

化学問題 I

次の文(a), (b)を読んで, 問1~問6に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。ただし, 問題文中のLはリットルを表す。

(a) 分子の電子式は最外殻電子の配置を示すが, 元素記号のまわりに電子対をただ平面的に並べただけであり, 実際の分子の構造を直接反映しているわけではない。しかし, 電子式から分子の構造を推測することができる。電子対は互いに反発しあうため, その反発力が最小となる分子構造をとると仮定する。例えば, アンモニアでは, 窒素原子のまわりに3組の共有電子対および1組の非共有電子対が存在することから, 図1に示すように, 4組の電子対が窒素原子を中心とする四面体形の頂点方向に位置する。そのため, 分子の構造は三角錐形となる。水の場合, 酸素原子のまわりに 組の共有電子対と 組の非共有電子対による 組の電子対が存在することから, 分子の構造は 形となることが推測される。また, 二重結合や三重結合を有する分子の構造を推測するときには, これらの結合は1組の電子対とみなしてよい。したがって, 二酸化炭素では, 炭素原子のまわりには非共有電子対がなく, 二重結合が2組存在することから, 分子の構造が 形となることが予想できる。

さて, 酸素 O_2 とオゾン O_3 について考える。酸素分子を電子式で表すと, 1つの酸素原子の最外殻電子は 個なので, 酸素分子として 個の最外殻電子を配分することになる。したがって, 組の電子対を共有する 重結合が生じる。一方, オゾンは環状構造をとらず鎖状構造であり, その電子式は, のようになる。

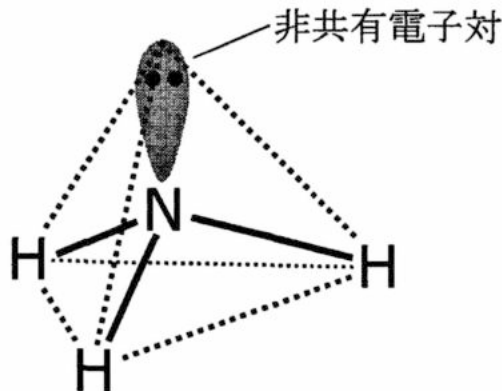
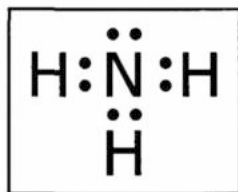


図 1

問 1 ~ に適切な語句あるいは数字を記入せよ。

問 2 に適切な電子式を次の例にならって記入せよ。

電子式の記入例：



問 3 電子式にもとづきオゾンの構造を予測し、その構造をとる理由を解答欄の枠の範囲内で記せ。

(b) 物質は、構成する分子の分子間力などによって様々な性質や状態変化を示す。

実在気体は、気体分子の分子間力や分子自身の体積により、理想気体とは異なる振る舞いをする。分子の間に働く力には、強い引力を与える水素結合や、弱い引力のファンデルワールス力などがある。ファンデルワールス力は、構造が似た分子では、分子量が{コ：① 大きいほど大きい、② 大きいほど小さい}傾向がある。分子間の引力は、理想気体に比べて気体の圧力を小さくする効果を及ぼす。また、温度一定の条件において、体積を小さくした場合には、分子間の平均距離が短くなるため、引力の効果は{サ：① 大きくなる、② 小さくなる}。一方、気体分子自身の大きさの効果により、理想気体と比較して、気体分子自身の

大きさの分だけ、分子が運動できる部分の体積が{シ：① 大きくなる、② 小さくなる}。この気体分子自身の大きさの効果は、高圧のときに、より大きくなる。

このような分子間力や分子自身の体積の効果を調べるために、次の量 Z を考える。

$$Z = \frac{pV}{nRT}$$

ここで、 p は圧力 [Pa]、 V は体積 [L]、 T は絶対温度 [K]、 n は物質量 [mol]、 R は気体定数 [Pa・L/(K・mol)] である。理想気体の場合は、 Z は常に 1 であるが、実在する物質の場合には、分子間力や分子自身の体積の効果により、 Z は 1 からずれる。

図 2 に酸素 O_2 、オゾン O_3 、水素 H_2 、および水 H_2O の Z の振る舞いを示す。ここでは、容器 A~D に、それらの分子が別々に等しい物質量で入っているが、どの容器にどの物質が入っているかは不明である。図 2 では、これらの物質を温度 {ス：① 90 °C、② 100 °C、③ 110 °C} で圧縮したときの Z の変化を示している。図 2 左図は、容器 A~D に入っている物質の変化、また図 2 右図は、容器 A および B に入っている物質の高圧下での振る舞いを表している。容器 D に入っている物質では、圧力 p' において Z が急激に変化した。

