

# 化 学

必要があれば、原子量および定数は次の値を使うこと。

H 1.00, C 12.0, O 16.0, I 127

気体定数  $R = 0.0820 \text{ atm}\cdot\text{l}/(\text{K}\cdot\text{mol})$

**1** 次の各問いに答えよ。

問1 乾燥した酸素中で放電すると発生する気体について次の問いに答えよ。

- (1) 発生する気体名とその際の反応を化学反応式で書け。
- (2) この気体をヨウ化カリウム水溶液に通じると生成した物質がデンプンを青変させた。この気体とヨウ化カリウム水溶液との反応を化学反応式で書け。
- (3) 地球上にこの気体が大量に存在する場所があるが、そのことは地球上の生物にとって重要な意味がある。その気体が存在する場所と果たしている役割を書け。

問2 さらし粉に塩酸を加えると発生する気体について次の問いに答えよ。

- (1) 発生する気体名およびその色と臭いを書け。
- (2) この気体を水と反応させた時の変化を化学反応式で書け。またその水に万能 pH 試験紙を浸すと何色に変化するかを書け。

問3 塩化アンモニウムと水酸化カルシウムの粉末を混ぜると発生する気体について次の問いに答えよ。気体の答えは化学式でも日本語でも可である。

- (1) 二種類の粉末を混ぜて加熱すると強い刺激臭の気体が発生し、湿らせた赤いリトマス試験紙を青変させた。この気体は何かを書け。
- (2) (a) この気体を集めるときは上方置換と下方置換のどちらを用いるか、その理由と共に書け。

- (b) 試験管にこの気体を集めた後、この試験管を水中に逆さまに立ててしばらく様子を見た。どのようなことが起こるかを記し、その現象がこの気体のどういう性質に基づくかを書け。

問4 アルカリ金属とハロゲンの反応性について次の問いに答えよ。

- (1) ナトリウムおよびフッ素は水と反応する。それぞれの反応の化学反応式を書け。
- (2) ナトリウムは陽イオンに、フッ素は陰イオンになりやすい。この違いをそれぞれの原子の電子配置を図示して説明せよ。

問5 両性水酸化物の反応性について次の問いに答えよ。

- (1) 水酸化アルミニウムに塩酸または水酸化ナトリウム水溶液を加えたところ、いずれにも溶解した。この時のそれぞれの反応の化学反応式を書け。
- (2) 水酸化アルミニウムと水酸化亜鉛からなる白色のゲル状混合物から水酸化亜鉛のみを溶解させたい。望ましい方法を書き、水酸化亜鉛が溶解する現象について化学反応式を用いて説明せよ。

問6 金属イオンの反応について次の問いに答えよ。

- (1) 石灰水に二酸化炭素を通じると沈殿が生じた。さらに二酸化炭素を通じると沈殿が溶解した。生じた変化を化学反応式で書け。
- (2) ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ )を含む水溶液に、塩酸を加えたところ沈殿Aが生じた。沈殿Aをろ別したのち、硫化水素を吹き込むと沈殿Bが生じた。沈殿Aおよび沈殿Bの化学式と色を書け。

2

水にわずかに溶けて弱酸性を示す、炭素、水素および酸素からなる無色の芳香族化合物 A (融点  $159^{\circ}\text{C}$ ) がある。次の実験をもとに下の各問いに答えよ。なお、構造式は簡略化した記号で書いてよい。

実験 1 A 0.1 mol を完全燃焼させたところ、酸素 0.7 mol を消費し、二酸化炭素 0.7 mol と水 0.3 mol を生成した。

実験 2 A をメタノールに溶かし、少量の濃硫酸と沸騰石を加えて穏やかに約 10 分間加熱した。冷却後水にそそぎ、炭酸水素ナトリウムの飽和水溶液を泡が出なくなるまで加えると、芳香のある無色の油状物 B (融点  $-8^{\circ}\text{C}$ ) が分離した。

