

化 学 401 その 1

(注意) 第1問から第4問の解答にあたっては以下の注意事項に従うこと。

- 1 気体定数は $0.082 \text{ atm}\cdot\text{l}/(\text{K}\cdot\text{mol})$, 0°C は 273 K とする。
- 2 数値は、特にことわりのないかぎり、有効数字2桁で答えよ。
- 3 有機化合物の構造式は、図1に示す例にならって表すこと。
- 4 必要であれば、原子量は $\text{H} = 1.0$, $\text{C} = 12$, $\text{N} = 14$, $\text{O} = 16$ として計算せよ。

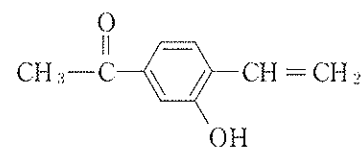


図1 構造式の例

第1問 次のAとBの文章を読み、下の問い(問1～8)に答えよ。

A (a)銅は、加工しやすく熱や電気の良導体であるので、古くから身のまわりでよく利用されている。銅を用いて次のような実験結果を得た。純粋な銅は赤みをおびた固体であるが、(b)電気コンロで約 800°C に加熱すると、表面が黒くなった。次に、(c)加熱した銅片を少量のメタノールを入れた試験管に投入して振ったところ、表面の黒色が消えた。一方、加熱によって黒くなった銅片は、(d)濃硝酸中に投入しても黒色が消えた。

問1 下線部(a)における伝導性に役だっている価電子はとくに何とよばれているか。その名前を示せ。

問1

自由電子

問2 下線部(b)における黒色物質の化学式を示せ。

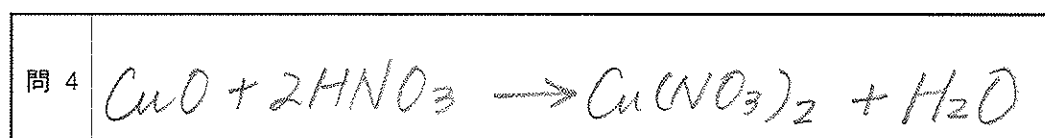
問2

CuO

問3 下線部(c)において黒色が消える理由を25文字以内で説明せよ。

問3 メタノールの酸化によって、酸化銅が銅に変化した。

問4 下線部(d)において黒色が消えるときの化学反応式を示せ。



B (e) 1.0 mol/l のアンモニア水 10 ml を、同濃度の塩酸 10 ml で中和した。次に中和後の溶液を用いて、沈殿の生成と溶解の実験を行った。(f)中和後の溶液に少量の硝酸銀溶液を加えると白い沈殿が生じた。しかし、(g)この溶液に濃い水酸化ナトリウム溶液を十分に加えたところ、生じた沈殿が溶けた。