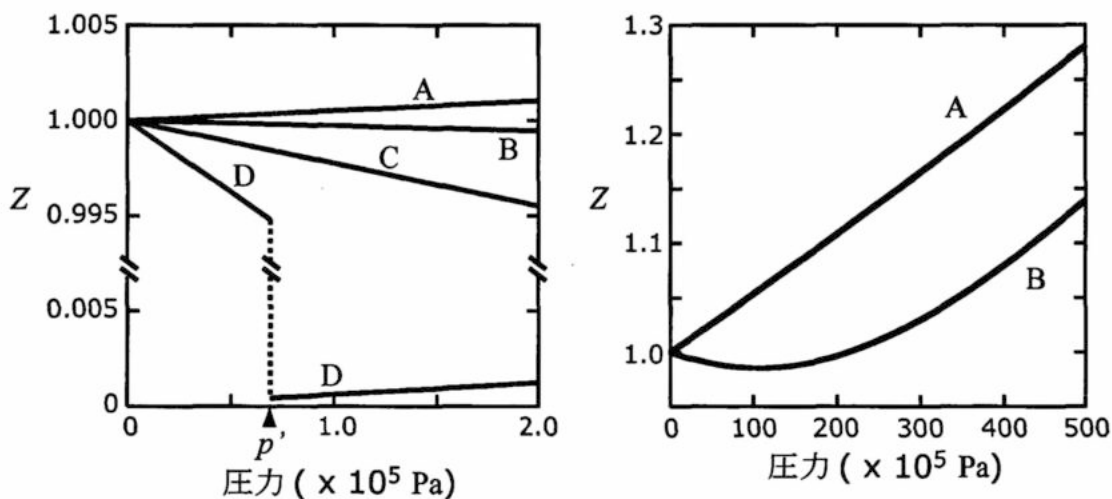


図 2

問 4 {コ}～{シ}の適切な語句を選び，番号で答えよ。

問 5 容器 A～D に入っている物質を答えよ。

解答は物質名でも化学式でもかまわない。

問 6 容器 D に入っている物質について次の問いに答えよ。

(1) 圧力を上げていくときに，圧力 p' で何が起きたか次の選択肢から選べ。

(あ) 蒸 発， (い) 融 解， (う) 凝 縮，

(え) 凝 固， (お) 昇 華

(2) 圧力 p' を何というか答えよ。

(3) 物質の温度として適切なものを {ス} から選び，番号で答えよ。

化学問題 II

次の文を読んで、問1～問6に答えよ。解答は所定の解答欄に記入せよ。問題文中のLはリットルを表す。必要ならば、 $\sqrt{2} = 1.41$ 、 $\sqrt{3} = 1.73$ の値を用いよ。

図1に示す温度を一定に保つことのできる体積一定の容器中で、(1)式で示される反応を行った。ただし、すべての成分は気体状態にあり、理想気体とみなせる。

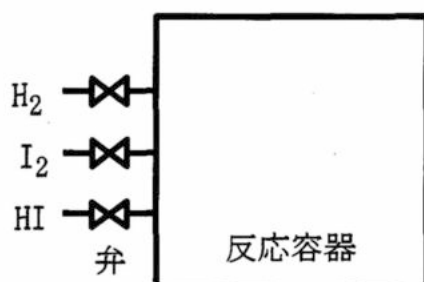


図1



ヨウ化水素が生成する右方向の反応(正反応)は発熱反応である。水素 H_2 、ヨウ素 I_2 、ヨウ化水素 HI のモル濃度をそれぞれ $[\text{H}_2]$ 、 $[\text{I}_2]$ 、 $[\text{HI}]$ と表すと、(1)式の正反応の反応速度 v_1 は(2)式で、逆反応の反応速度 v_2 は(3)式で表される。

$$v_1 = k_1 [\text{H}_2] [\text{I}_2] \quad (2)$$

$$v_2 = k_2 [\text{HI}]^2 \quad (3)$$

ただし、 k_1 、 k_2 は温度だけに依存する定数(反応速度定数)である。

容器中の各成分の濃度を測定し、各測定時刻における $\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$ の値を求めた。温度の変更ならびに気体を容器に入れるのに要する時間は無視できるものとする。

