

N 4 化 学

この冊子は、化学の問題で 1 ページより 17 ページまであります。

〔注 意〕

- (1) 試験開始の指示があるまで、この冊子を開いてはいけません。
- (2) 監督者から受験番号等記入の指示があったら、解答用マークシートに受験番号及び氏名を記入し、さらに受験番号・志望学科をマークしてください。
- (3) 解答は所定の解答用マークシートにマークしたものが採点されます。
- (4) 解答用マークシートについて
 - ① 解答用マークシートは絶対に折り曲げてはいけません。
 - ② マークには黒鉛筆(HBまたはB)を使用してください。指定の黒鉛筆以外でマークした場合、採点できないことがあります。
 - ③ 誤ってマークした場合は消しゴムで丁寧に消し、消しくずを完全に取り除いたうえ、新たにマークしてください。
 - ④ 解答欄のマークは横 1 行について 1 箇所に限ります。2 箇所以上マークすると採点されません。あいまいなマークは無効となるので、はっきりマークしてください。
- (5) 試験開始の指示があったら、初めに問題冊子のページ数を確認してください。ページの落丁・乱丁、印刷不鮮明等に気づいた場合は、手を挙げて監督者に知らせてください。
- (6) 問題冊子は、試験終了後、持ち帰ってください。

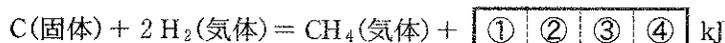
原子量を必要とするときは、次の値を用いなさい。

H 1.0, C 12, N 14, O 16, Na 23, S 32, Cl 35.5, K 39, Mn 55,
Cu 63.5, Br 80, I 127

1 反応熱と熱化学方程式に関する次の(1)~(4)の設問に答えなさい。 (40点)

(1)~(4)の文章の空欄 **(ア)** ~ **(ツ)** に最も適当な語句、記号または最も近い数値を指定された解答群から選び、その番号を解答用マークシートの指定された欄にマークしなさい。なお、同じ記号の箇所には同じ語句等があてはまるとし、同じ番号は何度使ってもよい。また、①~⑯には最も適当な数字を解答用マークシートの指定された欄にマークしなさい。但し、小数点以下は四捨五入し、不要な桁がある場合は、不要な桁に0をマークしなさい。

(1) ものが燃えると熱を放出する。1 mol のメタン、黒鉛および水素を完全燃焼させると、それぞれ 892 kJ、394 kJ および 286 kJ の熱を発生し、このような反応を **(ア)** 反応と言う。この時発生する反応熱を **(イ)** 熱という。また、ある化合物 1 mol がその成分元素の **(ウ)** から生成する時の反応熱を生成熱という。**(エ)** の生成熱は、熱化学方程式で表わすと、次のようになる。



一方、赤熱した黒鉛に水蒸気を触れさせると、**(オ)** と **(カ)** が発生するが、この反応では 1 mol の黒鉛が反応すると 131 kJ の熱が **(キ)** される。このように熱を(キ)する反応を **(ク)** 反応という。

なお、反応熱は反応の経路によらず、反応の始めと終わりの状態で決まり、これを **(ケ)** の法則という。

解答群 I 【(ア)~(ウ)の解答群】

0 発熱 1 吸熱 2 発生 3 吸収 4 生成
5 反応 6 燃焼 7 複合体 8 同素体 9 単体

右のページは白紙です。

解答群Ⅱ 【(エ)～(カ)の解答群】

- | | | | |
|---------|-------|-------|---------|
| 0 メタン | 1 エタン | 2 ブタン | 3 水素 |
| 4 炭素 | 5 窒素 | 6 酸素 | 7 一酸化炭素 |
| 8 二酸化炭素 | 9 水 | | |

解答群Ⅲ 【(キ)～(ケ)の解答群】

- | | | | |
|------|--------|------|---------|
| 0 発熱 | 1 吸熱 | 2 発生 | 3 吸収 |
| 4 生成 | 5 ドルトン | 6 ヘス | 7 ラボアジェ |