問5 下線部(e)で中和が完結した溶液は、酸性・中性・アルカリ性のいずれを示すか。

問5

酸性

問6 下線部(f)における沈殿の化学式を示せ。

問6

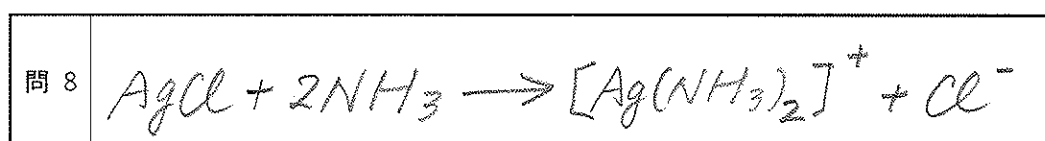
AgCl

問7 下線部(e)の中和後の溶液に、硝酸銀を加えずに水酸化ナトリウムを加えたときの生成物の名前を2つ示せ。

問7

塩化ナトリウム アンモニア

問8 下線部(g)において沈殿が溶けるときの化学反応式を示せ。



小計

点

化 学 401 その 2

第2問 次の文章を読み、下の問い(問1～7)に答えよ。

化合物の生成熱は成分元素の単体から生成するときの反応熱で表される。たとえば、炭素(固)と酸素(気)からの二酸化炭素(気)の生成熱は 394 kJ/mol、水素(気)と酸素(気)からの水(液)の生成熱は 286 kJ/mol である。一方、(a)エチレン(気)が完全燃焼して二酸化炭素(気)と水(液)を生成するときの反応熱は 1410 kJ/mol であり、(b)エチレンに水素が付加してエタンが生成するときの反応熱は 137 kJ/mol である。エチレンが重合して生成するポリエチレンは代表的な合成樹脂である。また、(c)ポリエチレンの構造単位に含まれる 4 つの水素原子のうち 1 つをヒドロキシル基に置換した構造を持つ水溶性高分子 A は、合成繊維ビニロンの原料である。この水溶性高分子は、単量体に相当する化合物の重合によって直接合成することができないため、(d)酢酸ビニルを重合して得られる高分子 B を(e)アルカリで加水分解(けん化)して合成される。

問1 下線部(a)について、熱化学方程式を示せ。



問2 成分元素単体からのエチレン(気)の生成熱を計算し、符号を付して示せ。

問2	-50 kJ/mol
----	------------

問3 問2のエチレン生成反応について、次の①～⑤のうちから正しい説明文の番号を1つ選べ。

- ① エチレン(気)の生成は、下線部(b)の反応と同様に、発熱反応である。
- ② エチレン(気)の生成は、下線部(b)の反応と同様に、吸熱反応である。
- ③ エチレン(気)の生成は、下線部(b)の反応とは異なり、発熱反応である。
- ④ エチレン(気)の生成は、下線部(b)の反応とは異なり、吸熱反応である。
- ⑤ 生成熱だけでは発熱反応か吸熱反応かを判断することはできない。

問3	④
----	---

問4 下線部(b)の反応には触媒が必要である。触媒の役割について、次の①～⑤のうちから正しい説明文の番号を2つ選べ。

- ① 反応物と活性化状態とのエネルギー差を小さくし、反応を速くする。
- ② 反応物と生成物とのエネルギー差を大きくし、反応を速くする。
- ③ 活性化エネルギーを高め、反応を速くする。
- ④ 活性化エネルギーの低い新たな反応経路をつくる。
- ⑤ 生成物が増加する方向に平衡を移動させる。

問4	① ④
----	-----

問5 8.4 g のポリエチレンを合成するために理論上必要なエチレンは、標準状態(0℃, 1 atm)で何 l であるかを計算せよ。

問5	6.7 l
----	-------

問6 下線部(c)と(d)の高分子 A, B の構造式を示せ。ただし、構造式は図2の例に従い、置換基を下側に向けて書け。

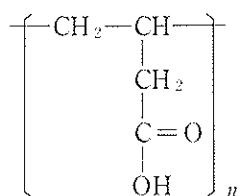
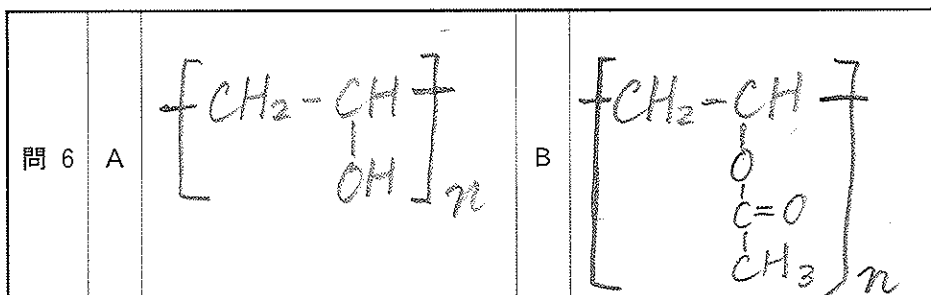


図2 高分子の構造式の例



問7 下線部(e)の反応が完全に進行しない場合、一分子内に A と B の構造単位を共に含む高分子が得られる。重合度 n を 2.0×10^3 として、(e)の反応で B の分子内のエステル基のうち 50 % が加水分解されて A の構造になった場合に得られる高分子の分子量を計算せよ。ただし、重合度および分子量の分布は無視できるものとする。

