

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. 数値は有効数字3桁で記し、次の例のように表せ。例) 3.12×10^2 kg
ただし、問題文中に指示がある場合にはその指示に従うこと。
2. 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。
3. 原子量は次の値を用いること。H = 1.00, C = 12.0, O = 16.0
4. 酢酸の電離定数は $K_a = 2.80 \times 10^{-5}$ mol/l, 電離度は1に比べて無視できる程小さいものとする。
5. $\log 2 = 0.301, \log 2.8 = 0.447, \log 3 = 0.477, \sqrt{1.4} = 1.18$ とする。

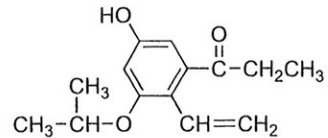


図1 構造式の例

第1問 次の文章を読み、下の問い(問1~3)に答えよ。

弱酸と[ア]の混合溶液に少量の酸や塩基を加えてもpHがほとんど変化しない時、この溶液は[イ]作用をもっているという。

例えば、酢酸と酢酸ナトリウムの混合水溶液中では、酢酸は電離し、下記のような電離平衡が保たれている。



一方、酢酸ナトリウムは完全に電離している。そして、混合溶液中に[1]が多量に存在するため、少量の酸を加えると、[I]の反応が進み、混合溶液中に[2]が多量に存在するため少量の塩基を加えると、[II]の反応が進む。したがって、この溶液に酸を加えても、塩基を加えても、pHはほとんど変化しない。

ところで、生体ではpHがほとんど変化しないように、 CO_2 が利用されている。生体内で CO_2 が次のように反応し、炭酸・重炭酸[イ]系が形成される。



この系では、[3]が H^+ を放出し、[4]が H^+ を受けとることにより、[イ]作用が形成されている。

さらに、生体内で[イ]作用を行う主要なイオンは、 H_2PO_4^- と HPO_4^{2-} である。これらのうち、[5]が H^+ を放出し、[6]が H^+ を受けとって、[イ]作用が形成されている。

問1 [ア][イ]にあてはまる語句を、[1]~[6]にあてはまる化学式を、[I][II]にあてはまる化学反応式をかけ。

問1	[ア] 弱酸塩			[イ] 緩衝		
	[1] CH_3COO^-	[2] CH_3COOH	[3] H_2CO_3	[4] HCO_3^-	[5] H_2PO_4^-	[6] HPO_4^{2-}
	[I] $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$			[II] $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$		

問2 (a) 0.200 mol/l の酢酸溶液の電離度を求めよ。(b) 0.200 mol/l の酢酸溶液のpHを求めよ。

問2	(a) 1.18×10^{-2}	(b) 2.63
----	---------------------------	----------

問3 0.200 mol/l の酢酸溶液と0.200 mol/l 酢酸ナトリウム溶液を等量加えて、混合溶液を作った。

- (a) この混合溶液のpHを求めよ。(b) この混合溶液1.0 lに10.0 mol/lの塩酸1.0 mlを加えた。塩酸を加えても、全体の体積は変わらないものと仮定し、反応後の水素イオン濃度を求めよ。

問3	(a) 4.55	(b) 3.42×10^{-5} mol/l
----	----------	---------------------------------