(2) 上記の条件に加え、炭素の昇華エネルギーが 718 kJ/mol 、また H-H 結合および C-C 結合の結合エネルギーが 436 kJ/mol および 331 kJ/mol である。このとき、C-H 結合の結合エネルギーは kJ/mol となる。仮に、C-H 結合の結合エネルギーは化合物によらず、一定であるとする、エタンの結合エネルギーの総和は kJ/mol となり、このエタンの生成熱は kJ/mol となる。

(3) 酸と塩基の反応で 1 mol の を生成するとき生じる反応熱を 熱という。一般に、強酸、強塩基の希薄溶液の混合によって生じる ΔH は、酸や塩基の に関わらず一定で 56.5 kJ/mol である。

一方、溶質 1 mol を多量の溶媒に溶かしたときに発生、または吸収する熱量を 熱という。硝酸カリウムを水に溶かすと、水温が するのは、このためである。なお、 ΔH は溶かした際の水温上昇(または下降)を厳密に測定することで得られるが、そのときの水溶液の比熱は、 $4.2 \text{ J/(g}\cdot\text{C}^\circ)$ とする。

解答群Ⅳ 【(コ)～(セ)の解答群】

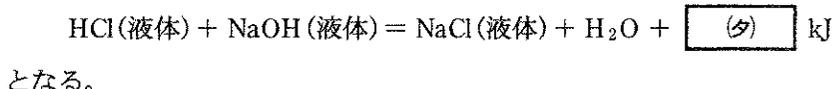
- | | | | |
|-------|-------|---------|-------|
| 00 炭素 | 01 水 | 02 NaCl | 03 中和 |
| 04 酸化 | 05 還元 | 06 分解 | 07 溶解 |
| 08 燃焼 | 09 種類 | 10 上昇 | 11 下降 |

(4) 次の実験A～実験Dを行った。なお全ての実験は断熱容器で実施し、外部からの熱の出入りはなく、水酸化ナトリウムの添加による体積の変化もないものとする。また、すべての水溶液の比熱は、 $4.2 \text{ J/(g}\cdot\text{C}^\circ)$ とする。

右のページは白紙です。

[実験A] 水酸化ナトリウム(固体)2.0 gを正確に測りとり、水(密度 1.0 g/cm³、水温 25℃)50 mLの入ったビーカーに入れ、静かに攪拌しながら溶解した。水温は直ちに上昇し始め、36℃に達したあと一定となった。実験Aにおける発熱量は kJとなる。

[実験B] 次に、この水酸化ナトリウム水溶液(密度 1.0 g/cm³)の温度が一定になった時点で、同じ温度の 2.0 mol/L の塩酸(密度 1.0 g/cm³) 30 mLと混合したところ、混合液の温度は上昇し、44.4℃で一定になった。このときの温度上昇値をもとに塩酸と水酸化ナトリウム水溶液の中和熱を熱化学方程式で表わすと、



[実験C] 一方、別の実験として、濃硫酸(18 mol/L、密度 1.8 g/cm³) 2 mLを断熱容器内の水 50 mLに静かに加えたところ、混合液の温度は 10℃上昇した。

[実験D] 最後に、実験Aで調製した溶液(水酸化ナトリウム溶液)を断熱容器に入れたまま、その溶液に実験Cで用いた濃硫酸 2 mLを静かに加えた。実験Dにおける発熱量は kJとなり、完全に反応が終了したあとの溶液は であった。

解答群 V [(シ)~(チ)の解答群]

00	0.12	01	0.24	02	0.36	03	0.46	04	0.51
05	0.58	06	1.2	07	2.4	08	3.6	09	4.6
10	5.1	11	5.8	12	12	13	24	14	36
15	46	16	51	17	58	18	120	19	240

解答群 VI [(ツ)の解答群]

0 酸性 1 中性 2 塩基性

右のページは白紙です。

2 以下の設問に答えなさい。

(40点)

