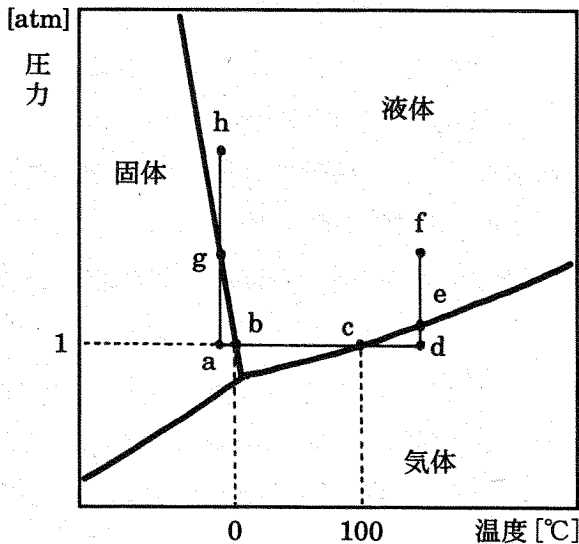


# 化学問題

(解答はすべて化学解答用紙に記入すること)

[1] 物質には、固体、液体および気体の状態があり、温度と圧力によってその状態を示すことができる。下の図は、水の状態図であり、境界線(太線)はそれぞれの状態間の平衡を示している。ただし、図の軸の目盛は均一ではなく、わかりやすいように変形してある。



次の問いに答えよ。問1～問3の略図は、解答欄の図中に示せ。なお、必要ならば、次の数値を用いよ。

塩化マグネシウムの式量を96、ブドウ糖(グルコース)の分子量を180とする。1気圧のもとで水の0°Cにおける融解熱は6.0 kJ/mol、100°Cでの水の蒸発熱は41 kJ/molである。

問1 1気圧下で、a点の水を一定の速度で加熱するとき、a点からd点へ到るまでの温度と加熱時間の関係を略図で示せ。図中に、記号a～dを記すこと。

問 2 一定温度のもとで、d点からe点を経てf点へ圧力を上げるときの圧力と体積の変化を略図で示せ。図中に、記号d～fを記すこと。

問 3 c点では水と水蒸気が平衡にある。一定量の水に、少量の塩化マグネシウムあるいはブドウ糖を等しい物質質量だけ加えた溶液をつくったとき、水ならびにこれらの溶液のc点(100℃)付近の温度における蒸気圧曲線の略図を描け。なお、図中には、純粋な水を(ア)、塩化マグネシウム水溶液を(イ)、ブドウ糖水溶液を(ウ)として示せ。

問 4 温度一定のもとで、液体に圧力をかけると、通常物質は固体になる。しかし、水の場合は左図のa点(固体)から圧力を上げていくと、g点で融解し、h点(液体)に到る。加圧によって氷が融解する理由を50字以内で書け。

〔2〕硬貨の素材として利用される銀およびアルミニウムの実験に関する次の文章を読み、問1～問6に答えよ。

- (1) 銀はイオン化傾向が小さく、一般に酸には溶けにくいとされているが、銀片<sup>①</sup>をある濃いオキソ酸(酸素原子を含む酸)に入れて加熱すると、刺激臭のある無色の気体が発生した。この気体は空気より重く、水に溶けると、その溶液は弱酸性を示した。この水溶液にヨウ素のシクロヘキサン溶液を加えると2層に分離したが、強く振り混ぜると、ヨウ素の色が消えた。
- (2) 表面が塩化銀で覆われた2本の銀線を陽極および陰極として塩化ナトリウム水溶液に浸し、通電すると、気体が発生することなく電流が流れた。
- (3) アルミニウムを含む鉱石を水酸化ナトリウム水溶液と反応させ、その溶液部から化合物Aを白色ゲル状沈殿物として得た。この化合物Aを電気炉で強熱して化合物Bを得た。これに氷晶石を混ぜて粉末にし、炭素を陽極および陰極として、加熱・融解して電解したところ、金属アルミニウムが得られた。<sup>③</sup>
- (4) 希硫酸を浸み込ませたろ紙をアルミニウム片と塩化銀で覆われた銀片との間にはさむと、両金属間に起電力が生じた。

問1 (1)の下線部①、②の酸化還元反応を化学反応式で示せ。

問2 (2)において、陽極および陰極で起こる反応を化学反応式で示せ。

問3 (3)の化合物Aを化学式で示せ。

問4 (3)において、化合物Bは希硫酸にも水酸化ナトリウム水溶液にも溶けて反応する。それぞれの反応を化学反応式で示せ。

問5 (3)の下線部③において、氷晶石を加える理由を30字以内で記せ。

問6 (4)において、負極となるのはどちらの金属か。また、金属片とろ紙の接触面積を大きくしたとき、電流と電圧のどちらが増大するか。

〔3〕 炭素数が7以下で、同一分子式を持ち、いずれも不斉炭素原子を持たない4種類の化合物A, B, C, Dがある。これらを用いて実験(1)~(5)を行い、以下の結果を得た。実験結果を基に問1~問5に答えよ。原子量は、 $H = 1$ ,  $C = 12$ ,  $O = 16$ とする。