小計	点
----	---

化学 401 その2

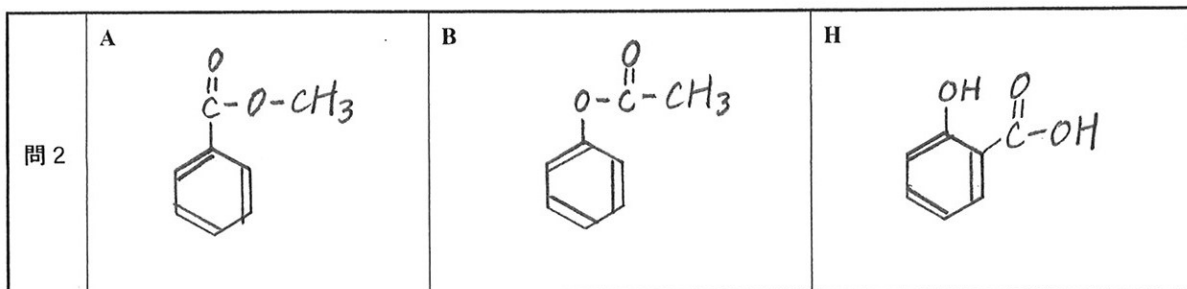
第2問 次の文章を読み、下の問い(問1~5)に答えよ。

炭素、水素、酸素からなる化合物 A および B がある。A および B の分子量はともに 136 で、フェーリング液とともに加熱しても赤色沈殿を生じない構造異性体の関係にある。A を加水分解すると化合物 C と化合物 D が得られ、B を加水分解すると化合物 E と化合物 F が得られた。C は触媒を用いてトルエンを空気酸化することでも得られる。E はベンゼンスルホン酸をアルカリ融解して生じる化合物 G を水に溶かし、二酸化炭素を通じることで合成できる。また、固体の G を高温・高圧下で二酸化炭素と反応させ、希硫酸で中和すると化合物 H が得られる。

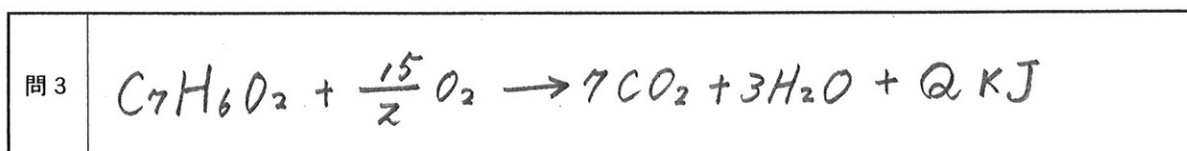
問 1 化合物 A 25.5 mg を完全に燃焼させると、二酸化炭素 66.0 mg、水 13.5 mg が得られた。化合物 A の分子式をかけ。

問 1	$C_8H_8O_2$
-----	-------------

問 2 化合物 A、化合物 B ならびに化合物 H の構造式をかけ。



問 3 化合物 C (固体) を完全に燃焼したときの熱化学方程式をかけ。ただし、燃焼熱は Q kJ/mol とする。



問 4 化合物 C (固体) の生成熱 (385 kJ/mol)、二酸化炭素 (気体) の生成熱 (394 kJ/mol) および水 (液体) の生成熱 (286 kJ/mol) を用いて、化合物 C (固体) の燃焼熱を求めよ。

問 4	3231	kJ/mol
-----	------	--------

問 5 化合物 E と化合物 I の混合物を加熱したところ、熱硬化性樹脂が得られた。I の化合物名と得られた樹脂名をかけ。

問 5	化合物名 ホルムアルデヒド	樹脂名 フェノール樹脂
-----	--	--

小計	点
----	---

化学 401 その3

第3問 次の文章を読み、下の問い（問1～4）に答えよ。

分子式が $C_7H_{14}O_2$ であり不斉炭素原子をもつ化合物Aを加水分解すると、化合物Bと化合物Cが生成する。分子式が $C_5H_{12}O$ である化合物DにはDを含めて（ア）種類の構造異性体が存在する。その中で、Dと化合物Eを含む（イ）種類の構造異性体は不斉炭素原子をもつ。Eにナトリウムを加えても反応しないが、Dにナトリウムを加えると（ウ）が発生する。Dをおだやかに酸化すると化合物Fが生成し、Fをさらに酸化するとBが生成する。Cをおだやかに酸化すると化合物Gが生成する。Gは、工業的には触媒を用いて化合物Hを酸化することによりつくられる。Cに濃硫酸を加えて約130℃で加熱すると、分子間で（エ）反応が起こり化合物Iが生成する。また、Cに濃硫酸を加えて約170℃で加熱すると、分子内で（エ）反応が起こりHが生成する。Hは臭素と付加反応を起こす。

問1 空欄（ア）～（エ）にあてはまる数字または語句をかけ。

問1	(ア) 14	(イ) 4	(ウ) 水素	(エ) 脱水
----	--------	-------	--------	--------

問2 化合物A～Iの構造式をかき、不斉炭素原子には*印を付けよ。ただし、不斉炭素原子に結合している置換基の立体配置は無視してよい。

問2	A $CH_3-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{ }}{C^*}H-\overset{\overset{O}{ }}{C}-O-CH_2-CH_3$	B $CH_3-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{ }}{C^*}H-\overset{\overset{O}{ }}{C}-OH$	C CH_3-CH_2-OH
	D $CH_3-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{ }}{C^*}H-CH_2-OH$	E $CH_3-O-\overset{\overset{CH_3}{ }}{C^*}H-CH_2-CH_3$	F $CH_3-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{ }}{C^*}H-\overset{\overset{O}{ }}{C}-H$
	G $CH_3-\overset{\overset{O}{ }}{C}-H$	H $CH_2=CH_2$	I $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$

