

化 学 (その1)

必要ならば, $H = 1.00$, $C = 12.0$, $O = 16.0$, $K = 39.0$, $Mn = 55.0$ の原子量を用いよ。

第1問 次の文章を読んで, 以下の問い(問1 ~ 6)に答えよ。ただし, 溶液を混合したときの熱などによる体積の変化は考えなくてよい。

濃度未知のシュウ酸水溶液 **A** の濃度を決定するため, 硫酸酸性過マンガン酸カリウム水溶液 **B** による滴定を行った。溶液 **B** は次のように調製した。0.442 g の過マンガン酸カリウムを少量の水に溶解して (**ア**) に移し, 水を加えて正確に 100 mL にして, 過マンガン酸カリウム水溶液 **C** を得た。この溶液 **C** と希硫酸を $X : Y$ の比率で混合し, 溶液 **B** を得た。この溶液 **B** を (**イ**) に入れ, コニカルビーカー中の溶液 **A** 100 mL に少しずつ滴下した。コニカルビーカーに滴下した溶液 **B** の赤紫色が消えなくなるまでにちょうど 25.0 mL を要した。滴定の結果, シュウ酸水溶液 **A** の濃度は $1.25 \times 10^{-2} [\text{mol/L}]$ であった。

問1 (**ア**) と (**イ**) に入る適切な器具名を答えよ。

問2 この滴定において過マンガン酸イオンが酸化剤としてはたらくとき, およびシュウ酸が還元剤としてはたらくときのイオン反応式をそれぞれ書け。

問3 溶液 **C** の濃度 $[\text{mol/L}]$ はいくらか。有効数字 3 桁で答えよ。

問4 滴定に要した溶液 **B** 中の過マンガン酸カリウムの物質量 $[\text{mol}]$ はいくらか。有効数字 3 桁で答えよ。

問5 $X : Y$ をもっとも簡単な整数比で答えよ。

問6 過マンガン酸カリウムを酸性条件下で滴定にもちいるとき, 酸として塩酸を使うのは適切ではない。その理由を「過マンガン酸イオンが・・・」の書き出しに続いて 25 字以内で答えよ。

化 学 (その2)

第2問 次の文章を読んで、以下の問い(問1～5)に答えよ。

純溶媒に不揮発性物質を溶かすと、(ア)の数が同じ温度の純溶媒より減少し、気液平衡に達したときの蒸気圧は純溶媒より低くなる。不揮発性物質が溶解した希薄溶液の蒸気圧 P は溶液中の溶媒のモル分率 x に比例する。これをラウールの法則という。このとき、溶質が電解質の場合は、電離して存在するすべての溶質粒子(分子やイオン)を考慮する必要がある。純溶媒の蒸気圧を P_0 とすると、溶液の蒸気圧 P は、 $P = xP_0$ と表される。

ある温度において、180 g の水に尿素 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 6.00 g を溶解した溶液 A を入れたビーカーと、360 g の水に塩化マンガン(II)無水物 16.8 g を溶解した溶液 B を入れたビーカーを、図1のように密閉容器の中において長時間放置した。密閉容器中では、水蒸気は蒸気圧の高い方から低い方の溶液側へ移動し、平衡に達すると両溶液の蒸気圧が等しくなって水の移動が止まった。ただし、水と尿素の分子量はそれぞれ 18.0 と 60.0、塩化マンガン(II)無水物の式量は 126 とし、塩化マンガン(II)は無水溶液中で完全に電離するものとする。また、この温度における水の飽和蒸気圧は $3.00 \times 10^3 \text{ Pa}$ とする。この実験ではすべての水溶液についてラウールの法則が成り立ち、密閉容器中にある水蒸気の量は無視できるものとする。

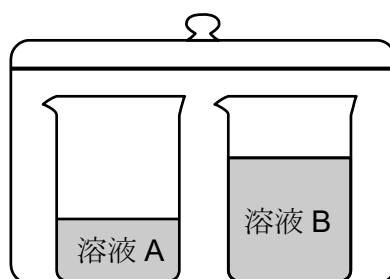


図 1

問1 (ア)にあてはまる適切な語句を10字以内で答えよ。

問2 調製直後の溶液 A と溶液 B の水のモル分率をそれぞれ有効数字 3 桁で答えよ。

問3 平衡に達したとき、調製直後と比べて濃度が高くなるのは溶液 A と溶液 B のどちらか。A, B の記号で答えよ。

問4 移動した水の質量[g] を有効数字 3 桁で答えよ。

問5 平衡に達したときの両溶液の蒸気圧[Pa] を有効数字 3 桁で答えよ。

化 学 (その3)