ある製薬企業の研究者である理大一郎博士の研究テーマは、病気の原因であるペプチダーゼ(ペプチド加水分解酵素)を阻害する化合物を見つけ出すことである。その目的のために、分子量が199であるアミノ酸誘導体の化合物群Aを合成した。化合物群Aに含まれる化合物はすべて、図1に示すように、同じ分子量をもつL-アミノ酸誘導体であり、全ての異性体を含む化合物の混合物である。R¹はこれらのアミノ酸の側鎖を示し、炭素と水素のみからできている(鎖状、環状化合物を含む)。化合物群Aのすべての化合物は、アミノ基がアセチル(CH₃CO)基で、カルボキシル基がエチルエステルとして保護されている。理大博士は、化合物群Aに含まれているアミノ酸どうしを脱水縮合させてできるジペプチド(同じものどうしと異なるものどうしの組み合わせすべてを含む)の化合物群の中から、ペプチダーゼ阻害化合物を見つけたいと考えた。以下の文章中の空欄①～③にあてはまる数値を、解答用マークシートの指定された欄にマークしなさい。必要のない桁には、0をマークしなさい。また、空欄(ア)～(カ)にあてはまる語句を、指定された解答群から選んで解答用マークシートの指定された欄にマークしなさい。ただし、同じ番号を何度使ってもよい。

- (1) 化合物群Aのすべての化合物の分子量が199であることから、側鎖R¹には炭素が①②個、水素が③④個含まれていると考えられる。
- (2) 側鎖R¹の立体化学を考慮すると、化合物群Aは、⑤⑥個の異性体(構造異性体、シス-トランス異性体、光学異性体をすべて含めて数える)を含むと考えられる。また、側鎖に不斉炭素がないものが、⑦⑧個存在する。

右のページは白紙です。

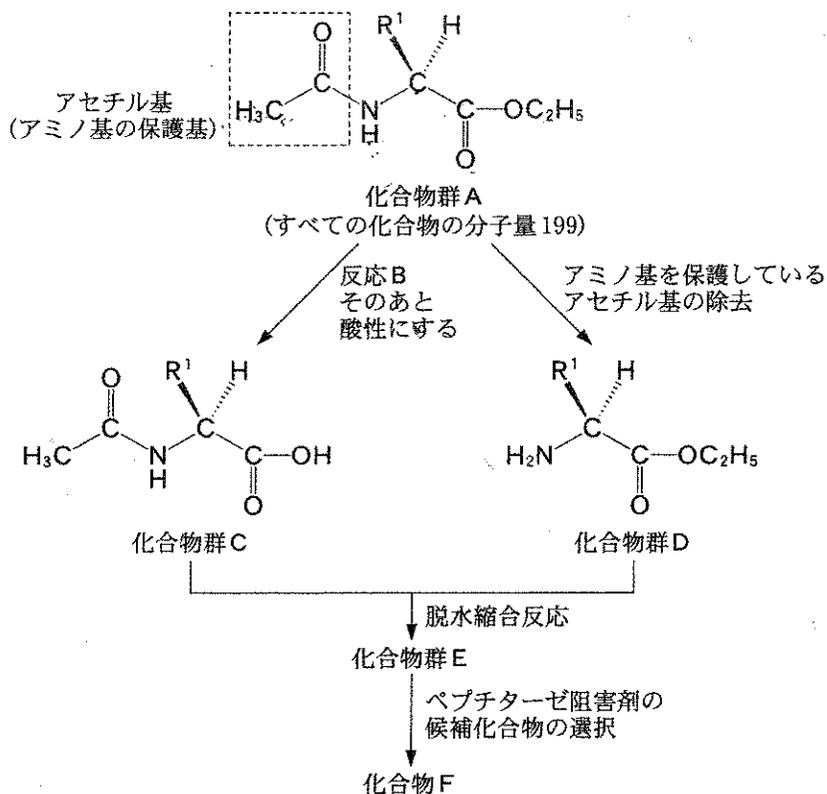


図 1

- (3) 化合物群 A に含まれるすべての化合物について、反応 B を行ってそのあと酸性にすることによって化合物群 C とした。反応 B を ア 反応という。

解答群 I 【空欄(ア)の解答群】

0 還元 1 酸化 2 けん化 3 中和 4 付加

- (4) 化合物群 C に含まれるすべての化合物と、化合物群 D に含まれる化合物どうしの脱水縮合反応を行い、化合物群 E を得ることができた。すべての組み合わせで縮合反応が 100% 進行すると仮定すると、化合物群 E は、合計 ⑨ ⑩ ⑪ の異性体(構造異性体, シス-トランス異性体, 光学異性体をすべて含める)を含むと考えられる。

