

化

化 学

【注意】化学 問題 I～IVに解答するに当たって、必要があれば次の値を用いよ。

原子量：H = 1.0, C = 12.0, O = 16.0, N = 14.0, S = 32.1, Cu = 63.6

ファラデー定数：F = 9.65×10^4 C/mol

1 mol の理想気体の体積：22.4 L (0°C, 1.013×10^5 Pa)

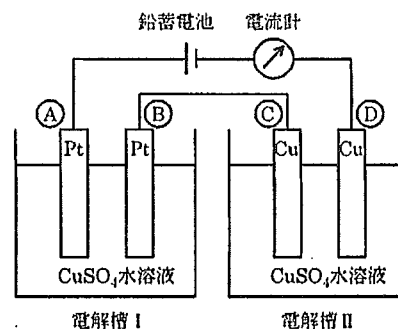
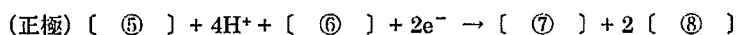
化学 問題 I

次の文章を読み、問1～問8に答えよ。ただし、電気分解において回路に流れた電気量はすべて化学反応に使われたものとする。

電気分解装置では、直流電源の負極と接続した電極を(①)極、正極と接続した電極を(②)極という。(①)極では、外部電源から電子が流れ込み、(③)反応が起こる。一方、(②)極からは、(④)反応によって生じた電子が外部電源の正極へ流れ出す。

図のような装置を用いて、0.400 mol/Lの硫酸銅(Ⅱ)水溶液 1.00 Lを入れた電解槽Ⅰ、Ⅱを鉛蓄電池及び電流計と直列に接続し、1.00 Aの一定の電流で電気分解を行った。電解槽Ⅰは白金電極を浸したもの、電解槽Ⅱは銅電極を浸したものである。電気分解の結果、電解槽Ⅰの電極④から気体が発生した。この気体の標準状態(0°C, 1.013×10^5 Pa)での体積は672 mLであった。

電源として用いた鉛蓄電池は、電解液である希硫酸に、鉛と酸化鉛(Ⅳ)を電極として浸したものである。両極を導線で接続したとき、電極上ではそれぞれ次のような反応が起こる。



問1. (①)～(④)に当てはまる適当な語句を記せ。

問2. [⑤]～[⑨]に当てはまる適当な化学式を記せ。

問3. 電解槽Ⅰの電極④で起こる変化を電子 e^- を含むイオン反応式で表せ。

問4. 電解槽Ⅱの電極③で起こる変化を電子 e^- を含むイオン反応式で表せ。

問5. 回路に流れた電気量は何Cか。有効数字3桁で答えよ。ただし、発生する気体

は水溶液に溶解せず、理想気体として取り扱えるものとする。

問6. 電解槽Ⅱの電極③に析出する物質の名称を記せ。また、その質量は何gか。有効数字3桁で答えよ。

問7. 電気分解終了後の電解槽内の硫酸銅(Ⅱ)水溶液について、次の(1)、(2)は、電気分解開始前の濃度と比べてどのように変化するか。(ア)～(ウ)のうちから正しいものを選び、記号で答えよ。ただし、電解槽内の水溶液の体積は電気分解の前後で変化しないものとする。

(1) 電解槽Ⅰの水溶液中の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ は [(ア) 高くなる。(イ) 低くなる。(ウ) 変化しない。]

(2) 電解槽Ⅱの水溶液中の銅(Ⅱ)イオン濃度 $[\text{Cu}^{2+}]$ は [(ア) 高くなる。(イ) 低くなる。(ウ) 変化しない。]

問8. 電気分解開始前の鉛蓄電池の中に、質量パーセント濃度 32.0%の希硫酸 0.490 kgが入っていた。電気分解終了後の鉛蓄電池について、次の(1)、(2)に答えよ。

(1) 電解液中の硫酸の物質量は電気分解開始前に比べて何 mol 変化するか。増加であれば+を、減少であれば-を付けて、有効数字3桁で答えよ。

(2) 希硫酸の質量パーセント濃度は何%になるか。有効数字3桁で答えよ。ただし、電解液中の水の電気分解や水の蒸発は起こらないものとする。

化学 問題 II

次の文章を読み、問1～問7に答えよ。

④、⑤、⑥、⑦および⑧の5種類の単体金属の板がある。④～⑧のうち1つは遷移元素であり、他の4つは典型元素である。これらに対して化学的性質を調べたところ、次の表のような結果が得られた。なお、金属板の表面はよく磨いてから実験を行った。