問3 アンモニア性硝酸銀溶液を加えてあたためると銀を析出する2つの化合物の記号（A～I）と、この反応の名称をかけ。

問3	記号 F, G	反応の名称 銀鏡反応
----	---------	------------

問4 ヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えてあたためると特有のにおいをもつ黄色結晶を生じる2つの化合物の記号（A～I）と、この反応の名称をかけ。

問4	記号 C, G	反応の名称 ヨードホルム反応
----	---------	----------------

小計	点
----	---

化学 401 その4

第4問 次の文章を読み、下の問い(問1～3)に答えよ。

生命活動の基本をになうタンパク質はアミノ酸が(ア)結合により多数縮合している。グリシンを除くアミノ酸は α -炭素への置換基の立体配置により(イ)異性体が存在する。酵素は触媒する反応に特異性が高く、反応を起こす特定部位は(ウ)と呼ばれる。アミノ酸は分子内にアミノ基とカルボキシル基を持ち、水溶液に電流を流したときに、アミノ酸が陰極および陽極いずれの極にも移動しないpHがあり、これを(エ)と呼ぶ。タンパク質を構成するアミノ酸の配列順序を一次構造というが、さらに水素結合によりらせん状の(オ)構造のような二次構造を形成する場合もある。

常温常圧下で豆科植物に寄生する(カ)菌が空気中の窒素を固定することで有機窒素化合物が作られるが、生物が排泄する窒素を含む有機物は土壌や水中の微生物による分解を受け無機化する。この両者を含めて窒素の(キ)という。植物の葉では光合成反応により空気中の(ク)が固定され生体に必要な有機化合物を提供する。この反応は地球温暖化を防ぐ面からも重要な反応と考えられる。日本酒は米中のデンプンを麹カビにより(ケ)に分解し、(ケ)に酵母を働かせて(コ)を作る。グリセリドはグリセリンと脂肪酸から(サ)化反応で作られる。デンプン分子はらせん構造をとっていて(シ)と反応して青紫色を示すが、セルロースは反応を示さない。

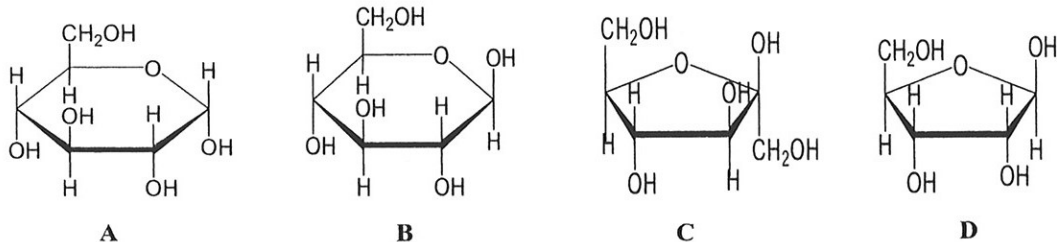
問1 文章中の空欄(ア)～(シ)に入る適切な語句をかけ。

問1	(ア) ペプチド	(イ) 光学	(ウ) 活性部位	(エ) 等電点	(オ) α -ヘリックス	(カ) 根粒
	(キ) 固定	(ク) 二酸化炭素	(ケ) α -グルコース	(コ) エタノール	(サ) エステル	(シ) ヨウ素

問2 グリセリンと3分子の脂肪酸(RCOOH)からトリグリセリドができるが、グリセリンとトリグリセリドの構造式をかけ。

問2	グリセリン $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-OH} \\ \\ \text{CH-OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-OH} \end{array}$	トリグリセリド $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-O-C(=O)-R} \\ \\ \text{CH-O-C(=O)-R} \\ \\ \text{CH}_2\text{-O-C(=O)-R} \end{array}$
----	--	---

問3 次のA～Dの構造式から α -グルコースの環状構造式を選び、記号(A～D)で答えよ。



問3	A
----	---

小計	点
----	---