

化 学（前期）

必要な場合には次の値を用いよ。原子量 H : 1.00, C : 12.0, N : 14.0, O : 16.0, Na : 23.0, S : 32.0, Cu : 63.5 ファラデー定数 : 9.65×10^4 C/mol

I 原子や分子には電子の軌道（以下、「軌道」と略す）がある。1つの軌道に電子は最大2個まで入ることができ、同じ軌道に入った2個の電子は電子対と呼ばれる。2つの原子が電子を共有してできる結合を共有結合という。原子Aと原子Bが1個ずつ不対電子を出し合っただけの共有結合では、それらの軌道が融合した新しい軌道に計2個の電子が入る。新しい軌道に入った電子のエネルギーは、もとの軌道にあった電子のエネルギーと比べて 。したがって、それぞれの原子が独立にあるよりも、融合した新しい軌道に電子が入って共有結合をつくる方が安定になる。この新しい軌道に入った2つの電子のことを共有電子対と呼ぶ。

原子Aと原子Bの軌道が融合する際、それぞれの軌道は $a:b$ の比率で混ざりあう。ただし、 $a, b \geq 0$ および $a^2 + b^2 = 1$ である。このとき、結合をつくる電子2個のうち、 $2a^2$ 個分が原子A側に、 $2b^2$ 個分が原子B側に引き寄せられることにより、各原子の電荷は異なりうる。 a と b の大小はそれぞれの原子の電気陰性度で決まる。

結合している原子Aと原子Bの電気陰性度の差が大きくなると、共有電子対は一方の原子にかたよるようになり、共有結合性が弱まって 結合性が強くなる。 $(a-b)^2$ の値は H_2 のような完全な共有結合では であるが、 結合性が強まるにつれて に近づく。そこで共有結合性の指標として

$$p_{AB} = \text{ } - (a-b)^2$$

を定義すると、 p_{AB} の値は完全な共有結合では であり、 結合性が強まるにつれて に近づくことになる。

問1 ア、イに適切な語句を、ウ～カに整数を入れよ。アは次の選択肢より選べ。

選択肢：高い、低い、同じである

問2 下線部で示した場合のほか、原子Aの軌道に電子が入っておらず、原子Bの軌道に2個の電子がある場合も共有結合をつくることができる。

(1) この結合をつくる前の原子Bの2個の電子を何というか、最も適切な語句を答えよ。

(2) このようにしてできた共有結合を特に何というか、その名称を答えよ。

問3 H^+ との間で問2の結合をつくる分子を選択肢から全て選び答えよ。

選択肢：メタン、エタン、アンモニア、水、ベンゼン

問4 p_{AB} を a と b を含む簡単な式で表せ。

問5 H_2 分子の場合、各H原子の軌道が融合した新しい軌道に2個の電子が入り共有結合を作っている。 a と b の値を求めよ。なお、どちらを原子A、原子Bとするかは任意とする。

問6 HF分子の結合では $a = 0.84$ である。電子1個の電荷を -1 とするときの、HF分子のH原子とF原子それぞれの電荷を有効数字2桁で符号をつけて答えよ。

- Ⅱ アスコルビン酸（ビタミン C，図 1）の生合成経路としては，化合物 A を分子内脱水して化合物 B を得たのちに，これと等しい物質量の酸素分子を作用させて化合物 B 内の炭素間の単結合を二重結合にして合成する経路などが知られている。以下の操作を読み問に答えよ。

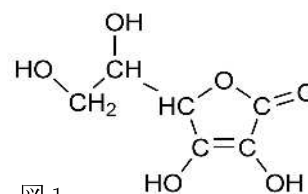


図 1

操作 1：ヨウ素ヨウ化カリウム水溶液を準備し，ここにアスコルビン酸を十分含む水溶液を混合してかくはんしたところ，色が変化した。

操作 2：アスコルビン酸を 0.528 g すり込んで固定した木炭と，アスコルビン酸をすり込んでいない木炭を，適切に処理して電極とした。これらの電極を単一容器に入った食塩水に互いに離して浸し，導線でつないだところ電流が流れた。

