

## 化学基礎・化学 (4 問)

### 注 意 事 項

- 1 計算に必要な場合には、次の原子量および数値をもちいよ。

H : 1.00      C : 12.0      N : 14.0      O : 16.0

Na : 23.0      Cl : 35.5      Co : 58.9

気体定数  $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$

- 2 計算問題を解答する場合には有効数字に注意し、必要ならば四捨五入すること。
- 3 字数制限のある設問については、句読点も含めた字数で答えること。

〔I〕 次の文章を読み、問1～問6の答えを解答欄に記入せよ。

絵の具、牛乳、墨汁などはコロイドの一例であり、溶液中に微粒子が均一に分散している。では、水溶液中のコロイド粒子はそれぞれ同種の電荷を帯び、その反発力により水溶液中で分散している。一方、では、このような反発力に加えて、コロイド粒子が多くの水分子と水和し、たがいに接触しにくくなる。に一定量以上のを加えると、少量の電解質では沈殿が生じなくなる。このようなはたらきをするをという。また、に多量の電解質を加えると沈殿が生じる。この現象はとよばれ、タンパク質の分離技術などに利用されている。

コロイド溶液にレーザー光線を当てると光の通路が輝いて見える。この現象は現象とよばれ、現象を限外顕微鏡で観察すると粒子が絶えず不規則に運動していることがわかる。この不規則な運動を運動といい、これは溶媒分子の運動に起因している。また、コロイド溶液に電極を入れ電圧をかけると、粒子がどちらかの電極へ移動する。<sup>(a)</sup>この現象はとよばれ、自動車や建材の塗装、微粒子の計測技術に利用される。

一方、金属の化合物にはさまざまな色を示す化合物があり、古くから絵の具や顔料として用いられてきた。 $\text{Cr}^{3+}$ の水溶液は緑色(暗緑色)の溶液であるが、 $\text{NaOH}$ を過剰に加えたあと、さらに過酸化水素水を加え加熱すると黄色の $\text{CrO}_4^{2-}$ を生成する。<sup>(b)</sup>この水溶液を酸性にすると橙赤色の $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ が生成する。 $\text{CrO}_4^{2-}$ を含む水溶液に $\text{Ag}^+$ を加えると赤褐色の沈殿が生成する。また、 $\text{CrO}_4^{2-}$ を含む水溶液に $\text{Pb}^{2+}$ を加えると黄色の沈殿が生成する。<sup>(c)</sup><sup>(d)</sup><sup>(e)</sup>

塩化コバルト(II)の結晶は水和水(結晶水)の有無やその数で色が変化する。金属イオンに非共有電子対をもった分子やイオンが配位結合して生成する錯イオンも特徴的な色を示す。 $\text{Cu}^{2+}$ にアンモニア水を過剰に加えると深青色の $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ が生成する。<sup>(f)</sup>

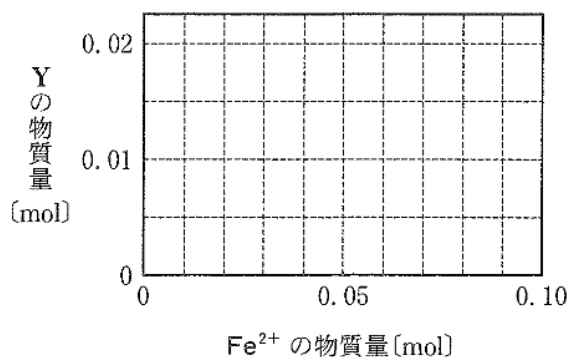
問 1  ～  に当てはまる最も適切な語句をそれぞれ記せ。

問 2 下線部(a)に関連して、あるコロイド溶液に電圧をかけると、溶液中の粒子は陰極側へ移動した。この溶液中の粒子を最も少ない物質質量で沈殿させるイオンを、次の(あ)～(お)から一つ選び、記号で答えよ。