右のページは白紙です。

(5) 化合物群Eの中から、目的とするペプチダーゼに対する阻害活性が強い化合物Fが1つ見つかった(図1)。この化合物の構造を決定するために、以下の実験を行った。

62 mgの化合物Fに対して、図2のように大過剰量の臭素(Br_2)を反応させたところ、反応が100%進行して、化合物Iが126 mg得られた。従って、化合物Fは 個の炭素-炭素二重結合を持っていると推定できる。

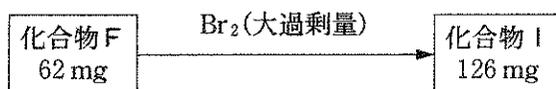


図2

(6) 次に、化合物Fがもっているアミノ酸間のペプチド結合を切断したところ、図3のように、反応が完全に進行せず、生成物である化合物Gと化合物Hの他、未反応の化合物Fが残っていることがわかった。そこで、これら3つの化合物を、図3に示す抽出操作で分離することにした。その結果、化合物Fは に、化合物Gは に、化合物Hは に含まれていた。なお、これらの分離操作の過程で、化合物F~Hはまったくこわれな

解答群II 【空欄(イ)~(エ)の解答群】

0 ジエチルエーテル層X

1 ジエチルエーテル層Y

2 ジエチルエーテル層Z

(7) また、化合物 G を酸触媒存在下で 1-プロパノールと反応させたところ、化合物 J が得られた(図 4)。その化合物 J をオゾン分解したところ、分子量 30 の化合物 K と、化合物 L が生成した。化合物 L に対してフェーリング試薬を加えたところ、全く反応がおきなかったが、ヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を反応させたところ、黄色の結晶が生じた。なお、オゾン分解とは、オゾンを用いて二重結合の開裂を行い、2 分子のケトンあるいはアルデヒドを生ずる反応である。

