

化学 I B ・ 化学 II (化学)

以下の問題を解くのに必要があれば、下記の値を用いよ。

原子量 H = 1, C = 12, N = 14, O = 16, Al = 27, S = 32, Cl = 35.5,

K = 39, Ca = 40, Cu = 63.5, Ag = 108

気体定数 R = 0.082 atm·l/(mol·K) 0°C = 273 K

水のイオン積 (25°C) 1×10^{-14} (mol/l)²

1

I 次の文章を読み、下の問いに答えよ。

身の回りの様々な物質が、わずかに約 100種類原子から構成されていることは驚くべきことである。これらの原子は、質量がほぼ同じで正の電荷をもつ陽子と中性の中性子、および負の電荷をもつ電子から成っているが、構成粒子の数の違いにより多様な特性を示す。なかでも電子は非常に軽くて(陽子の質量の約 1/1840)動きやすく、原子や分子の性質を決める大きな要素となっている。

化学結合はイオン結合、共有結合、配位結合、金属結合などに分類されるが、これらは電子が関与する形態により説明される。

原子から 1 個の電子を取り去るのに必要な第一イオン化エネルギーの値は、希ガス原子では大きく、アルカリ金属原子では小さい。原子が電子 1 個を得て陰イオンになるときに放出されるエネルギーである電子親和力は、ハロゲン原子で大きい。

水溶液中で金属が陽イオンになろうとする性質の強さを示すイオン化傾向は、水溶液中での多くの現象を説明するのに便利な概念である。また、金属以外でも、水溶液中ではイオンに電離するものが多く、電離する割合がその濃度に依存する弱酸・弱塩基や、濃度によらずほぼ完全に電離している強酸・強塩基などがある。

化学反応においても電子が重要な役割を果たしている。原子が電子を失う変化を酸化といい、逆に原子が電子を得る変化を還元という。

分子と分子の間にはたらく分子間力は、液体や固体の性質を決めるうえで重

要な役割を果たしているが、分子内での電子配置の偏りや、電子が運動していることで説明される。

問1 下線部(a)に関連して、共有結合と金属結合の違いを60字以内で説明せよ。

問2 下線部(b)の理由を40字以内で説明せよ。

問3 硫酸銅(II) CuSO_4 の水溶液に亜鉛板を入れた場合と、硫酸亜鉛 ZnSO_4 水溶液に銅板を入れた場合の違いを80字以内で説明せよ。

問4 25°C での 0.1 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液の pH を求めよ。

問5 酸化銅(II)と炭素を赤熱した場合に生じる化学変化で、銅についての電子の授受を式で示せ。

問6 以下の物質を、電解質と非電解質に分類し、数字で答えよ。

- (1) ブドウ糖 (2) 塩化アンモニウム (3) メタノール
(4) 塩化水素 (5) アセトン

II 純粋な酢酸の比重は1.049である。下記の実験器具のうち必要なものを使い、 0.50 mol/l の酢酸水溶液 500 ml を調製する方法を具体的に書け。なお、実験器具の容量等は、一般的なものであれば自由に使ってよい。

[実験器具]

ビーカー、ビュレット、ホールピペット、駒込ピペット、メスフラスコ、メスシリンダー、ガラス棒、ロート

2 次の文章を読み、下の問いに答えよ。

自然界に存在する物質はきわめて多岐にわたるが、これらの物質を構成する諸元素を特定し、その割合を測定することは、地球環境を監視していく上でも非常に重要である。この特定に際しては、元素間でのわずかに異なる化学的性質を利用する。溶液中の諸元素を特定することを目的として、 K^+ 、 Ag^+ 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} のうち、いずれか1種類を含む希硝酸水溶液 A～E について、1～4の実験を行った。

実験1 アンモニア水を過剰に加えると、Aのみが白色の沈殿を生じた。

実験2 塩化アンモニウム水溶液を加えると、Eのみが白色の沈殿を生じた。

実験3 炭酸アンモニウム水溶液を加えると、AとBが白色の沈殿を生じた。

実験4 硫化水素を通じると、CとEが黒色の沈殿を生じた。

問1 実験1において生じた白色沈殿に水酸化ナトリウム水溶液を加えたところ、沈殿は溶解した。このときの変化を化学反応式で示せ。

問2 実験2において生じた白色沈殿にアンモニア水を加えたところ、沈殿は溶解した。このときの変化を化学反応式で示せ。

問3 実験3のBの溶液から生じた沈殿を加熱して得られる生成物は、脱水剤・乾燥剤などに用いられる。この加熱による変化を化学反応式で示せ。また、この生成物の名前を答えよ。