問 1 操作 1 の色の変化について，変化の前後の色を下記の選択肢より選んで答えよ。

選択肢：黒色， 褐色， 青紫色， 赤色， 緑色， 無色

問 2 操作 2 で流れた電流の向きと，アスコルビン酸をすり込んでいない電極で起こった反応について，適切な選択肢をそれぞれ選んで記号で答えよ。

<電流の向き>

(ア) アスコルビン酸をすり込んだ電極から他方の電極に向かって電流が流れた。

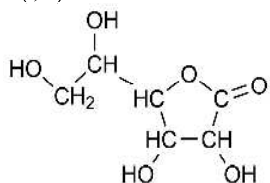
(イ) アスコルビン酸をすり込んだ電極に向かって他方の電極から電流が流れた。

<反応>

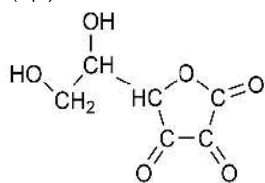
(ア) 中和 (イ) 酸化 (ウ) 還元 (エ) 脱水

問 3 ア～エのうち，操作 1 や操作 2 によりアスコルビン酸から生じた物質の構造として最も適したものを選び記号で答えよ。

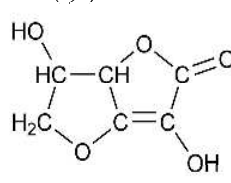
(ア)



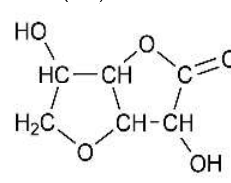
(イ)



(ウ)



(エ)

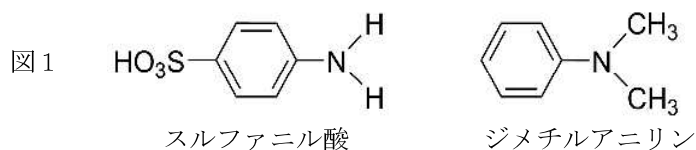


問 4 操作 2 について，すり込んだアスコルビン酸がすべて反応したと仮定する。このときに流れた電気量を有効数字 3 桁で単位とともに答えよ。

問 5 化合物 A の構造式を図 1 にならって書け。

問 6 下線部について，酸素分子が変換されて生じる物質の分子式を答えよ。

Ⅲ メチルオレンジの合成実験に関する次の文章を読み、問に答えよ。



スルファニル酸を炭酸ナトリウム水溶液に加えて完全に溶解させ、⁽¹⁾冷やしながら亜硝酸ナトリウム水溶液を加えさらに塩酸を加えると化合物 A が生じた。これに⁽²⁾ジメチルアニリンと酢酸の混液を加えると赤色のメチルオレンジが生じた。さらに、水酸化ナトリウム水溶液を加え塩基性になると、⁽³⁾黄橙色のメチルオレンジ（ナトリウム塩）の沈殿が得られた。

問1 下線部(1)と(2)について、それぞれの反応の反応名を記せ。

問2 化合物 A の構造式を書け。注意：構造式は図1にならい、また窒素原子がかかわる結合では、単結合・二重結合・三重結合の区別を明確にして線（価標）を用いて記せ。

下線部(1)において低温で反応を行ったのは、温度が上がると生成物が ア と反応し気体 イ を発生して分解されるからである。

ベンゼンの一置換体さらに置換反応を行う場合、すでに結合している置換基の性質によって2つめの置換基が入りやすい位置が決まる。これを置換基の ウ といい、置換基がベンゼン環に電子を与えやすい性質をもつと、オルト・パラ ウ を示す。しかし、下線部(2)の反応では、ジメチルアニリンの置換基の立体障害のため エ 位では反応が起こりにくく、オ 位に置換反応が起りやすい。