第3問 次の文章を読んで、以下の問い(問1～5)に答えよ。

図2に示すような装置を用い、それぞれ表1の実験Aから実験Dに示す水溶液または水に電極を入れて、両極間に適切な直流電圧を加えた。実験Aから実験Cでは電圧を上げると電流は流れたが、実験Dではほとんど電流が流れず、生成物を確認できなかった。ただし、すべての塩は完全に電離しているものとする。

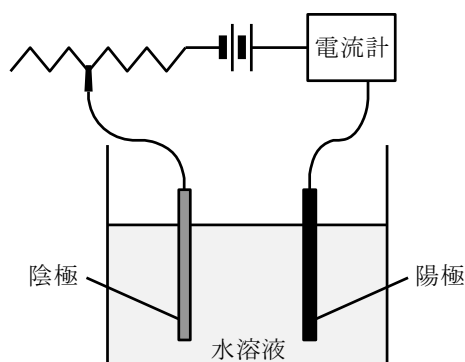


図2

実験	水溶液の組成	陽極電極	陰極電極	陽極での酸化生成物	陰極での還元生成物
A	0.10 mol/L CuCl_2	C	Cu	(1)	Cu
B	0.10 mol/L CuSO_4	C	Cu	(2)	Cu
C	0.10 mol/L CuSO_4	Cu	Cu	(3)	Cu
D	H_2O	C	Fe		

表1

問1 電流の流れやすさは、水溶液中のイオン濃度に関係する。ここで、水溶液中に存在する陽イオンと陰イオン濃度の和を総イオン濃度と呼ぶことにする。電気分解を開始する前において、実験Aの0.10 mol/L CuCl_2 水溶液中の総イオン濃度[mol/L]はいくらか。有効数字2桁で答えよ。

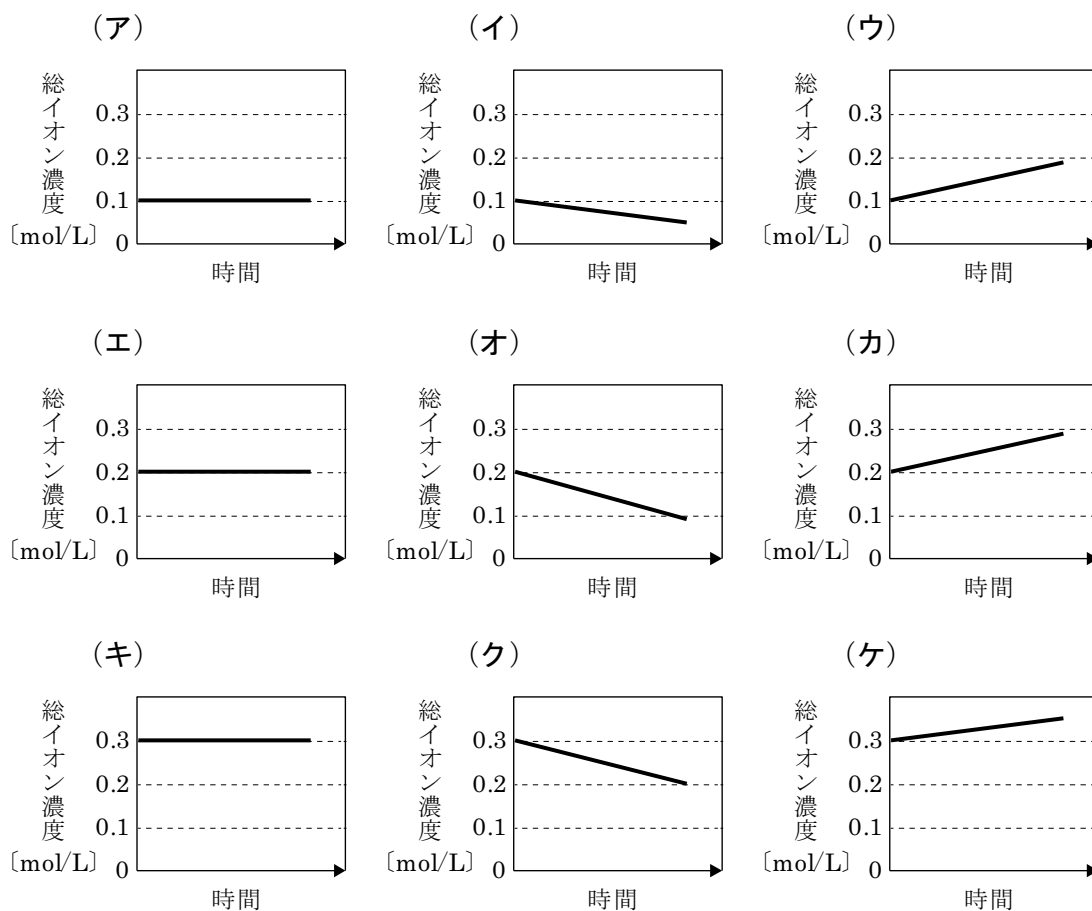
問2 実験Dの水中の総イオン濃度[mol/L]はいくらか。有効数字2桁で答えよ。ただし、水のイオン積 $= 1.0 \times 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2$ とする。