- (1) 化合物A (9.0 mg)を酸素気流下で完全に燃焼させたところ、二酸化炭素 (22.0 mg), 水(9.0 mg)のみを生成し、残留物は得られなかった。
- (2) 化合物A, B, C, Dと水素との反応を試みたところ、化合物A, B, Cについては反応し、いずれの化合物からも同一の化合物Eが得られたが、化合物Dは全く反応しなかった。
- (3) 化合物A, B, Cは、いずれも臭素と反応しその色を消失させるが、化合物Dは反応しなかった。
- (4) 化合物A, B, Cと臭素が反応した化合物について、臭素原子が結合している炭素原子の位置を比較したところ、AおよびBから得られた化合物の結合位置は同じであるが、Cから得られた化合物の結合位置は、A, Bから得られた化合物とは異なっていた。なお、化合物A, Bの異性体の差異に関しては区別することができなかった。
- (5) 化合物A, B, C, Dを二クロム酸カリウムを用いて酸化したところ、それぞれから化合物F, G, H, Iが得られ、化合物F, G, Hは銀鏡反応に陽性であったが、化合物Iは陰性で、また化合物Iに炭酸水素ナトリウム水溶液を加えても気体の発生は見られなかった。



問1  ~  に適当な語句をいれよ。

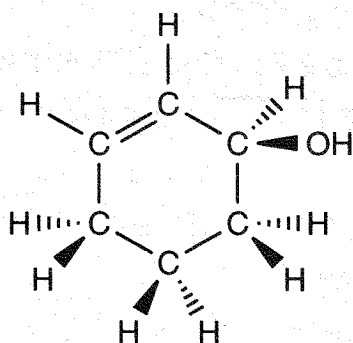
実験(2)および(3)の反応は、 反応といい、この過程において平面形の配置をとる炭素原子は  形の炭素原子になる。この反応は  結合を持つ化合物において一般的に起こるが、 結合を持ち6個の炭素からなる環状構造の  化合物では起こりにくい。

問2 化合物A, B, C, Dの分子式を求めよ。

問3 化合物Eの構造式を示せ。

問 4 化合物 A, B, C, D の構造式をそれぞれ示せ。

問 5 化合物 D の条件を満たす化合物で、不斉炭素原子を含む化合物 J が理論的には存在する。この化合物 J の可能な立体異性体全ての構造式を示せ。なお、化合物 J の場合のみ下記の例に従って示すこと。ここで  は、紙面から上に出ている結合を、 は、紙面から下に出ている結合を表している。



例

[ 4 ] 次の文を読み、問1～問5に答えよ。

高分子には、化学的に合成される合成高分子と、生物から得られる天然高分子とがある。合成高分子では、小さな単位の構造が繰り返されてできており、たとえばアジピン酸( $\text{HO}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{(CH}_2\text{)}_4-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OH}$ )とヘキサメチレンジアミン

( $\text{H}_2\text{N}-\text{(CH}_2\text{)}_6-\text{NH}_2$ )の水溶液を加熱して反応させると ア が繰り返しおこり、6,6-ナイロンが得られる。

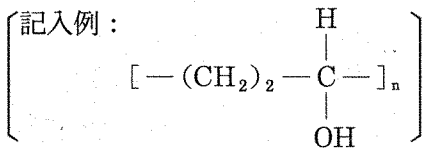
一方、天然高分子であるタンパク質は、一般式  $\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{COOH}$  で表される  $\alpha$ -アミノ酸が多数 ア してポリペプチドとなったものであり、ヒトの筋肉中にあるミオグロビンなどが知られている。ここで、Rは側鎖と呼ばれ、約20種の天然  $\alpha$ -アミノ酸ごとに異なっている。グリシン以外の  $\alpha$ -アミノ酸には不斉炭素原子があるため、L体とD体の イ がある。

合成高分子である6,6-ナイロンの場合には、単位の構造の数すなわち重合度は ② (一定である、一定でない)。また、天然高分子のタンパク質であるヒト・ミオグロビンの場合には、重合度は ③ (一定である、一定でない)。一般に、合成高分子では鎖状あるいは立体網目状の形をしているが、多くのタンパク質ではそれぞれの分子ごとに固有の形をとる。このタンパク質の固有の形は、その水溶液を加熱すると失われるが、この現象は ウ と呼ばれる。

④ ある短いポリペプチドは、グリシン(RはH)、リシン(Rは $\text{(CH}_2\text{)}_4-\text{NH}_2$ )、グルタミン酸(Rは $\text{(CH}_2\text{)}_2-\text{COOH}$ )の3種類の  $\alpha$ -アミノ酸からできており、分子量は389である。このポリペプチド0.01 molを完全に加水分解したところ、生成した  $\alpha$ -アミノ酸の総量はイオン化していない状態で4.43 gとなった。

問1 ア ～ ウ に適切な語句をいれよ。

問2 下線①の構造式を、記入例にならって書け。



問 3 ②と③の下線部において、それぞれどちらかを選択して書け。

問 4 下線④のポリペプチド1分子を完全に加水分解した時に生成された各 $\alpha$ -アミノ酸は、それぞれ何分子となるかを記せ。ただし、必要があれば原子量として $H=1$ ,  $C=12$ ,  $N=14$ ,  $O=16$ を用いよ。

問 5 下線④のポリペプチドが、 $pH 7$ の水溶液中で完全にイオン化したとして、このポリペプチド1分子が持つ電荷を求めよ。