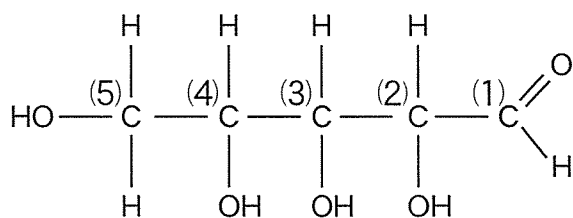


図 2

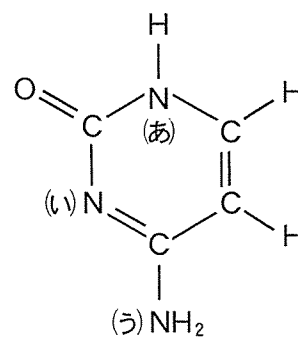


図 3

化学問題は、このページで終わりである。