問3 表1の(1)～(3)にあてはまる酸化生成物の化学式を答えよ。

問4 実験Aにおいて、陰極にFeを用いたところ、電気分解を開始する前に陰極が反応してしまった。この反応をイオン反応式で答えよ。

化学 (その4)

問5 実験Aから実験Cにおいて、すべて等しい一定の電流が流れるように電圧を調整しながら電気分解を行った。それぞれの実験に対して、溶液中の総イオン濃度の時間変化を適切に表しているグラフを、次のグラフ(ア)～(ケ)の中から選び、記号で答えよ。



化 学 (その5)

第4問 糖およびアミノ酸に関する次の文章(1),(2)を読んで、以下の問い(問1～8)に答えよ。

(1) 米の主成分であるデンプンは数百から数万個の α -グルコースが縮合重合してできた多糖である。デンプンを約 80°C の湯に浸けておくと、可溶性部分に含まれるアミロースと不溶性部分に含まれるアミロペクチンに分けることができる。アミロースは α -グルコースが(ア)結合により直線状につながった分子であるのに対し、アミロペクチンにはアミロースにはない(イ)結合による枝分かれ構造も存在し比較的分子量が大きい。また、動物の体内には分子量が大きく、動物デンプンとも呼ばれるグリコーゲンが存在している。

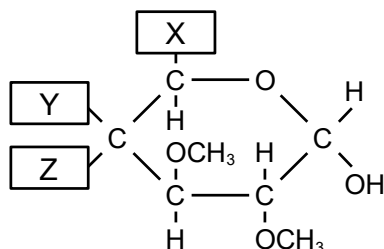
デンプンを酵素アミラーゼで加水分解すると、最終的には二糖類の(ウ)となる。(ウ)が溶けた水溶液にフェーリング液を加えて加熱すると、赤色の(エ)の沈殿が生じる。これは(ウ)の中に存在するホルミル基により、フェーリング液が還元されるためである。一方、2分子のグルコースからなる二糖類の(オ)の水溶液にフェーリング液を加えて加熱しても、赤色の沈殿は生じない。

問1 (ア)～(オ)に適切な語句を入れよ。

問2 ヨウ素デンプン反応の呈色は、アミロースで濃青色、アミロペクチンで赤紫色、グリコーゲンで赤褐色となる。分子量が高いグリコーゲンが赤褐色を呈する理由を、構造上の特徴から30字以内で答えよ。

問3 グルコース構造単位22個あたり1個の枝分かれをもち、平均分子量 8.10×10^6 のアミロペクチンがある。このアミロペクチンを用意し、ヒドロキシ基($-\text{OH}$)をすべてメチル化($-\text{OCH}_3$)した後に完全に加水分解したところ、 α -グルコースが部分的にメチル化された主生成物Aに加え、副生成物BとCがほぼ等モル[mol]得られた。なお、生成物Cは(ア)結合と(イ)結合をもつ α -グルコース構造に由来する生成物である。下記に示す生成物Cについて、枠内X, Y, Zに入る構造を①, ②, ③・・・から選び番号で答えよ。

生成物C



- | | | | |
|---------------------------|------------------------------|------------------|-------------------|
| ① $-\text{H}$ | ② $-\text{OH}$ | ③ $-\text{CH}_3$ | ④ $-\text{OCH}_3$ |
| ⑤ $-\text{CH}_2\text{OH}$ | ⑥ $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ | | |

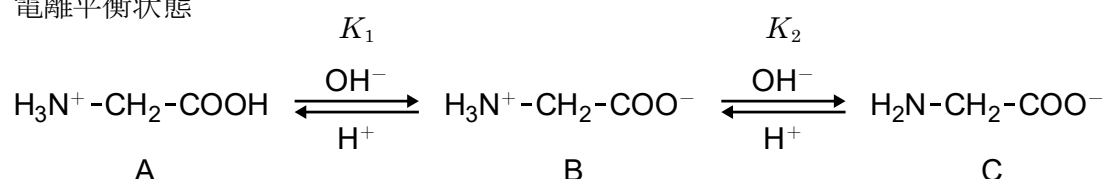
化 学 (その6)