問7	1.3×10^5
----	-------------------

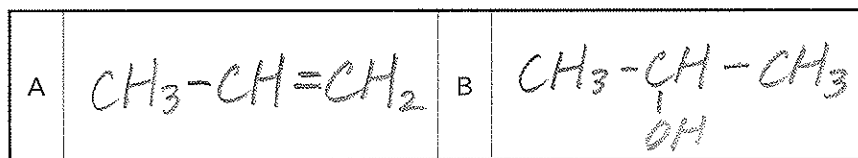
小計	点
----	---

化 学 401 その3

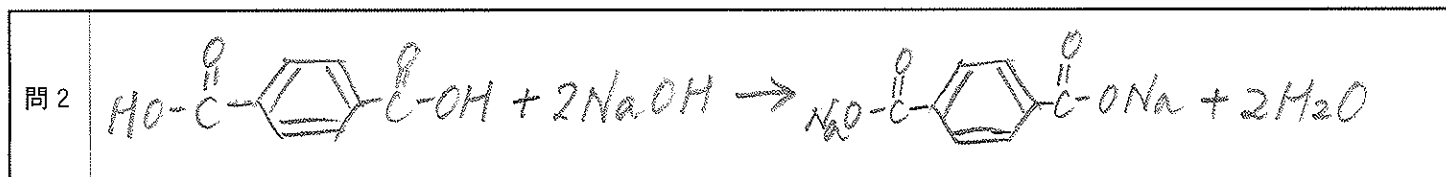
第3問 身のまわりの有機化合物に関する次の文章を読み、下の問い(問1～6)に答えよ。

- (1) (a) 高分子合成の原料である化合物Aに、硫酸を触媒として水を付加させると、(b) 2級アルコールBが得られる。 このアルコールを酸化するとケトンが生成する。このケトンは酢酸カルシウムを熱分解しても得られる。
- (2) p-キシレンを酸素で酸化すると、(c) ジカルボン酸が得られる。 (d) このジカルボン酸は高分子合成の原料である。
- (3) 果物は冷やした方が甘くなるのは、(e) 果物中のフルクトース(果糖)の6員環構造が温度により変化して、甘い方の型のフルクトースの量が多くなるからである。
- (4) フェーリング溶液を還元するこの化合物は、(f) 水銀塩を触媒としてアセチレンに水を付加させると得られるが、この反応は公害病の原因物質を副生してしまうため、現在では使われていない。
- (5) 輸入バナナの成熟には C ガスが使われている。この化合物は植物から微量に発生しており、果実の成熟促進作用を持つ。工業的には ア を熱分解して得られ、実験室ではエタノールを濃硫酸と160℃以上で加熱すると イ 反応が起こり、この化合物が得られる。
- (6) オゾンの化学式は D であり、強い ウ 作用を有しているため、トイレや冷蔵庫の臭い成分(微量の有機物)を分解する。成層圏に存在するオゾン層は生物に有害な エ を吸収するが、冷媒などとして使用される オ の一部によって破壊されることがわかり、大きな地球環境問題になっている。

問1 下線部(a)の化合物Aの構造式を示せ。また下線部(b)の2級アルコールBの構造式を示せ。



問2 下線部(c)のジカルボン酸1モルを2モルの水酸化ナトリウムと処理すると、ジナトリウム塩が得られる。この反応式を示せ。なお、ジカルボン酸の部分については構造式で示せ。

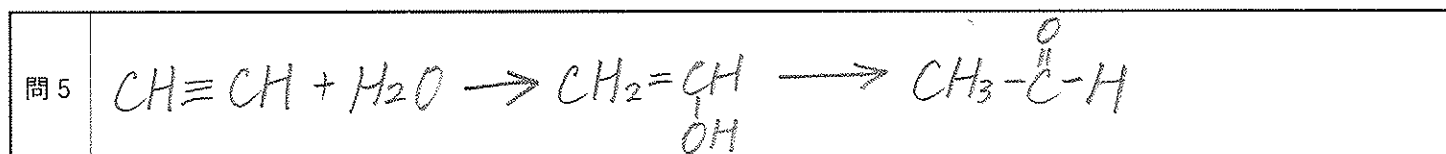


問3 下線部(d)のジカルボン酸から得られる代表的な高分子化合物の名前を示せ。

問4 下線部(e)の6員環構造には2つの型がある。それらの2つの型の名前を示せ。

問3	ポリエチレンテレフタレート	
問4	α 型	β 型

問5 下線部(f)の反応式を不安定な中間生成物も書き入れて示せ。ただし、水銀塩は反応式に書き入れる必要はない。



問6 上の文章(5)、(6)の空欄 ア ～ オ に語句を、C、D に化学式を入れて文章を完成させよ。

ア	ナフサ	イ	脱水(又は脱離)	ウ	酸化	エ	紫外線
オ	フロン	シ	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	ス	O_3		