実験 3 B を乾燥ベンゼンに溶かした溶液に、単体のナトリウムの小片を入れたところ、気体を発生し、ナトリウム片は消失した。

実験 4 A と無水酢酸の混合物に少量の濃硫酸を加えて約 10 分間温めた。冷却後水を加え、析出した結晶をろ過して集め、数回冷水で洗ってから乾燥すると、融点  $135^{\circ}\text{C}$  の白色結晶 C が得られた。

実験 5 C に希水酸化ナトリウム水溶液と沸騰石を加えて穏やかに約 10 分間加熱した後、冷却し、希塩酸を加えて中和すると、A が白色の結晶として析出した。

問 1 A の分子式を算出せよ。

問 2 A には官能基が 2 種類あることがわかる。それらの官能基の名称を書け。

問 3 A の構造として考えられる異性体の構造式をすべて書け。

問 4 A は、ナトリウムフェノキシドと二酸化炭素を、高温高压で反応させて得られたナトリウム塩に、希硫酸を作用させて合成される。また、B は消炎作用があり、外用塗布剤として、C は解熱・鎮痛剤として用いられている。化合物 A, B, C の名称を書け。

問 5 A を B に、A を C に、C を A に変える反応はそれぞれ一般に何と呼ばれているか。反応の名称を書け。また、それぞれの反応を化学反応式で示せ。

問6 AとCはどちらも無色または白色の結晶である。化学反応を用いてAとCを簡単に区別する方法を簡潔に書け。

問7 実験2で、

- (1) 濃硫酸はどんな役割をしているか。簡潔に書け。
- (2) 炭酸水素ナトリウムの役割を簡潔に書け。
- (3) 誤って、炭酸水素ナトリウム飽和水溶液の代わりに希水酸化ナトリウム水溶液を加えたとしたら、どんな変化が観察されると思うか。簡潔に書け。

問8 実験3で発生した気体は何か。名称を書け。

問9 実験4でA 13.8 gからC 14.4 gができた。Cの収率は何%か。有効数字3桁で答えよ。

問10 Aと同じ官能基をもち、筋肉疲労時に蓄積することが知られている、分子式 $C_3H_6O_3$ で表される化合物には、一对の異性体がある。

- (1) この化合物は何か。名称を書け。
- (2) これらの異性体を一般に何というか。名称を書け。
- (3) 一对の異性体の構造式を、違いがわかるように書け。

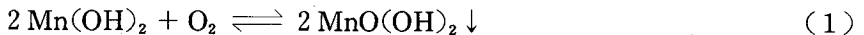
**3**

次の文を読み、下の各問いに答えよ。

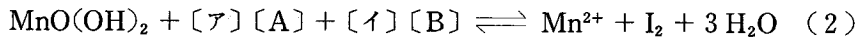
河川水などに含まれる酸素（溶存酸素）の濃度は、河川などの水質汚濁状況を表す重要な指標のひとつである。汚れた河川は溶存酸素濃度が低く、2～3 mg/l 以下の濃度では、魚類は生息できないとされている。

溶存酸素を直接測定することは難しいので、以下のような化学反応を組み合わせ、測定されている。

- 1 まず、溶存酸素をアルカリ性でマンガン化合物の沈殿として固定する。



- 2 次に、生成した  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  と [A] を酸性で反応させて  $\text{I}_2$  を遊離させる。



- 3 最後に、生成した  $\text{I}_2$  の量を求めると、間接的に溶存酸素の量が求まる。

問1 反応式(1)と(2)についての次の問いに答えよ。

- (1) 反応式(1)におけるマンガンと酸素の酸化数を書け。
- (2) 反応式(2)の [A] と [B] に適当な化学式を、[ア] と [イ] にはその係数を入れよ。係数が1の場合には解答欄に斜線を入れよ。
- (3) このように酸化数が変化する反応をなんと呼ぶか。反応の名称を書け。また、酸化数が変化する理由を書け。

問2 いくつかの試料水を、反応式(1)、(2)に従って処理した。このとき最終的な溶液の色調は、試料によって異なり、ほとんど無色であったり薄い黄色であったりした。このような色調の違いがなぜ起こるか。その理由を簡潔に書け。