問4 問3に示したアミロペクチンを 71.28g 用意し、問3と同様の操作を行うと、主生成物 Aは何 g 得られると想定されるか。有効数字3桁で答えよ。

(2) 分子中にアミノ基とカルボキシ基をもつ化合物をアミノ酸という。この2つの官能基が同じ炭素原子に結合しているものを α -アミノ酸といい、一般に $R-CH(NH_2)-COOH$ で表される。生体の主要な成分であるタンパク質は約 20 種類の α -アミノ酸から構成され、各 α -アミノ酸同士は(カ)結合とも呼ばれるアミド結合 $-CO-NH-$ によりつながっている。 α -アミノ酸は側鎖(置換基) R の違いによりその性質が異なり、側鎖が $-H$ のグリシン、側鎖にアミノ基を含むリシン、カルボキシ基を含むアスパラギン酸、 $-OH$ 基を含むセリン、硫黄を含む必須アミノ酸の(キ)、ベンゼン環を含む必須アミノ酸の(ク)などがある。

下図に示すグリシン H_2N-CH_2-COOH の電離平衡状態のように、 α -アミノ酸は水溶液中でアミノ基とカルボキシ基がイオン化した構造をとる B の(ケ)イオンとして存在し、水溶液の pH によって陽イオンである A、もしくは陰イオンである C の割合が変化する。一方、ある特定の pH ではイオン A、B、C の正と負の電荷の数が等しく、全体の電荷が 0 となる。この pH を(コ)という。

電離平衡状態



問5 (カ) ~ (コ) に適切な語句を入れよ。

問6 アラニンとグリシンの混合物を用いて縮合反応を行い、鎖状構造のジペプチドを生成させた。最大何種類のジペプチドができるか。なお、アラニンは不斉炭素原子をもつ α -アミノ酸であることを考慮すること。

問7 図中のグリシンの電離定数 K_1 , K_2 をイオンの濃度で表せ。なお、イオン A, B, C および H^+ のモル濃度 [mol/L] を [A], [B], [C], [H^+] として、これらを用いて表すこと。

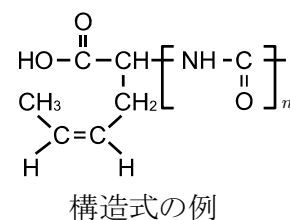
問8 図中に示すイオン A, B, C の正と負の電荷の数が等しくなり、全体の電荷が 0 となる水溶液の pH を、 K_1 , K_2 を用いて表せ。

化 学 (その7)

第5問 次の文章を読んで、以下の問い(問1～3)に答えよ。

- ・分子内に環状構造をもたず、分子式では $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ で示される化合物 A, B, C, D, E がある。これらのうち、化合物 A, B は金属ナトリウムと反応して、水素ガスを発生した。また化合物 A, B, C, D, E に臭素を加えると、A, B, C は付加反応を起こした。
- ・A は不斉炭素原子をもつが、B は不斉炭素原子をもたなかった。B は幾何異性体をもたないが、C は幾何異性体をもつ化合物のうちシス形の化合物であり、エーテル結合をもっていた。
- ・化合物 D, E は 1-ブチンに水を付加させてできる化合物であり、化合物 D は銀鏡反応を示した。化合物 E ができる反応では、まずエノール形の F ができたが、すぐに異性体である E へと構造変化した。
- ・化合物 A を適切な酸化剤と反応させると分子式 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ で示される化合物 G が得られた。化合物 G を適切な触媒で反応させると、繰り返し構造をもつ高分子化合物 H を形成した。
- ・化合物 B と少量の *p*-ジビニルベンゼンを混ぜて共重合させてできた化合物 I を、さらに酸化することで、樹脂性の化合物 J ができた。化合物 J は銀鏡反応を示さなかった。

問1 化合物 B, C, E, F, G, H の構造を構造式の例にならって答えよ。



問2 化合物 J を筒型容器に詰めてカラムを作り吸着操作を行うと、吸着されるものは何か。以下の①, ②, ③・・・からすべて選び、番号で答えよ。

- | | | |
|-----------|-----------|----------|
| ① 鉄(Ⅱ)イオン | ② 鉄(Ⅲ)イオン | ③ 塩化物イオン |
| ④ チオ硫酸イオン | ⑤ アミロース | ⑥ グルコース |

問3 吸着操作を行った問2のカラムを再び吸着操作に使用する前に、行うべき操作を答えよ。