小 計	点
-----	---

化 学

4 0 1

その 4

第4問 次の文章を読み、下の問い(問1～4)に答えよ。

1つの分子の中にアミノ基($-\text{NH}_2$)とカルボキシル基($-\text{COOH}$)をもつ化合物をアミノ酸という。アミノ酸は、酸と塩基の両方の性質を有しており、結晶中、または中性に近い水溶液中では **ア** の形をとっている。タンパク質の生合成に使われるアミノ酸は、全て α -アミノ酸(一般式： $\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$)であり、 **イ** 以外のアミノ酸は不斉炭素をもつため、 **ウ** が存在する。タンパク質は種々のアミノ酸がペプチド結合により多数つらなった高分子化合物である。タンパク質を加水分解したとき、 α -アミノ酸のみを生じるものを **エ** タンパク質、 α -アミノ酸以外に糖、リン酸、色素などを生じるものを **オ** タンパク質という。(a)タンパク質水溶液を濃硝酸とともに加熱すると黄色になり、冷却後、アンモニア水を加えると橙黄色になる。この呈色反応は、タンパク質分子中のベンゼン環が **カ** されることによる。また、タンパク質水溶液に水酸化ナトリウムの固体を加えて加熱し、酢酸で中和後、酢酸鉛(Ⅱ)水溶液を加えると、黒色の沈殿 **キ** を生成する。この反応は、 **ク** 原子を含むタンパク質の検出に用いられる。

ペプチドを酸性溶液中で加熱することにより、 α -アミノ酸まで完全に加水分解することができる。直鎖状のペプチドA(分子量：635)とB(分子量：447)について次のような実験を行なった。

[実験]：ペプチドAとBを酸性溶液中で加熱し、 α -アミノ酸まで完全に加水分解した。ペプチドAを加水分解するとアラニン(分子量：89、 $\text{R}:\text{CH}_3-$)、リシン(分子量：146、 $\text{R}:\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-$)、グルタミン酸(分子量：147、 $\text{R}:\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-$)、セリン(分子量：105、 $\text{R}:\text{HO}-\text{CH}_2-$)、アスパラギン酸(分子量：133、 $\text{R}:\text{HOOC}-\text{CH}_2-$)の5種類の α -アミノ酸を生じた。

ペプチドBを加水分解するとアラニン、リシン、アスパラギン酸の3種類の α -アミノ酸を生じた。

問1 文章中の空欄 **ア** ～ **ク** にあてはまる語句を示せ。ただし、 **キ** は、化学式で示せ。

ア	双性イオン	イ	グリシン	ウ	光学異性体	エ	単純
オ	複合	カ	ニトロ化	キ	PbS	ク	硫黄

問2 下線部(a)について以下の問いに答えよ。

① この反応の名称を示せ。

① キサントプロテイン反応

② ヒトの必須アミノ酸の中で、この反応により呈色するものを二つ示せ。

② フェニルアラニン チロシン

問3 実験において、一分子のペプチドAを完全に加水分解したときに生成した各 α -アミノ酸は、それぞれ何分子となるかを示せ。

アラニン	リシン	グルタミン酸	セリン	アスパラギン酸
1	1	1	2	1

問4 ペプチドAとBをそれぞれpH7.0の水溶液中に溶かし、それらの少量を細長い紙の中央部に吸着させた後、pH7.0の緩衝液中で電気泳動を行なった。ペプチドAとBはそれぞれ、陽極、陰極のどちらに移動するか示せ。なお、どちらにも移動しない場合は「移動しない」と記せ。

ペプチドA	陽極	ペプチドB	陽極
-------	----	-------	----

小 計	点
-----	---