金属	水との反応	濃硝酸との反応	希硫酸との反応	希塩酸との反応	水酸化ナトリウム水溶液との反応
④	常温では反応しなかったが、熱水とは反応し、気体⑨を発生した。溶液は白濁した。	気体を発生して溶解した。	気体を発生して溶解した。	気体を発生して溶解した。	常温では反応しなかったが、熱した水溶液とは反応し、気体を発生した。溶液は白濁した。
⑤	溶解しなかった。	溶解しなかった。	気体を発生して溶解した。	気体を発生して溶解した。	気体⑨を発生して溶解した。
⑥	溶解しなかった。	気体⑩を発生して溶解した。	溶解しなかった。	溶解しなかった。	溶解しなかった。
⑦	溶解しなかった。	気体を発生して溶解した。	ほとんど溶解しなかった。	ほとんど溶解しなかった。	気体を発生して溶解した。
⑧	溶解しなかった。	気体を発生して溶解した。	気体を発生して溶解した。	気体を発生して溶解した。	気体を発生して溶解した。

さらに実験を追加し、次のような結果を得た。

(i) ⑥を希硝酸と反応させたところ、気体を発生して溶解した。この溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えていったところ、褐色の沈殿が生成したので、ろ過して沈殿と上澄み液とに分けた。(ii) 沈殿にアンモニア水を加えたところ、沈殿は溶解し、無色の水溶液が得られた。

以上の結果から、④～⑧の元素が何であるかを知ることができた。また、次の[1]～[3]が分かった。

- [1] ⑧が希塩酸、希硫酸に溶解したにもかかわらず、濃硝酸に溶解しなかったのは⑧が(①)となったためである。
- [2] ⑥の同族元素である単体(②)は常温・常圧で液体である。
- [3] 金属結晶の原子の配列構造は以下の図1、図2、図3が代表的なものである。④～⑧の金属の結晶構造は、図1に示した構造のものではなく、⑤、⑥、⑦は図2に示した構造であり、④、⑧は図3に示した構造である。

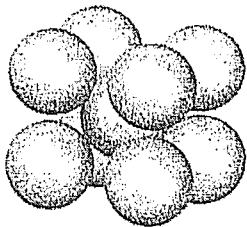


図1

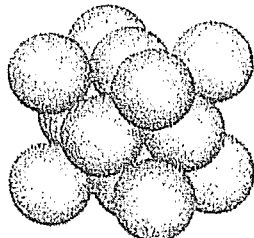


図2

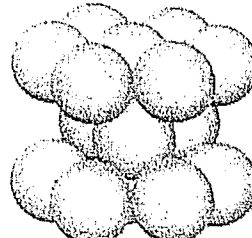


図3

- 問1. 気体④～⑥を化学式で記せ。
- 問2. ④～⑧を元素記号で記せ。なお、元素記号を重複して記入してはならない。
- 問3. (①) に当てはまる適当な語句を記せ。
- 問4. 下線部(i)で起こっている反応を化学反応式で表せ。
- 問5. 下線部(ii)で起こっている反応をイオン反応式で表せ。
- 問6. (②) に当てはまる適当な化学式を記せ。
- 問7. 図1、図2、図3の金属結晶の構造の名称を記せ。なお、名称を重複して記入してはならない。

化

化学

化学 問題 III

炭素、水素および酸素からなる中性の化合物④に関する [1] ~ [3] の文章を読み、問 1 ~ 問 9 に答えよ。

- [1] 化合物④を水酸化ナトリウム水溶液に加えて加熱を行い、十分に反応させた。その後、反応液を分液漏斗に移し、エーテルを加えてよく振り混ぜた。静置後、エーテル層と水層をそれぞれ分けて取り出した。
- [2] エーテル層からエーテルを除去すると、化合物⑤が得られた。⑤に関して次の (i) ~ (iv) が明らかになった。
- (i) 分子式は、 $C_6H_{12}O$ であった。
 - (ii) 金属ナトリウムと反応して、水素が発生した。
 - (iii) ヨウ素ヨウ化カリウム水溶液中で加熱後、水酸化ナトリウム水溶液を加えると、特有のにおいをもつ黄色結晶が生じた。
 - (iv) 濃硫酸中で加熱すると、直鎖状のアルケンが生じた。
- [3] 水層に濃塩酸を加えて酸性にすると、白色結晶の化合物⑥が得られた。⑥に関して次の (v) ~ (ix) が明らかになった。
- (v) 構成元素の質量組成は、炭素 57.8%、水素 3.6%、酸素 38.6% であり、分子量は 166 であった。
 - (vi) 温水中に溶かすと、その水溶液は酸性を示した。
 - (vii) 0.332 g の⑥を水に溶かし、0.100 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液で中和したところ、40.0 mL を要した。
 - (viii) 臭素水に加えても反応はみられず、その水溶液が脱色されることはなかった。
 - (ix) 加熱すると、分子内脱水が起こり化合物⑦に変化した。