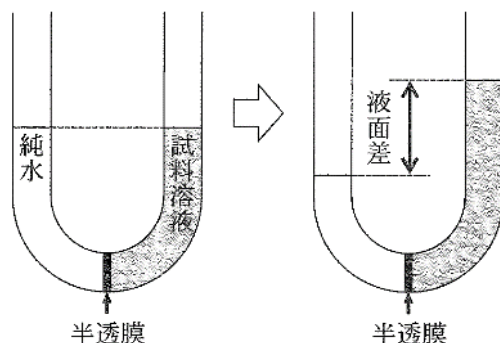
(あ)  $\text{Cl}^-$       (い)  $\text{SO}_4^{2-}$       (う)  $\text{PO}_4^{3-}$       (え)  $\text{Na}^+$       (お)  $\text{Mg}^{2+}$

問 3 下線部(b)～(e)の反応のうち、クロムの酸化または還元を含む反応を一つ選び、記号で答えよ。

問 4 硫酸で酸性にした  $0.01 \text{ mol}$  の  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  を含む水溶液に  $\text{Fe}^{2+}$  を含む水溶液を加えた。このときの反応を表した下の化学反応式について、( )には係数を、 と  にはイオン式をそれぞれ入れて完成させよ。また、 $\text{Fe}^{2+}$  の物質質量に対する Y の物質質量の変化をグラフに図示せよ。



問 5 下線部(f)について、 $\text{CoCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  で表せる塩化コバルト(Ⅱ)の水和水(結晶水)の数を決定する実験を行った。水和水の数が不明な塩化コバルト(Ⅱ)の結晶 256 mg を純水に溶解させ 1 L とし、さらにこの溶液を 10 分の 1 に希釈して試料溶液を調製した。次に、この溶液の浸透圧を図のような半透膜で仕切られた U 字管をもちいて測定した。その結果、浸透圧は 27 °C で 805 Pa であった。この結晶の水和水の数  $n$  を整数で答えよ。また計算過程も記せ。塩化コバルト(Ⅱ)の試料溶液は中性で沈殿を生じておらず、塩化コバルト(Ⅱ)は完全に解離していると仮定せよ。



図

問 6 問 5 と同じようにして塩化カルシウム二水和物  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の水和水の数を求めたところ、水和水の数は 2 よりも大きくなった。その理由として可能性のある文章を、次の(あ)～(か)からすべて選び、記号で答えよ。

- (あ) 試料溶液の調製に使用した器具が水溶性の物質で汚れていたから。
- (い) 実験にもちいた結晶が吸湿していたから。
- (う) 平衡に達する前に浸透圧を測定したから。
- (え) 実験室内の気圧が高かったから。
- (お) 溶液の温度が計算にもちいた温度よりも高かったから。
- (か) 溶解させるときに、秤量した結晶の一部をこぼしたことに気がつかなかったから。

このページは白紙です。

〔Ⅱ〕 次の問1と問2の答えを解答欄に記入せよ。

問1 炭化水素  $C_mH_n$  から水素  $H_2$  を製造する反応に関する以下の文章を読み、(i)~(iii)の問いに答えよ。なお、すべての気体は理想気体として取り扱い、気体の体積は標準状態 ( $0^\circ\text{C}$ ,  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) で測定し、 $1.00 \text{ mol}$  で  $22.4 \text{ L}$  を占めることとする。表には、メタン  $\text{CH}_4$ 、水  $\text{H}_2\text{O}$ 、一酸化炭素  $\text{CO}$ 、二酸化炭素  $\text{CO}_2$  の気体状態での生成熱の値を示す。

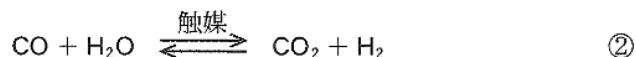
表. 生成熱の値

	$\text{CH}_4(\text{気})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{気})$	$\text{CO}(\text{気})$	$\text{CO}_2(\text{気})$
生成熱 [kJ/mol]	75	242	111	394