実験 1 : 1.0 mol の H_2 と 3.0 mol の I_2 を容器に入れて温度 T_1 で反応させたところ、40 秒後には容器内の各成分の濃度が変化しなくなり、化学平衡に到達した。そこに温度 T_1 で 2.0 mol の H_2 を補給して再び化学平衡に到達するまで反応させた。図 2 はこの実験における $\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$ の値の変化を示したものである。

この実験結果から温度 T_1 における(1)式で示される反応の平衡定数の値がわかる。これ以降の問題の解答に必要な場合は、図 2 のグラフから求めた温度 T_1 における平衡定数の値を用いよ。

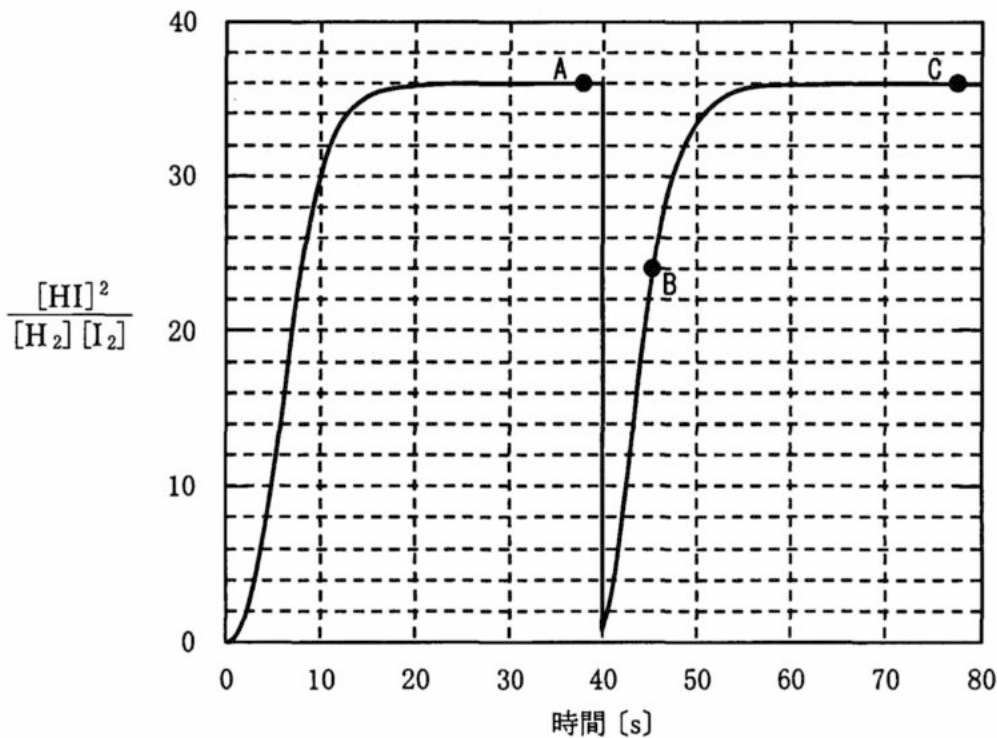


図 2

問 1 反応開始後 40 秒から 60 秒の間のある時点において、容器内の H_2 の物質量が 0.8 mol であった。このときの容器内の HI の物質量を求めよ。

問 2 図 2 の点 A における容器内の圧力を P としたとき、点 B、点 C のそれぞれにおける容器内の圧力を P を用いた式で表せ。

問 3 化学平衡状態に達するまでの間、反応の進行に伴って、(2)式に示される正反応速度は減少し、(3)式に示される逆反応速度は増加する。化学平衡状態に達すると、正反応速度と逆反応速度は等しくなり、みかけの反応速度はゼロになる。温度 T_1 における(1)式の正反応の反応速度定数は $k_1 = 48 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ である。温度 T_1 における逆反応の反応速度定数 k_2 を有効数字 2 桁で求めよ。

実験 2 : 7.0 mol の HI と 1.0 mol の H_2 を容器に入れ、温度 T_1 で 40 秒間反応させたところ化学平衡に到達した。そこに 1.0 mol の H_2 (温度 T_1) を補給してさらに 30 秒間反応させたところ再び化学平衡に到達した。そこで、温度を $T_2 (> T_1)$ に上げたところ 10 秒後には新しい化学平衡状態に達した。