問 1. 分子式 $C_6H_{12}O$ で表される化合物には、いくつかの構造異性体が存在する。そのうち次の (1), (2) に当てはまるものはそれぞれ何種類考えられるか。数字で答えよ。

- (1) 金属ナトリウムと反応して、水素を発生するもの。
- (2) ヨウ素ヨウ化カリウム水溶液中で加熱後、水酸化ナトリウム水溶液を加えると、特有のにおいをもつ黄色結晶を生じるもの。

問 2. (iii) の下線部で示される、特有のにおいをもつ黄色結晶とは何か。その化合物の名称と化学式を記せ。

問 3. ⑤の名称および構造式を記入例にならって記せ。

問 4. ⑥の組成式を記せ。

問 5. ⑥の分子式を記せ。

問 6. ⑥の構造式を記入例にならって記せ。

問 7. ⑦の構造式を記入例にならって記せ。

問 8. ④の構造式を記入例にならって記せ。

問 9. ④の分子中に不斉炭素原子は何個存在するか。数字で答えよ。



化

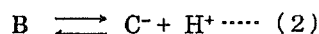
化 学

化学 問題 IV

次の文章を読み、問1～問7に答えよ。

1個のアミノ酸のカルボキシ基と、別のアミノ酸のアミノ基とから(①)してできた化合物をペプチドという。分子量が307の鎖状トリペプチドPを部分的に加水分解したところ、ジペプチドP1とジペプチドP2が生じた。さらに加水分解を続けると、最終的に等しい物質質量のアミノ酸X、YおよびZが生じた。ジペプチドP1、P2それぞれの水溶液に水酸化ナトリウムを加えて加熱したのち、酢酸鉛(Ⅱ)水溶液を加えたところ、いずれも黒色沈殿を生じた。アミノ酸Xは分子内に不斉炭素原子をもたず、アミノ酸YおよびZは分子内に不斉炭素原子を1個もっている。

アミノ酸Xは、水溶液中では陽イオンA⁺、(②)イオンB、あるいは陰イオンC⁻で存在し、次のような電離平衡状態にある。



(1)式、(2)式の電離定数をそれぞれK₁、K₂とすると、それらの値はK₁=10^{-2.4}(mol/L)、K₂=10^{-9.6}(mol/L)で与えられる。

A⁺、BおよびC⁻の電荷が全体として0になるときのpHを(③)といい、アミノ酸の種類により異なる値を示す。アミノ酸Yの(③)は、3.2であった。アミノ酸X、YおよびZについて、pH 5.0の緩衝溶液に浸したる紙上で電気泳動を行ったところ、アミノ酸Yのみ(④)極側に移動した。

アミノ酸Y 44.1 mgに無水酢酸を作用させたところ、アセチル化された化合物が56.7 mg生成した。

問1. (①)～(④)に当てはまる適切な語句を記せ。

問2. アミノ酸Xの名称および分子式を記せ。

問3. アミノ酸YおよびZは何か。表中から選び、略号で記せ。

問4. アミノ酸Zは、容易に酸化されて2分子が結合した化合物になる。そのとき形成される結合の名称を記せ。

問5. トリペプチドPの分子式を記せ。

問6. アミノ酸Xの水溶液において、Bの濃度がC⁻の濃度の100倍であるときのpHを求め、有効数字2桁で答えよ。

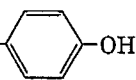

問7. トリペプチドP、ジペプチドP1およびジペプチドP2の中で、次の(a)～(c)の反応を示すものには○を、反応を示さないものには×を解答欄に記せ。

(a) 水酸化ナトリウム水溶液を加えて塩基性にしたのち、少量の硫酸銅(Ⅱ)水溶液を加えると赤紫色を示す。

(b) 水酸化ナトリウムを加えて加熱すると気体が発生する。この気体に濃塩酸をつけたガラス棒を近づけると白煙を生じる。

(c) 濃硝酸を加えて加熱すると黄色になる。さらに、アンモニア水を加えて塩基性にしたとき黄色になる。

表 アミノ酸の名称、略号および側鎖

名称	略号	側鎖 (-R)
アスパラギン酸	Asp	-CH ₂ COOH
アルギニン	Arg	-(CH ₂) ₃ NHC(=NH)NH ₂
グルタミン酸	Glu	-(CH ₂) ₂ COOH
システイン	Cys	-CH ₂ SH
セリン	Ser	-CH ₂ OH
チロシン	Tyr	-CH ₂ - 
フェニルアラニン	Phe	-CH ₂ - 
メチオニン	Met	-(CH ₂) ₂ SCH ₃
リシン	Lys	-(CH ₂) ₄ NH ₂
ロイシン	Leu	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂

* アミノ酸は一般式 $H_2N-\overset{R}{\underset{|}{CH}}-COOH$ で表され、側鎖(-R)の違いによってそれぞれ固有の名称がつけられている。