

化学問題

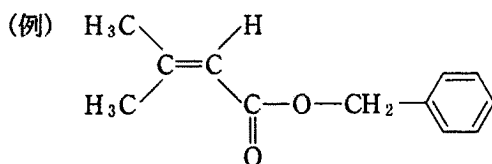
(解答はすべて化学解答用紙に記入すること)

[注意]

1. 必要があれば次の原子量を用いよ。

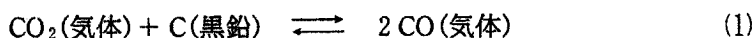
H = 1.0, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0

2. 特にことわらない限り、構造式は下に示す例にならって書くこと。



- [1] 次の文章を読み、問1～問4に答えよ。ただし、気体はすべて理想気体とし、気体定数は $R = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{l}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ とする。

次の反応の 800°C における平衡定数は $K = 8.50 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ である。



また、標準状態における $\text{CO}_2(\text{気体})$ と $\text{CO}(\text{気体})$ の生成熱は、それぞれ 394 kJ/mol と 111 kJ/mol である。

問1 標準状態において、成分元素の単体から 1 mol の $\text{CO}_2(\text{気体})$ を生成する反応と 1 mol の $\text{CO}(\text{気体})$ を生成する反応について、それぞれの熱化学方程式を記せ。

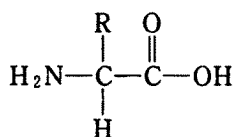
問2 反応(1)の標準状態における熱化学方程式を示せ。また、この反応の正反応は発熱反応と吸熱反応のどちらであることを記せ。

問 3 温度 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ において、 0.5 mol の CO_2 と 1 mol の CO の混合気体を少量の C (黒鉛) が入った容積 100 l の容器に入れて、同じ温度に保った。この混合物が平衡状態に到達するまでに濃度が増加するのは、 CO_2 と CO のいずれであるかを、平衡定数を表す式を用いて判定せよ。また、その判定理由も記せ。ただし、 C (黒鉛) は平衡状態に達したあとも残るが、その体積は無視できるものとする。

問 4 C (黒鉛) と $n_0\text{ [mol]}$ の CO_2 との混合物が温度 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ で平衡状態に達した。この状態における混合気体の圧力は 1.87 atm 、その中に含まれる CO_2 の物質量は $n_{\text{CO}_2}\text{ [mol]}$ であった。

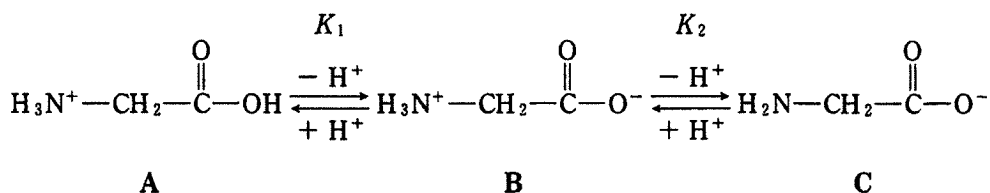
- (1) 平衡状態における CO の物質量 $n_{\text{CO}}\text{ [mol]}$ を、 n_0 と n_{CO_2} を用いて表せ。
- (2) 平衡定数 K を n_0 、 n_{CO_2} 、温度 $T\text{ [K]}$ 、全圧 $p\text{ [atm]}$ および気体定数 R を用いて表せ。また、その導出過程も示せ。
- (3) 平衡状態における CO と CO_2 の物質量の比 $n_{\text{CO}}/n_{\text{CO}_2}$ を有効数字 2 桁で記せ。また、その計算過程も示せ。ただし、必要ならば $\sqrt{2.0} = 1.41$ 、 $\sqrt{0.50} = 0.707$ として計算せよ。

〔2〕 構造式



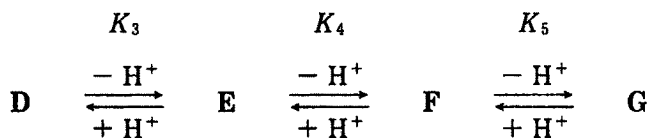
で表される α -アミノ酸に関する(1)~(4)の文章を読み、問1~問6に答えよ。

- (1) グリシン(RはH)は水溶液中で3種類のイオンA, B, Cとして存在し、互いに平衡状態にある。AおよびBの電離定数はそれぞれ K_1 , K_2 である。