気体の炭化水素  $C_mH_n$  と水蒸気とを金属の触媒をもちいて高温で反応させると  $\text{CO}$  と  $\text{H}_2$  が発生する。この反応は水蒸気改質反応とよばれ、工業的な  $\text{H}_2$  の製造に利用されている。水蒸気改質反応は、以下の化学反応式①で示される。



水蒸気改質反応を利用した  $\text{H}_2$  の製造工程では、①によって生じる  $\text{CO}$  を、さらに金属触媒存在下で水蒸気と反応させ、 $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2$  に変換している。この反応は水性ガスシフト反応とよばれ、以下の化学反応式②で示される。



①の反応熱は炭化水素  $C_mH_n$  の種類によって異なる。一方、②は発熱反応であり、その反応熱は  $+41 \text{ kJ}$  である。

(i)  $\text{CH}_4$  をもちいた①と②の反応によって、すべての  $\text{CH}_4$  が  $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2$  に変換されたとする。このときの反応の熱化学方程式を一つの式で記せ。なお、反応熱 [kJ] は下線部(a)および表の値から求め、この反応に関与する物質の状態はすべて気体であるとする。

(ii) メタン  $\text{CH}_4$ 、エタン  $\text{C}_2\text{H}_6$ 、プロパン  $\text{C}_3\text{H}_8$  からなる混合気体 A がある。A には  $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$  がそれぞれ  $a$  mol、 $b$  mol、 $c$  mol 含まれることとする。以下の(1)と(2)の問いに答えよ。

(1) A をもちいた①と②の反応によって、A のすべての炭化水素が  $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2$  に変換されたとする。このとき、生成する  $\text{H}_2$  の物質質量 [mol] を、 $a$ 、 $b$ 、 $c$  をもちいた式で記せ。

(2) A が完全燃焼するときに消費される酸素  $\text{O}_2$  の気体の体積 [L] を、 $a$ 、 $b$ 、 $c$  をもちいた式で記せ。なお、燃焼反応で生じる  $\text{H}_2\text{O}$  はすべて液体となり、気体の水への溶解と水の体積は無視できるものとする。 $\text{C}_m\text{H}_n$  の燃焼反応は、以下の化学反応式で示される。



(iii)  $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$  からなる混合気体 B がある。1.00 mol の B をもちいた①と②の反応から、B のすべての炭化水素が  $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2$  に変換され、1.04 mol の  $\text{CO}_2$  と 4.12 mol の  $\text{H}_2$  がそれぞれ得られた。1.00 mol の B が完全燃焼したときに生成する  $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2\text{O}$  の物質質量 [mol] を有効数字 3 桁でそれぞれ求めよ。なお、燃焼反応で生じる  $\text{H}_2\text{O}$  はすべて液体となり、気体の水への溶解と水の体積は無視できるものとする。

問 2 次の文章を読み、以下の(i)~(iii)の問いに答えよ。

溶液中の物質 X と物質 Y が関わる可逆反応  $X \rightleftharpoons Y$  の正反応  $X \rightarrow Y$  と逆反応  $Y \rightarrow X$  において、反応速度定数をそれぞれ  $k(\text{正})$  と  $k(\text{逆})$ 、X と Y の濃度をそれぞれ  $[X]$  と  $[Y]$  とするとき、正反応  $X \rightarrow Y$  と逆反応  $Y \rightarrow X$  の反応速度は、それぞれ  $k(\text{正})[X]$  と  $k(\text{逆})[Y]$  と表される。このとき、 $X \rightleftharpoons Y$  の平衡定数  $K$  は、式①で表される。

$$K = \boxed{\text{ア}} \quad \text{①}$$

一方、反応速度定数  $k$  と活性化エネルギー  $E_a$  の関係は、式②で示すように、定数  $e$  の指数の形で表されることが知られている。

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{②}$$

ただし、 $A$ 、 $R$ 、 $T$  は、それぞれ正の比例係数、気体定数、絶対温度を表す。

なお、およそ  $\log_{10} e = \frac{1}{2.3}$  の関係がある。

(i)  $\boxed{\text{ア}}$  に当てはまる最も適切な式を  $k(\text{正})$  と  $k(\text{逆})$  をもちいて表せ。