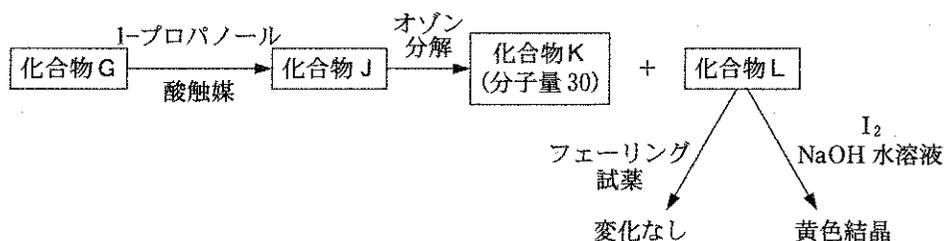
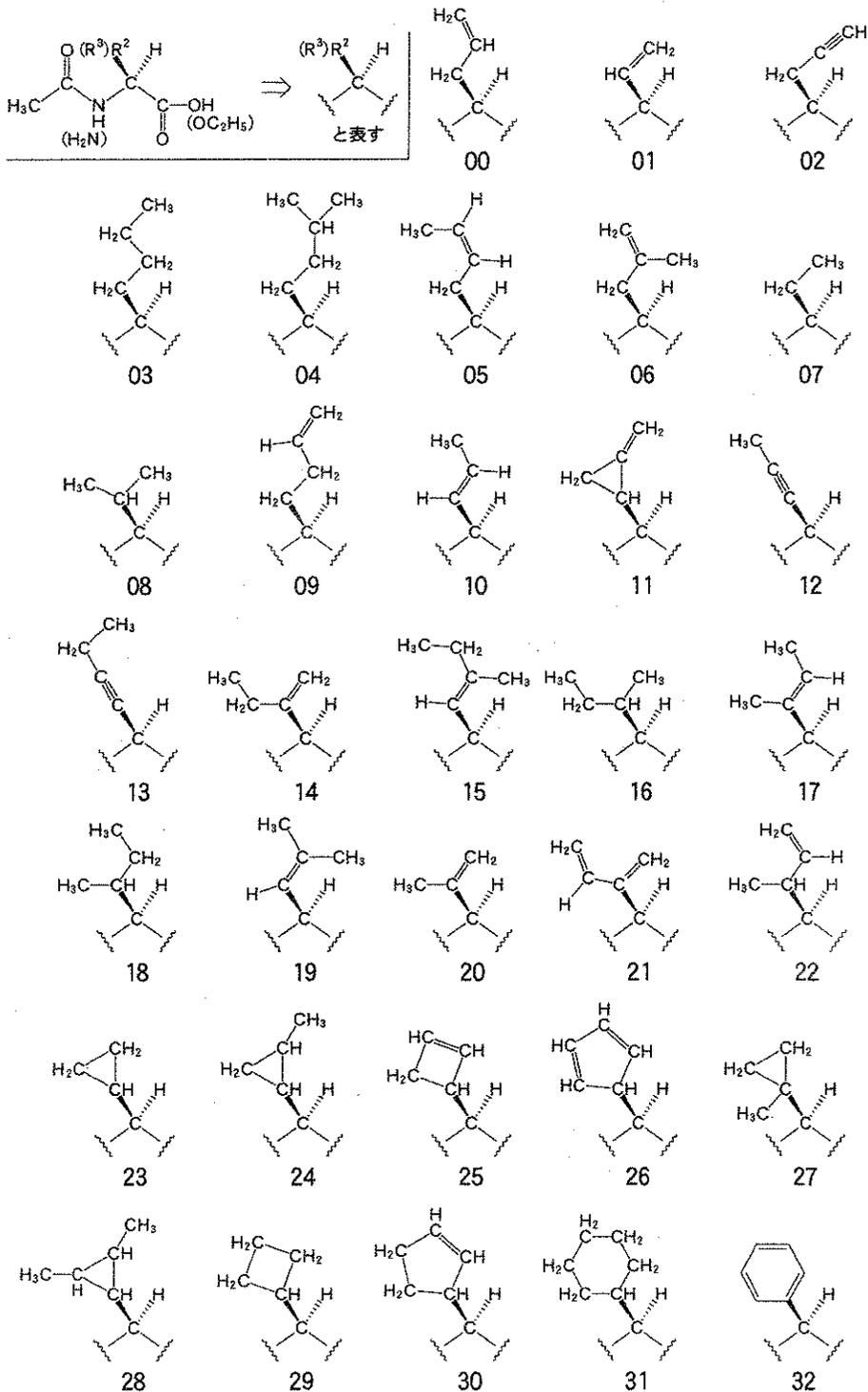


図 4

以上のことから、化合物 L の組成式は、C 14 15 H 16 17
 N 18 19 O 20 21 と考えられ、化合物 G の側鎖 R² の構造は
(オ) であると推定される。

解答群Ⅲ 【空欄(オ)～(カ)の解答群】



3 次の(1)~(3)の設問に答えなさい。

(40点)

(1) 下記の文章中の空欄 (ア) ~ (テ) に最も適当な語句又は記号を指定された解答群 I~IV から選び、その番号を解答用マークシートの指定された欄にマークしなさい。また、(1) ~ (7) には最も適当な数字を解答用マークシートの指定された欄にマークしなさい。ただし、同じ記号の箇所には同じ語が当てはまるものとし、また同じ番号を何度使ってもよい。