問4 問3で得られた生成物に水を加えたことにより生ずる水酸化物40gと、塩化アンモニウム20gとの混合物を加熱したところ、無色で刺激臭のある気体が発生した。この気体は、 $27^{\circ}C$ 、 1 atm で何lになるか。答えは、小数点以下第二位を四捨五入せよ。

問5 溶液Cの金属硫酸塩五水和物の結晶10gをとって水100gに溶解した。この金属硫酸塩の20℃における溶解度は、水100gに対し20gであるとして次の問いに答えよ。


(a) この溶液の比重を1.06とすると、何mol/lの溶液であるか。答えは、小数点以下第三位を四捨五入せよ。

(b) この溶液を20℃で飽和溶液とするのに、さらに何gの結晶を必要とするか。答えは、小数点以下第一位を四捨五入せよ。

問6 ある種の元素を炎の中に入れると、その元素特有の美しい色を発するため、溶液中に存在する元素を特定する際に有用な方法となる。溶液BとDについては、炎の中でどのような色を発するか。以下に示す色の中から答えよ。

赤紫, 赤, 橙赤, 黄, 黄緑, 青

問7 実験1～4で得られた沈殿のそれぞれ1.0gの中に含まれる金属の質量が最も大きいものを選び、その質量を小数点以下第三位を四捨五入して示せ。ただし、沈殿は水を含まないものとする。

3 次の文章を読み、下の問いに答えよ。なお、ベンゼン環の構造式は  で表せ。

分子式 $C_9H_{10}O_2$ で示される一置換のベンゼンを含むエステル A, B, C がある。これらの構造を明らかにするため、それぞれ水酸化ナトリウム水溶液で完全に加水分解し、その後反応溶液を酸性にした。化合物 A からは D と E が、化合物 B からは D と F が生成した。化合物 C からは G と H が生成したが、G は加水分解後の溶液を酸性にした際に結晶として析出した。

それぞれの化合物の性質を調べると、次のような結果が得られた。

- (1) 化合物 D に、炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると発泡し、また、^(a)アンモニア性硝酸銀水溶液を加えると銀が析出した。^(b)
- (2) 化合物 E と F をそれぞれ脱水すると、同じ化合物 I が得られた。化合物 I は臭素水の赤褐色を脱色した。^(c)
- (3) 化合物 F は、光学異性体が存在する化合物であった。
- (4) 化合物 G は、医薬品の原料や食品の防腐剤として使われる化合物であり、トルエンを酸化して得られる化合物と同じであった。

問 1 下線部(a)および下線部(b)の反応は、それぞれどのような有機化合物で特徴的に見られる反応か。それぞれ反応する有機化合物の一般名を書け。

問 2 化合物 E に金属ナトリウムを加え、少し温めると、ある気体が発生した。このときの化学反応式を示せ。

問 3 化合物 F の構造式を書き、不斉炭素原子を○で囲め。

問 4 化合物 H に希硫酸中で二クロム酸カリウムを作用させると、まず化合物 J が生成し、さらに反応が進むと化合物 K が得られる。化合物 J および K の構造式を書け。