(ii) 正反応  $X \rightarrow Y$  の反応熱と活性化エネルギーは、それぞれ  $Q(\text{正})$  と  $E_a(\text{正})$  であった。ただし、 $|Q(\text{正})| < E_a(\text{正})$  である。また、正反応  $X \rightarrow Y$  と逆反応  $Y \rightarrow X$  の反応速度定数  $k(\text{正})$  と  $k(\text{逆})$  を式②をもちいて表したとき、比例係数  $A$  はそれぞれ  $A(\text{正})$  と  $A(\text{逆})$  であった。このとき、以下の(1)~(3)の問いに答えよ。

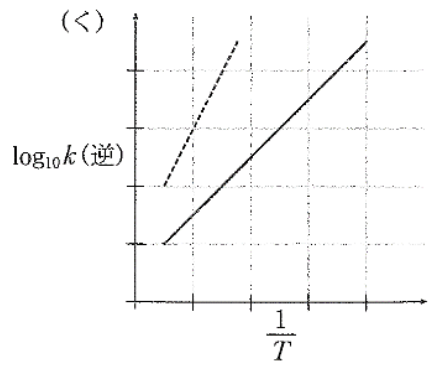
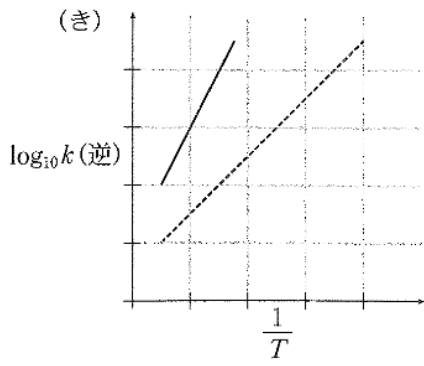
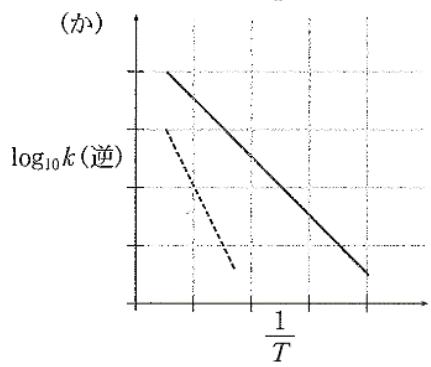
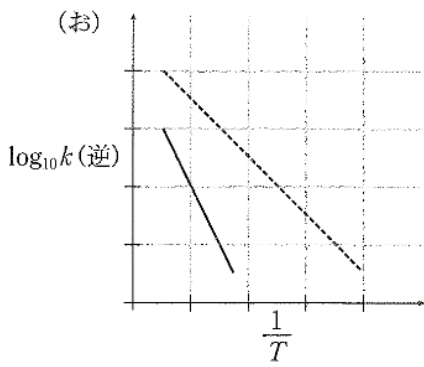
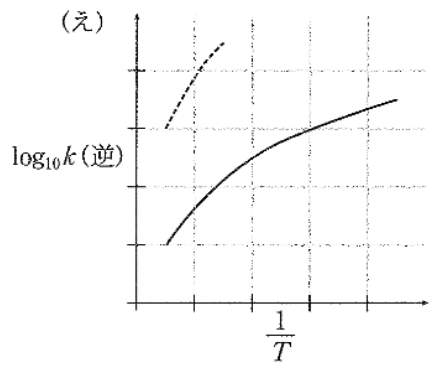
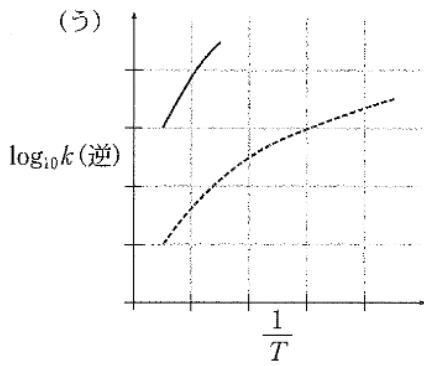
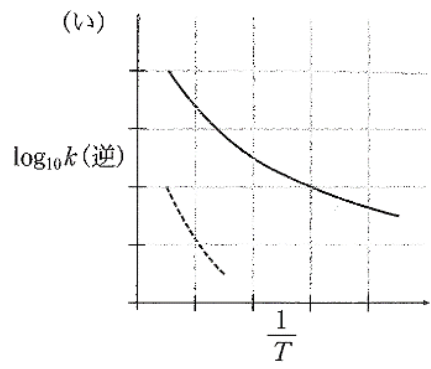
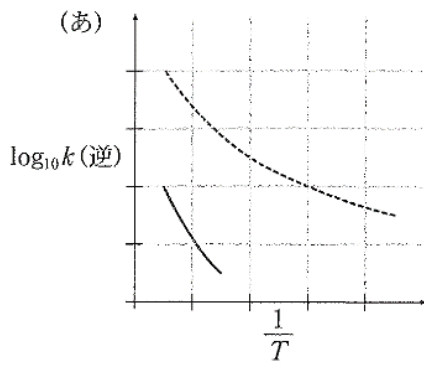
- (1) 逆反応  $Y \rightarrow X$  の活性化エネルギー  $E_a(\text{逆})$  を  $Q(\text{正})$  と  $E_a(\text{正})$  をもちいて表せ。
- (2) 式①と式②をもちいて、平衡定数  $K$  を表す式を  $A(\text{正})$ 、 $A(\text{逆})$ 、 $Q(\text{正})$ 、 $R$ 、 $T$  をすべてもちいて表せ。
- (3) (2)で求められた式を参考にして、以下の文章の  に当てはまる最も適切な語句を、次の(あ)~(う)から一つ選び、記号で答えよ。