ハロゲン元素 F, Cl, Br, I は周期表 (1) 族に属し、原子の最外殻電子はいずれも (2) 個である。したがって、(3) 価の (ア) イオンになりやすく、また、(イ) 結合によって (4) 原子分子からなる単体をつくる。ヨウ素原子 ${}_{53}\text{I}$ は K 殻, L 殻, M 殻, N 殻, O 殻にそれぞれ 2, 8, (5), (6), (7) 個の電子をもっている。単体の性質、色などは原子番号の順に段階的に変化している。

上のハロゲン元素の単体のうちでは (ウ) が最も酸化力が強く、(エ) が最も弱い。また単体は、常温・常圧で (オ) や (カ) が気体、(キ) が液体である。(オ) は水と激しく反応して酸素とハロゲン化水素を発生する。(ク) は、昇華性のある黒紫色の結晶で水に溶けにくい。が、(ク) 原子のカリウム塩の水溶液にはよく溶けて、(ケ) 色の液体になる。(コ) は、ホタル石に濃硫酸を加え、白金または鉛の容器中で加熱することにより得られる。(コ) の水溶液は、ガラスの主成分である (サ) と反応するため、ガラス製の容器に保存することはできない。

塩素を含むオキソ酸には次亜塩素酸 (シ) , 過塩素酸 (ス) などがあり、Cl の酸化数は次亜塩素酸では (セ) , 過塩素酸では (ソ) である。

硝酸銀水溶液に希塩酸を加えると、白色沈殿を生じる。この沈殿は (タ) により分解して銀を析出するため (チ) 色となる。沈殿にアンモニア水を過剰に加えると、溶解して無色の錯イオンであるジアンミン銀(I) イオン (ツ) を生じる。この錯イオンは (テ) の構造をとっている。

解答群Ⅰ 【(ア)～(ク)の解答群】

- | | | | | |
|------|------|------|-------|-------|
| 0 陽 | 1 陰 | 2 両性 | 3 イオン | 4 配位 |
| 5 共有 | 6 塩素 | 7 臭素 | 8 フッ素 | 9 ヨウ素 |

解答群Ⅱ 【(ケ)～(サ)の解答群】

- | | | |
|------------|---------|----------|
| 0 青紫 | 1 褐 | 2 黄 |
| 3 青 | 4 塩化水素 | 5 臭化水素 |
| 6 フッ化水素 | 7 ヨウ化水素 | 8 二酸化ケイ素 |
| 9 フッ化カルシウム | 10 さらし粉 | |

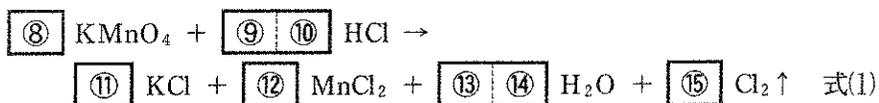
解答群Ⅲ 【(シ)～(タ)の解答群】

- | | | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------|
| 0 HClO_4 | 1 HClO_3 | 2 HClO_2 | 3 HClO |
| 4 +1 | 5 +3 | 6 +5 | 7 +7 |
| 8 熱 | 9 光 | 10 酸素 | |

解答群Ⅳ 【(チ)～(テ)の解答群】

- | | | | |
|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------|
| 0 白 | 1 銀白 | 2 黄 | 3 黒 |
| 4 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ | 5 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]^+$ | 6 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_6]^+$ | |
| 7 直線形 | 8 正方形 | 9 正四面体 | 10 正八面体 |

(2) 塩素は塩化物イオンを強い酸化剤によって酸化することによって発生させることができる。式(1)には KMnO_4 と HCl から塩素を発生させる際の反応式を示した。以下の問(a)および(b)について、空欄 ⑧ ～ ⑱ にあてはまる数字を解答用マークシートの指定された欄にマークしなさい。数値は四捨五入し、指定された桁まで記入しなさい。なお、不要な桁がある場合には、不要の桁に 0 をマークしなさい。