問3 ア、イに適切な分子式を、ウ～オに適切な語句を記せ。

問4 下線部(3)のメチルオレンジ（ナトリウム塩）の構造式を問2の注意に従って記せ。

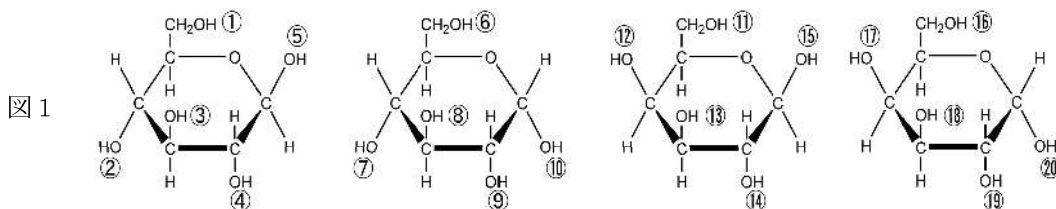
問5 スルファニル酸とジメチルアニリンをそれぞれ 1.00 g ずつ反応させたところ、1.00 g のメチルオレンジ（ナトリウム塩）が得られた。この反応の収率は何%か、有効数字2桁で答えよ。ここで収率とは、ある化学反応において理論上得られる物質質量に対して実際に得られた物質質量の割合のことで、通常%で示される。

IV 糖類は自然界に最も多く存在する有機化合物で、グルコースのようにそれ以上加水分解されない糖類を ア という。それに対し、セルロースのように加水分解されて1分子から数多くの ア を生じるものを イ という。イ のひとつであるデンプンは、温水に可溶なアミロースと不溶な ウ とで構成されており、唾液に含まれる酵素 エ によってマルトースと重合度の小さい イ である オ を生じる。

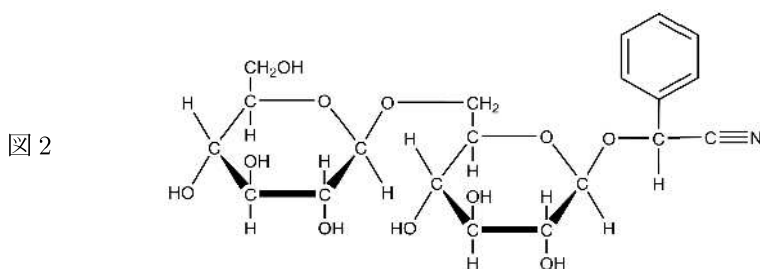
問1 ア～オに適切な語句を入れよ。

問2 デンプン 27 g を温水に加えて 100 mL の溶液とし、十分な量の エ を加えて放置した。次に、フェーリング液とともに加熱したところ 7.15 g の赤色沈殿を生じた。エ を加えることによりデンプンの何%がマルトースに変化したか。また、この赤色沈殿の化学式を書け。ただし、オ はフェーリング液を還元しないものとする。

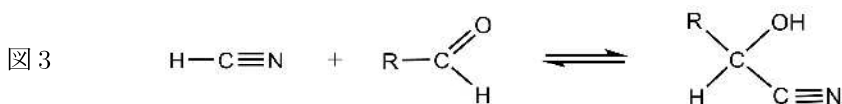
問3 図1に示した4種類の ア に含まれるヒドロキシ基 (①～⑫) のうち、セルロース、アミロース、ウ をそれぞれ生成するときの脱水縮合反応に使われるものを番号ですべて答えよ。



問4 糖類のヒドロキシ基が、別の分子のヒドロキシ基と脱水縮合してできた化合物を配糖体と呼ぶ。青梅に含まれる配糖体であるアミグダリンは、図2のような構造をしているが、分解されることによって最終的に強い急性毒性を示すシアン化水素（青酸）を生じる。



アミグダリンの水溶液に青梅果肉の抽出液を加えて放置したところ、加水分解が起こり、化合物Aと糖類である化合物Bが物質量の比1:2で生成した。化合物Aはさらに、化合物Cとシアン化水素に分解した。ただし、シアン化水素は、図3のような反応を起こすことが知られている。ここでRは炭化水素基を示す。



化合物Aと化合物Cの構造式を図2と図3にならって書け。また、化合物A～Cのうち還元性を示す分子をすべて選び記号で答えよ。