濃度 0.10 mol/l のグリシン塩酸塩水溶液 10 ml に 1.0 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液を加えていったときの、水酸化ナトリウム水溶液の量と pH の関係を図1に示す。

- (2) リシン(Rは $(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$) は水溶液中で4種類のイオンD, E, F, Gとして存在し、互いに平衡状態にある。D, EおよびFの電離定数はそれぞれ K_3 , K_4 , K_5 である。



- (3) アミノ酸の混合物は電気泳動を利用して分離することができる。たとえば、図2のようにアミノ酸の水溶液を緩衝液で湿らせたろ紙の中央にのせ、ろ紙の両端に電圧をかけると、電荷の違いに応じて化合物が移動する。
- (4) グリシンを濃硫酸とともに加熱分解し、過剰の水酸化ナトリウム水溶液を加えると ア が発生する。この気体を、硝酸亜鉛水溶液に通すと白色ゲル状の イ が沈殿し、さらに通すと最終的にイオン ウ を生成して無色の水溶液となる。

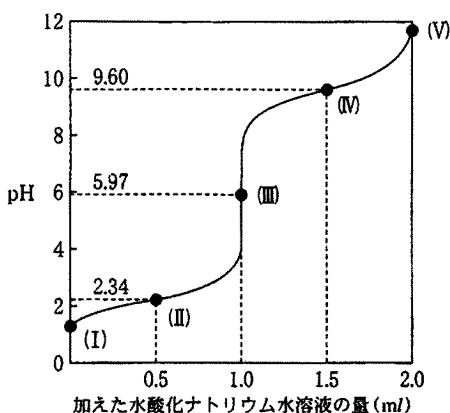


図 1

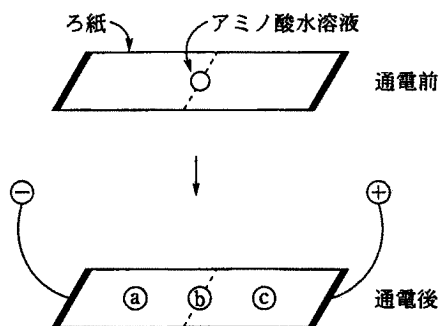


図 2

問 1 図 1 において、点(Ⅲ)で主に存在するイオンを A, B, C から選べ。また、そのイオンには荷電状態の特色を表す名称が与えられている。その名称を記せ。

問 2 グリシンのイオン A と B のモル濃度 [mol/l] をそれぞれ [A] と [B] とし、それらと電離定数 K_1 を用いてグリシン水溶液の pH を表す式を示せ。また、 $-\log K_1$ の値をこの式と図 1 から求めよ。

問 3 グリシン塩酸塩水溶液にある割合で水酸化ナトリウム水溶液を加えた溶液は緩衝作用を示す。図 1 の点(Ⅲ)と(Ⅳ)のうち、どちらが緩衝作用を示すか。また、その点で酸を加えたときに緩衝作用を示す理由を、グリシンの官能基の変化に着目して、45 字以内で述べよ。

問 4 リシンの 4 種類のイオン D~G のうちから、分子全体の電荷が +1 のイオンを選び、その構造式を記せ。

問 5 図 2 のように、グリシンとリシンの混合物の水溶液を、pH 6 の緩衝液を用いて電気泳動を行った。グリシンとリシンは通电後、それぞれ (a)~(c) のどの位置に移動すると考えられるか。(a)~(c) の記号で答えよ。ただし、リシンの $-\log K_3$, $-\log K_4$, $-\log K_5$ の値はそれぞれ 2.18, 8.95, 10.53 である。

問 6 文章中の空欄 , , にあてはまる化学式を記せ。

〔3〕 次の文章を読み、問1～問7に答えよ。

医薬品、染料、化粧品などの原料として有用なAは、次のようにしてフェノールから合成されている。すなわち、フェノールをナトリウムフェノキシドに変換したのち、高温高压下で二酸化炭素と反応させることによりBとし、これを希硫酸で処理するとAが得られる。

Aは、酸性を示す2つの官能基、ア基およびイ基をもち、①それらは互いにウ位の位置関係にあるため、分子内で②エ結合を形成することができる。また、Aには他に官能基の位置関係が異なる2つの異性体が存在するが、③Aの融点はそれらよりもかなり低いので容易に区別できる。