ある温度で可逆反応  $X \rightleftharpoons Y$  が平衡状態にあるとする。いま、温度を上げてあらたな平衡状態に到達させたとき、 $Y$  の濃度が最初の平衡状態のときと比べて低下するのは、 $Q(\text{正})$  の値が  の場合である。

- (あ) 正                      (い) 0(ゼロ)                      (う) 負

(iii) 正反応  $X \rightarrow Y$  および逆反応  $Y \rightarrow X$  に作用する触媒を加えたところ、逆反応  $Y \rightarrow X$  の活性化エネルギーは、触媒を加えなかったときの活性化エネルギーの半分に減少し、比例係数  $A$  は変化しなかった。このとき、以下の(1)と(2)の問いに答えよ。

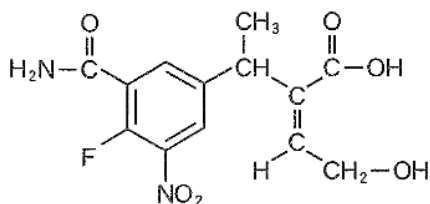
- (1) 触媒を加えたときの正反応  $X \rightarrow Y$  の活性化エネルギーを、触媒を加えなかったときの  $Q(\text{正})$  と  $E_a(\text{正})$  をもちいて表せ。
- (2) 縦軸に  $\log_{10} k(\text{逆})$ 、横軸に  $\frac{1}{T}$  をとったグラフを作成した。触媒を加えなかったとき(実線)と加えたとき(破線)のそれぞれのグラフとして最も適切に表しているものを、次ページの(あ)~(く)から一つ選び、記号で答えよ。