問3 100 ml の河川水試料を用いたとき、反応式(1)、(2)に従って、最終的に、12.2 mg の  $\text{I}_2$  が生成した。河川水試料 1 l に含まれる酸素は何 mg か。有効数字2桁で答えよ。計算過程も書け。

問4 20℃, 1 atmでの溶存酸素濃度の最大値(空気が飽和している水の溶存酸素濃度)は1 lあたり何 mgか。有効数字2桁で答えよ。ただし, 純粋の酸素が20℃, 1 atmで水1 mlに溶解する体積は, 標準状態に換算して0.031 mlであり, 空気中で酸素が占める体積の割合を20%とする。酸素を理想気体として扱い, 計算過程も書け。

問5 二酸化炭素の水への溶解度は0.88であり, 酸素と比べてかなり高い。この理由を書け。

4

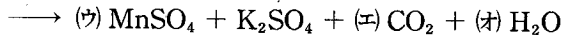
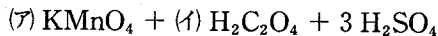
次の各問いに答えよ。

問1 次の文章を読んで、下の問いに答えよ。

過酸化水素の水溶液（A液）は過マンガン酸カリウムの水溶液（B液）のような強い酸化剤との反応に対しては還元剤としてはたらくことが知られている。この反応を利用してA液中の過酸化水素の濃度をB液で滴定することによって決めたい。まず、滴定に用いるB液中の過マンガン酸カリウムの正確な濃度を求める必要があるので、次の操作を行った。0.0250 mol/lのシュウ酸水溶液 20.0 ml を三角フラスコにとり、さらに希硫酸を加えて酸性にした水溶液を 70°C 程度に加熱後攪拌しながらB液を滴下したところ、ちょうど 10.0 ml 加えたとき淡い赤紫色が消えなくなった。

次に、A液 5.00 ml を三角フラスコにとり、上記と同様な操作によってB液を滴下したところ、ちょうど 19.5 ml 加えたとき淡い赤紫色になった。

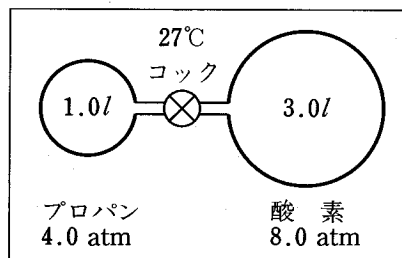
- (1) B液とシュウ酸水溶液との反応を示す下記の化学反応式を完成させるために、(ア)～(オ)に各化合物の量的関係を示す数字を記入せよ。



- (2) (1)の化学反応式に基づいてB液中の過マンガン酸カリウムの濃度 (mol/l) を求めよ。計算過程も示し、有効数字3桁で答えよ。
- (3) (1)の化学反応式を参考にしてA液とB液との反応を示す化学反応式を書け。
- (4) (3)の化学反応式に基づいてA液中の過酸化水素の濃度 (mol/l) を求めよ。計算過程も示し、有効数字3桁で答えよ。

問2 右の図に示すようなコックでしきられて連結している2個の耐圧容器がある。

一方の容器の体積は1.0 lでプロパンが4.0 atm, もう一方の容器の体積は3.0 lで酸素が8.0 atm つめられて27°Cの室温に保たれている。



次の問いに答えよ。なお、計算に際しては、気体は全て理想気体として扱い、計算過程も書け。

- (1) 中央のコックを開いて両気体を混合させたとき、それぞれの気体の分圧は何 atm になるか。有効数字2桁で答えよ。ただし、混合しても化学反応は起こらず、温度も変わらないものとする。
- (2) この混合気体に点火して完全に燃焼させたとき、プロパンと酸素のうちどちらの気体が残っているか。また、その残存気体の物質量は何 mol か。有効数字2桁で答えよ。
- (3) 燃焼後、反応容器の温度を127°Cに上げて容器内の物質を全て気体状態にしたとき、容器内の圧力は何 atm になるか。有効数字2桁で答えよ。
- (4) 1 molのプロパン(気体)が25°C, 1 atmのもとで完全燃焼したときに発生する熱量は何 kJ となるか。有効数字3桁で答えよ。ただし、容器内に水蒸気は存在しないものとする。また、プロパン(気体)、二酸化炭素(気体)、水(液体)の生成熱は25°C, 1 atmのもとで各々104 kJ/mol, 394 kJ/mol, 286 kJ/molとする。
- (5) (2)の場合に発生する熱量は何 kJ となるか。有効数字2桁で答えよ。ただし、容器内に水蒸気は存在せず、(4)で与えられた生成熱の値が適応されるものとする。