さらに、これらの官能基の反応性を利用して、次のような有用な医薬品が合成されている。Aに無水酢酸を作用させると、④ア基部分が反応して解熱鎮痛剤であるCを与える。このとき同時にオが生成する。また、⑤Aに酸触媒存在下でメタノールを作用させると、イ基部分が反応して筋肉などの鎮痛消炎剤であるDを与える。

問1 空欄 ア ～ オ にあてはまる化合物名または語句を記せ。

問2 化合物A～Dの構造式とその化合物名を記せ。

問3 下線部①に関して、化合物Aにある2つの官能基のうちどちらの酸性が強いのか。官能基名で答えよ。

問4 下線部②に関して、分子内で形成される エ 結合を点線で表した化合物Aの構造式を示せ。

問5 下線部③に関して、化合物Aが他の2つの異性体よりも融点が低い理由を45字以内で述べよ。

問 6 下線部④の反応の操作は、実際には次のように行う。文中の **カ** および **キ** にあてはまる数値または語句を記せ。

A (1.0 g) を試験管にとり、無水酢酸 (2.0 ml) を入れて溶かし、それに濃硫酸 2～3 滴を加えてよく振り、試験管を 60℃ の水に浸す。10 分間加熱後、流水で試験管を冷やし、内容物を水 20 ml によくかき混ぜながらゆっくりと注ぐ。白色結晶が析出するのでこれをよくほぐしてろ過し、ろ紙上で数回冷水を用いて洗う。このとき、用いた A がすべて C になったとすると、**カ** g (有効数字 2 桁) の C が得られる。この結晶に対して有機溶媒を用いて **キ** という精製操作を行うと、より純度の高い C の結晶が得られる。

問 7 下線部⑤の反応の操作は、実際には次のように行う。文中の **ク** および **ケ** にあてはまる語句を記せ。

A (1.0 g) を試験管にとり、メタノール (3.0 ml) を入れて溶かし、それに濃硫酸 2～3 滴を加えてよく振り、試験管を 60℃ の水に浸す。10 分間加熱後、流水で試験管を冷やす。このエステル化反応は **ク** 反応であるので、得られた溶液中には少量の原料 A が残っている。そこで、反応後の溶液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 50 ml によくかき混ぜながらゆっくりと注ぎ、この混合物からエーテルを用いて **ケ** という操作を行って D を分離する。

〔4〕 高分子化合物に関する以下の二つの文章を読み、問1～問5に答えよ。

- (1) ゴムは日常生活に欠かせない代表的な高分子化合物である。天然ゴムはイソプレンが **ア** 重合したものであり、分子中に炭素—炭素二重結合をもつ。生ゴム中に数%のAを添加して加熱するとポリマー分子どうしが **イ** 構造を形成し、生ゴムの弾性が向上する。この操作を **ウ** という。
- (2) 高分子化合物は人工的にも合成することができる。種類の異なるモノマーを組み合わせることにより、さまざまな性質をもつポリマーが合成されている。ここでは二種類のビニルモノマーBとCの共重合を考える。Bの分子式は C_8H_8 であり、Cの分子式は C_3H_3N である。BとCの共重合体^①を合成したところ、この共重合体の窒素含量の平均は重量比で3.00%であり、平均分子量は46900であった。なお、モノマーBは芳香族化合物である。Bから得られるポリマーは代表的な熱可塑性樹脂であり、さまざまな形の容器やがん具^②などに加工される。また、モノマーCから得られるポリマーは毛織物の風合いをもつ合成繊維となる。

問1 空欄 **ア** , **イ** , **ウ** にあてはまる語句を記せ。

問2 文章中のA～Cにあてはまる物質名を記せ。また、BとCについては、構造式も示せ。

問3 天然ゴムおよびグッタペルカ(グタペルカ)の構造式を、幾何異性の違いがわかるように示せ。

問4 下線部①の共重合体は、一分子あたりモノマーBとモノマーCが平均してそれぞれ何分子ずつ共重合してできたものか。有効数字3桁で記せ。また、計算過程も示せ。

問5 下線部②に関して、熱可塑性樹脂の特徴的な性質を40字以内で述べよ。