このページは白紙です。

〔Ⅲ〕 次の問 1 と問 2 の答えを解答欄に記入せよ。ただし、構造式は例にならって記せ。

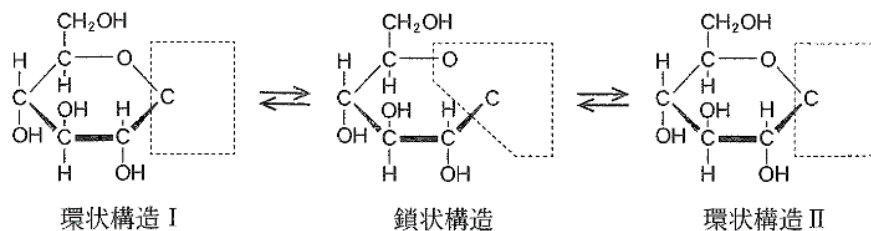
構造式の例：



問 1 ヤナギの樹皮には解熱鎮痛作用を示すサリシン(分子式： $C_{13}H_{18}O_7$ )が含まれており、くすりとして古くからよくもちいられてきた。サリシンに関する次の文章を読み、以下の(i)~(iv)の問いに答えよ。


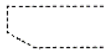


サリシンは体内で加水分解されて、化合物 A と化合物 B になる。A がさらに酸化されて生じる化合物 C が薬理作用を示すことが明らかになったが、C には胃痛をもたらすなどの重大な副作用があった。そこで、C を無水酢酸でアセチル化した化合物 D が開発され、世界で最初に化学合成された医薬品としてもちいられている。C は、高温高圧のもとでナトリウムフェノキシドに ア を反応させた後、酸性にすることによって、工業的に合成される。また、C をメタノールに溶解させて イ とともに加熱すると、消炎鎮痛薬としてもちいられる化合物 E が得られる。

一方、B は分子式  $C_6H_{12}O_6$  で表される単糖類であり、水溶液中では下の図の構造式で表される三つの異性体からなる平衡状態にある。サリシンは、B のうち環状構造 I で示される異性体と A が脱水縮合している。なお、天然高分子化合物であるセルロースは環状構造 I が、デンプンは環状構造 II が、それぞれ縮合した構造をしている。



図

サリシンは、塩化鉄(Ⅲ)水溶液の反応によって呈色しない。また、サリシンは  
銀鏡反応も示さない。  
(b)

- (i) 図の  と  の中に適切な部分構造を書き入れて、Bの環状構造ⅠとⅡ、および鎖状構造を完成させよ。
- (ii) 文章中の  と  に当てはまる物質を、化学式でそれぞれ記せ。
- (iii) 下線部(a)の反応によって呈色する化合物、および下線部(b)の反応に対して陽性を示す化合物を、A～Eの中からすべて選び、それぞれ記号で答えよ。
- (iv) サリシンの構造式を記せ。

問 2 局所麻酔薬としてもちいられるベンゾカインは、分子式  $C_9H_{11}NO_2$  で表されるベンゼンの<sup>145</sup>*p*-二置換体であり、トルエンを出発原料にして、1～4の4工程で合成される。以下の(i)～(v)の問いに答えよ。なお、には、問1(ii)のと同じ物質が入る。

1. トルエンに  と  の混合物を加えて加熱すると、化合物 X が得られる。この反応では複数の構造異性体が生じるが、*p*-置換体のみを分離して、2の反応にもちいる。
2. X を中性条件で  $KMnO_4$  水溶液と反応させた後、沈殿をろ過して除き、ろ液を ( ① ) にすると、化合物 Y が得られる。
3. Y を Sn の単体と過剰の塩酸をもちいて反応させた後、溶液を ( ② ) にす<sup>(c)</sup>る。生成物をエーテルで抽出した後、抽出液からエーテルを除くと、化合物 Z が得られる。なお、この反応において、Sn の単体は 4 価まで酸化される。
4. Z を  とともにエタノールと反応させた後に水を加え、溶液を ( ③ ) にすると、ベンゾカインが得られる。