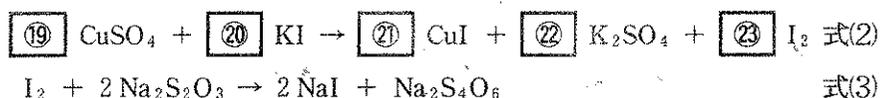


(a) 空欄 ⑧ から ⑮ にはあてはまる係数を入れ式(1)を完成させなさい。

(b) 式(1)の反応において、理論上、標準状態で 5.00 L の塩素ガスを得るには、30.0 % 塩酸が ⑯ ⑰ . ⑱ mL 必要である。ただし、30.0 % 塩酸の密度は 1.15 g/mL とする。

↑
小数点

(3) 硫酸銅中の銅は以下の方法によって定量できる。硫酸銅($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)溶液中にヨウ化カリウムを加えると、式(2)の反応に従って定量的にヨウ化銅(I) CuI が沈殿し、ヨウ素を遊離する。次いで式(3)に示したように生成したヨウ素をチオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定する。実験操作は以下の手順により行った。空欄 ⑲ ~ ⑳ にはあてはまる数字を解答用マークシートの指定された欄にマークしなさい。数値は四捨五入し、指定された桁まで記入しなさい。



[実験操作]

1. ある純度の硫酸銅($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 3.20 g を精秤する。
2. これをビーカーで少量の水に溶解し、6 mol/L 酢酸 10 mL を加え、メスフラスコで 200 mL とする。
3. この溶液 20.0 mL をホールピペットでコニカルビーカーにとり、ヨウ化カリウム約 1 g を加える。
4. この溶液を 0.100 mol/L のチオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定する。溶液の色がうすくなったら、指示薬としてでんぷん溶液 0.5 mL を加える。
5. 終点の色は乳白色に変化し、0.100 mol/L のチオ硫酸ナトリウム標準溶液を計 12.0 mL を要した。

右のページは白紙です。

4 以下の文章を読み、(1)~(5)の空欄 (A) ~ (D) にはこれにあてはまる最も適当な分子式あるいは構造式を、空欄 (ア) ~ (ツ) にはこれにあてはまる最も適当な語句をそれぞれ指定された解答群から選び、その番号を解答用マークシートの指定された欄にマークしなさい。また ① ~ ⑧ には最も適当な数字を解答用マークシートの指定された欄にマークしなさい。ただし、数値は四捨五入し、指示された桁まで記入しなさい。(30点)

(1) 多糖類には植物由来の (ア) , (イ) や動物由来の (ウ) などがあり、分子式はどれも (A) である。これらのうち、ヨウ素溶液を加えると、(ア)は (エ) 色、(ウ)は赤褐色を呈するが(イ)はこの反応を示さない。(ア)や(ウ)のこの反応は、これらの分子が (オ) 構造をとり、その中にヨウ素が入り込むことで起こる。

(2) (ア)に希硫酸を加えて加熱し、中和してからヨウ素溶液を加えると(エ)色の呈色は加熱時間の経過とともに (カ) なる。一方、加熱、中和後の溶液にフェーリング溶液を加えると、 (キ) 色の (B) の沈殿を生じる。この(B)の量は希硫酸との加熱時間の経過とともに (ク) 。

(3) (ア)に (ケ) を加えて体温付近に保っても(2)と同様な変化が観察される。これは(ケ)に含まれる (コ) の作用による。ただし、(2)の反応では(ア)の (サ) により最終的に (シ) が生じるのに対して、(ケ)では (ス) を生じる。したがって、一定量の(ア)を希硫酸と加熱して完全に(サ)した溶液(i)と、同量の(ア)を(ケ)で完全に(サ)して生じた溶液(ii)の各々にフェーリング溶液を加えて生成する(B)の量を比較すると、溶液(ii)では溶液(i)の ① . ② 倍の(B)が生じると考えられる。また、同量の(ア)に(ケ)を加え、希硫酸でpH4とし、溶液(ii)を調製する場合と同じ時間、体温付近に保った後の溶液(iii)にフェーリング溶液を加えて生成する(B)の量は、溶液(ii)の場合と比較して (セ) と考えられる。