## 5

次の各問いに答えよ。

問1 グルコースおよびその多糖に関して次の問いに答えよ。

- (1)  $\beta$ -グルコースの構造を図示せよ。
- (2)  $\alpha$ -1,4 結合したグルコースの二糖の名称を書け。
- (3) グルコースの分子量を 180 として  $\alpha$ -1,4 結合した三糖の分子量を求めよ。
- (4) 動物の肝臓に多く含まれるグルコース多糖の名称を書け。
- (5) デンプンを構成する  $\alpha$ -1,4 結合を主とした直線状のグルコース多糖の名称を書け。
- (6) デンプンを加水分解する酵素およびデンプンが同酵素によって分解されて生じる多糖の名称を書け。
- (7) グルコースが銀鏡反応陽性を示す理由を簡単に述べよ。

問2 次の文を読みアミノ酸およびタンパク質に関する問いに答えよ。

アミノ酸は酸性のカルボキシル基と塩基性のアミノ基を有する低分子化合物で、タンパク質の構成その他において重要な生体成分である。グリシンを除いて、アミノ酸にはD-およびL-型の<sup>A</sup>光学異性体があるが、天然に存在する主要なアミノ酸( $\alpha$ -アミノ酸)はほとんどがL-型である。また、アミノ酸は中性付近の水溶液中ではプロトンが解離、付加した<sup>B</sup>双性イオンとして存在する。アミノ酸の縮合によりペプチドを生じるが、<sup>C</sup>タンパク質は分子量約1万以上のポリペプチドを言う。<sup>D</sup>タンパク質溶液に濃硝酸を加えると黄色沈殿を生じる。さらに、濃アンモニア水を加えてアルカリ性になると橙黄色を呈する。

- (1) 下線部Aに関して。炭素に結合する4つの官能基がすべて異なる場合、光学異性が生じる。このような炭素原子の名称を書け。
- (2) 下線部Bに関して。双性イオンの構造を示せ(アミノ酸残基をRとする)。

(3) 下線部Cに関連して。

(a) ウシ血清アルブミン 13.4 mg を緩衝液 (pH 7.4) に溶解し、容積を 1.00 ml とした。そのモル濃度 (mM) を計算によって求めよ。ただし、ウシ血清アルブミンの分子量を 67,000 とし、有効数字 3 桁で答えよ。

(b) ペプチド結合したアミノ酸の平均分子量を 110 として、ウシ血清アルブミン 1.00 モルに含まれるアミノ酸は何モルか、推定せよ。有効数字 3 桁で答えよ。

(4) 下線部Dに関して。

(a) この反応名を書け。

(b) 濃硝酸によってタンパク質のチロシン残基やアラニン残基が受ける修飾反応名を書け。

問3 合成高分子に関して次の問いに答えよ。

(1) 合成高分子にはペプチド結合と類似の結合を有するものがある。その高分子の原料となる単量体またはその組み合わせは次のどれか。番号で答えよ。

1. エチレングリコールとテレフタル酸
2. 酢酸ビニル
3. アジピン酸とヘキサメチレンジアミン
4. 1,3-ブタジエンとスチレン

(2) 合成高分子の応用のひとつとしてイオン交換樹脂(膜)がある。

(a) 陽イオン交換基および陰イオン交換基として用いられる官能基はそれぞれ次のどれか。番号で答えよ。

1. スルホ基
2. ビニル基
3. 水酸基
4. フェニル基
5.  $R_3N^+CH_2^-$  (R はアルキル基)

(b) イオン交換膜は海水の淡水化にどの様に利用されるか、簡潔に説明せよ。

(3) 次の高分子とその原料(単量体)の構造を示せ。

- (a) ポリエチレン
- (b) ブタジエンゴム