(i) 文章中の  に当てはまる物質を、化学式で記せ。

(ii) 文章中の ( ① ) ～ ( ③ ) に当てはまる最も適切な溶液の液性を、次の (あ)～(う) からそれぞれ一つ選び、記号で答えよ。同じ記号を複数回選んでよい。

(あ) 酸性                      (い) 中性                      (う) 塩基性

(iii) 下線部(c)の化学反応式を記せ。Y とその生成物は構造式で示すこと。

(iv) X, Y, Z の中で最も融点が高いと予想される化合物を一つ選び、記号で答えよ。

(v) ベンゾカインの構造式を記せ。

このページは白紙です。

[IV] 次の問1と問2の答えを解答欄に記入せよ。

問1 次の文章を読み、以下の(i)~(iv)の問いに答えよ。

プラスチックは主に石油などの化石資源から合成されている。たとえば、フェノール樹脂はフェノールとホルムアルデヒドに触媒を加え、加熱すると得られる。フェノール樹脂は、一度硬化すると加熱しても再び軟化することはないので、熱硬化性樹脂とよばれる。<sup>(a)</sup>ホルムアルデヒドの製法の一つに、メタノールの蒸気を加熱した銅線に触れさせると進行する反応がある。<sup>(b)</sup>

一方、加熱すると軟らかくなり、冷却すると再び硬くなる性質をもつものを熱可塑性樹脂という。熱可塑性樹脂であるナイロン66 (6,6-ナイロン)は、アジピン酸とヘキサメチレンジアミンとの反応<sup>(c)</sup>で合成できる。ナイロン66もまたフェノールを原料にして、数段階の反応を経て合成<sup>(d)</sup>できる。すなわち、フェノールからアジピン酸とヘキサメチレンジアミンをそれぞれ合成することができるので、ナイロン66もまた石油や石炭などから合成された合成高分子である。

近年、再生可能なバイオマス由来のプラスチックが注目されている。たとえば、ポリ乳酸はデンプンなどの乳酸発酵から得られる乳酸を原料として合成される。<sup>(e)</sup>ポリ乳酸は環境中の微生物などのはたらきで最終的に水と二酸化炭素に分解される生分解性高分子の一つである。

- (i) 下線部(a)の特徴を示す理由を、樹脂の構造に基づいて15字以内で説明せよ。  
(ii) 下線部(b)および(c)の反応に関して有機化合物に注目したとき、反応の種類として最も適切なものを、次の(あ)~(お)からそれぞれ一つ選び、記号で答えよ。

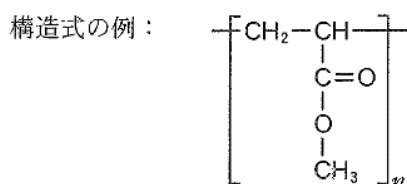
(あ) 酸化      (い) 還元      (う) 中和      (え) 縮合      (お) 付加



(iii) 下線部(d)に関して、理論上は1 mol のフェノール(分子量 94.0)から1 mol のアジピン酸(分子量 146)が合成でき、1 mol のフェノールから1 mol のヘキサメチレンジアミン(分子量 116)が合成できる。1.00 kg のナイロン 66 を合成するために、必要となる最小限のフェノールの質量[g]を有効数字 3 桁で求めよ。なお、もちいたフェノールはすべてナイロン 66 になるとし、またナイロン 66 の重合度は十分に大きく、末端は考慮しなくてよい。

(iv) 下線部(e)に関して、以下の(1)と(2)の問いに答えよ。

(1) 乳酸はアラニンのアミノ基がヒドロキシ基で置き換えられた構造を有する化合物であり、不斉炭素原子をもつ。ポリ乳酸の構造式を例にならって記せ。その構造式中の不斉炭素原子を○で囲め。



(2) あるポリ乳酸 0.100 mol をけん化するのに 6.40 kg の NaOH を要した。このポリ乳酸の分子量を有効数字 3 桁で求めよ。なお、末端は考慮しなくてよい。