問5 化合物 A, B, C の構造式を書け。

問6 化合物 I はある合成樹脂の原料となる。その合成樹脂の名前および構造式を書け。

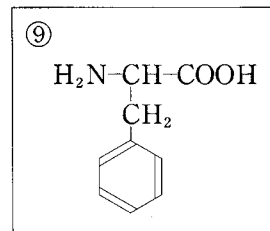
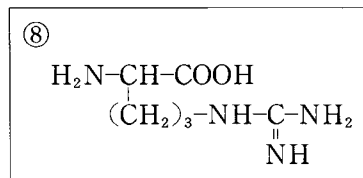
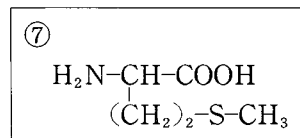
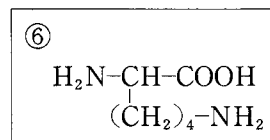
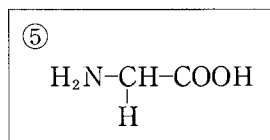
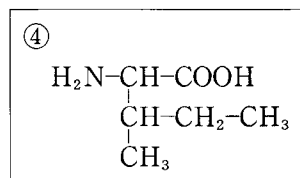
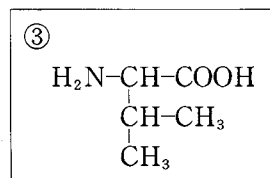
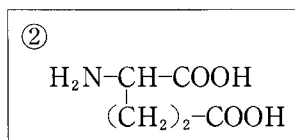
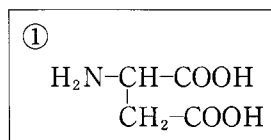
問7 下線部(c)の反応により化合物 L が生成する。一方、ベンゼンは、化合物 I と異なり臭素と容易に反応しないが、鉄粉を加えると反応が起こり、ベンゼンからの生成物として化合物 M が得られる。化合物 L および M の構造式を書け。また、反応の違いについて 40 字以内で説明せよ。

問8 化合物 A~C と同じ分子式で示される一置換芳香族エステルで、A~C 以外の可能な構造式をすべて書け。

4 次の文章 I を読み、問 1～問 6 に答えよ。また、文章 II を読み、問 7～問 9 に答えよ。

I

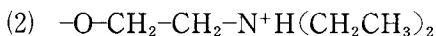
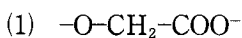
次の 9 種類のアミノ酸から 3 種のトリペプチド A, B, C を合成した。なおペプチド合成にあたり、いずれのアミノ酸も 1 度だけ使用している。



A, B, C の構成アミノ酸を同定するために、それぞれの水溶液に濃硝酸を^(a)加え加熱したところ、B の溶液のみ黄色に変化した。また、それぞれの水溶液^(b)に水酸化ナトリウムを加えて加熱した後、酢酸鉛(II)水溶液を加えると A の水溶液のみに黒色沈殿を生じた。さらに、C の加水分解生成物には不斉炭素原^(c)子を持たないアミノ酸が含まれていた。A, B, C の等電点は大きく異なり、A が最も酸性側にあり、C が最も塩基性側にあった。B のペプチドにはアミノ基、カルボキシル基がそれぞれ 1 つしか含まれていなかった。

3 種のペプチド A, B, C の混合物が、pH 7.6 の塩化ナトリウムを含む緩衝液に溶けている。この混合物を分離するために、下記(1)の官能基を持つイオン交換樹脂を詰めたカラムに通したところ、ア のみが吸着した。次に、下記(2)の官能基を持つイオン交換樹脂を詰めたカラムに、残り 2 種のペプチド

溶液を通したところ、， がともに吸着した。その後、塩化ナトリウム濃度を徐々に上げた緩衝液をカラムに流したところ、 がまず溶出され、ついで が溶出された。



問1 下線部(a)の反応に関わるアミノ酸はどれか。番号で答えよ。

問2 下線部(b)の反応に関わるアミノ酸はどれか。番号で答えよ。

問3 下線部(c)のアミノ酸はどれか。番号で答えよ。

問4 ペプチド A, B, C を構成するアミノ酸をそれぞれ番号で答えよ。

問5 ペプチド A, B, C のうち最も疎水性（極性が小さく水和しにくい性質）の強いものはどれか。

問6 ，， はそれぞれペプチド A, B, C のうち、どれに相当するか。

II

フルクトースは と呼ばれ、グルコースの である。フルクトースは α -グルコースと脱水縮合して二糖類の となる。これは日常生活では砂糖としてなじみの深い物質である。グルコースやフルクトースのような単糖類は と呼ばれる酵素群により分解され、アルコール発酵が行われる。

フルクトースは結晶中では 員環の環状構造をとり、水溶液中ではそれ以外にケトン型の鎖状構造や 員環の環状構造と平衡状態になっている。ケトン基は一般に還元性を示さないが、フルクトース水溶液はグルコースと同じく還元性を示すことが知られている。

問7 ～ に適当な語句又は数字を入れよ。

問8 下線部(d)に示した単糖類のアルコール発酵の化学反応式を示せ。

問9 下線部(e)に関連して、フルクトースの還元性に関与する部分構造を下記の(1)～(4)から選べ。