(4) (ア)は (イ) 構造を持ち比較的分子量が小さく、水に溶けやすい (ウ) と、(イ)構造に加えて (エ) 構造を併せ持ち比較的分子量が大きく、水に溶けにくい (オ) に分けられる。(オ)における(エ)構造の存在は、(オ)のすべての水酸基をメチル化した後に加水分解すると、(ウ)を同様に処理した場合と比較して、生成物に占める (カ) の割合が高いこと、また(ウ)からは得られない (キ) が生成物に含まれることからわかる。

(5) 1.0 L中に(ウ)だけを4.8 g含む水溶液の浸透圧を測定したところ、27℃で240 Paであった。これより(ウ)の平均分子量は (キ) (ク) × 10 (ケ) であること、(ウ)は(イ)が平均 (コ) (ク) (ケ) 個、縮合していることがわかった。ただし、気体定数を $8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K})$ とする。

解答群 I [(ア)~(ウ)の解答群]

- | | | | |
|-----------|----------|----------|----------|
| 00 グリコーゲン | 01 スクロース | 02 デンプン | 03 セルロース |
| 04 グルテン | 05 マンノース | 06 銀 | 07 赤 |
| 08 橙 | 09 青紫 | 10 二重らせん | 11 らせん |
| 12 βシート | 13 濃く | 14 薄く | 15 減る |
| 16 増える | | | |

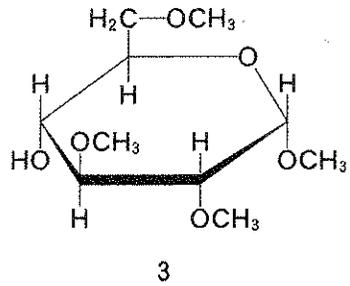
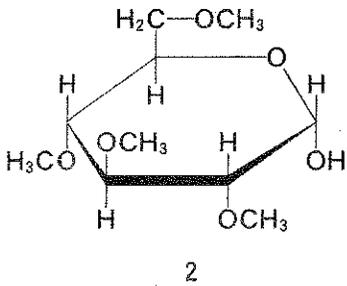
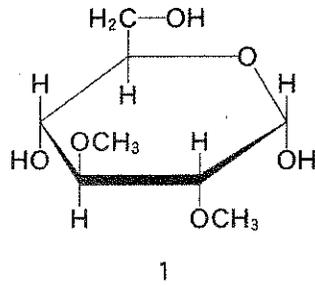
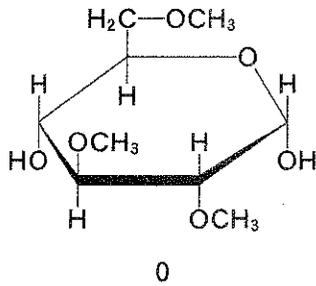
解答群 II [(ケ)~(ツ)の解答群]

- | | | |
|-----------|-----------|------------|
| 00 胃液 | 01 唾液 | 02 腸液 |
| 03 アミラーゼ | 04 セルラーゼ | 05 マルターゼ |
| 06 転化 | 07 抽出 | 08 加水分解 |
| 09 マルトース | 10 ガラクトース | 11 キシリトール |
| 12 グルコース | 13 フルクトース | 14 多い |
| 15 少ない | 16 変わらない | 17 αヘリックス |
| 18 枝分かれ | 19 直鎖状 | 20 環状 |
| 21 アミロース | 22 セルビオース | 23 アミロペクチン |
| 24 デキストリン | 25 イヌリン | |

解答群Ⅲ [(A)~(B)の解答群]

- | | | |
|-------------------|----------------------|----------------------|
| 0 $C_6H_{12}O_6$ | 1 $(C_6H_{10}O_5)_n$ | 2 $(C_6H_{12}O_6)_n$ |
| 3 $(C_3H_4O_2)_n$ | 4 Cu_2O | 5 I_2 |
| 6 CuO | 7 Ag_2O | 8 Ag_2S |

解答群Ⅳ [(C)~(D)の解答群]



左のページは白紙です。