問 2 以下の(i)と(ii)の問いに答えよ。

- (i) アラニン、グリシン、セリンのそれぞれ1分子からできるトリペプチドの構造異性体は何種類存在するか答えよ。なお、立体異性体は考慮しなくてよい。
- (ii) タンパク質分子において、隣接する2本のみの部分ペプチド鎖からつくられる $\beta$ -シート構造には、2種類の水素結合様式が存在することが知られている。図1の(A)と(B)は、たがいに異なる配置で上下に隣接する2本の部分ペプチド鎖を示している。これらを参照しながら、以下の(1)と(2)の問いに答えよ。

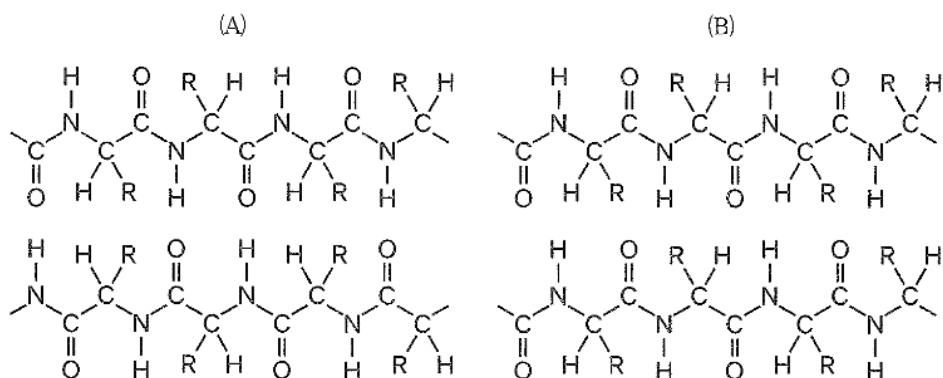


図1 (Rは任意のアミノ酸側鎖を示す)

- (1) 図1の(A)と(B)それぞれについて、図中の2本の部分ペプチドの間で $\beta$ -シート形成に寄与しているすべての水素結合を破線(---)で記せ。
- (2) 図2はあるタンパク質分子全体のペプチド鎖の折りたたみ構造を示したものである。それぞれの丸(○)はペプチド鎖を構成するアミノ酸を表しており、 $-\text{NH}_2$ と $-\text{COOH}$ はタンパク質の両末端の官能基である。図2の  で囲まれた領域は1枚の $\beta$ -シートを形成し、(あ)~(か)はそれぞれの記号の上下に位置する(部分ペプチド鎖間で水素結合を形成している)部分ペプチド対を示す。図1で(B)の構造に相当する水素結合様式をもつ部分ペプチド対を、(あ)~(か)の中からすべて選び、記号で答えよ。

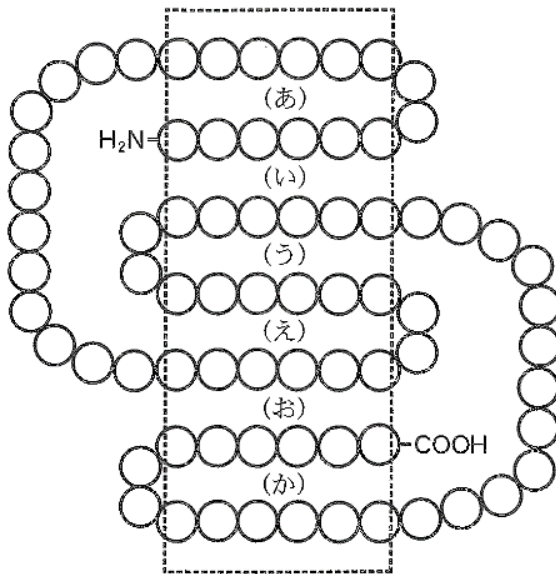


図 2

このページは白紙です。