問 4 下線部①の化学平衡状態における I_2 の物質量を有効数字 2 桁で求めよ。計算過程も含めて、解答欄の枠の範囲内で記せ。

問 5 図 3 は、実験 2 における反応開始後 3 秒以降の $\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$ の変化を表そうとしたグラフである。しかし、このグラフには明らかな誤りが 2 つある。2 つの誤りを指摘し、それぞれについてその判断の根拠を解答欄の枠の範囲内で記せ。

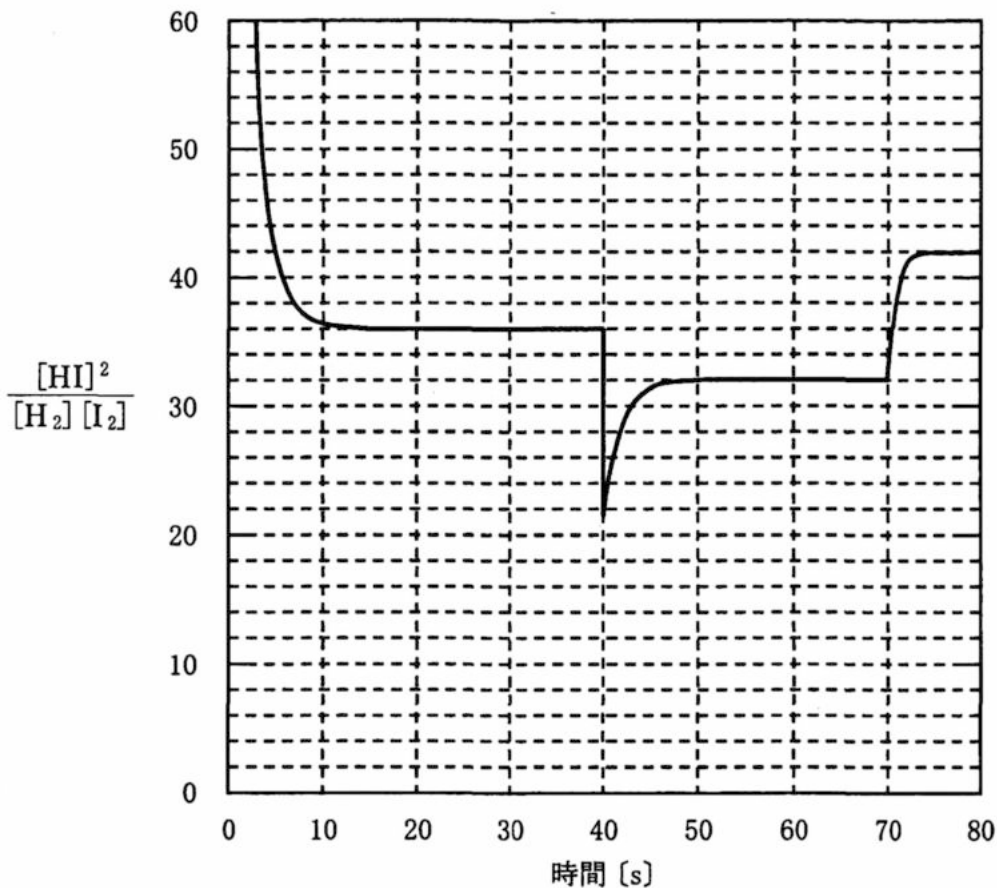


図 3

実験 3 : 3.0 mol の H_2 と 3.0 mol の I_2 ならびに 2.0 mol の HI を容器に入れて温度 T_1 で化学平衡に達するまで反応させた。

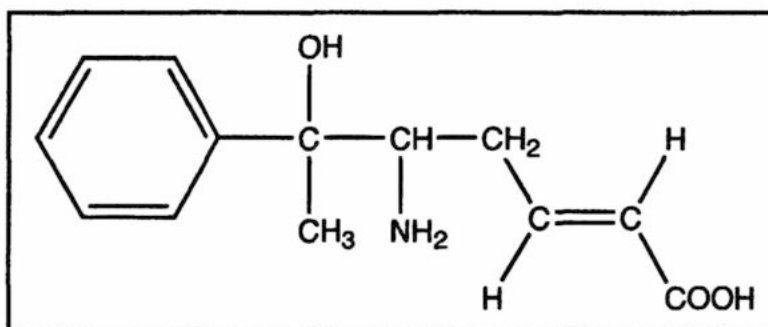
問 6 下に示す気体混合物のうち、温度 T_1 で化学平衡に達するまで反応させたときに、各成分の物質量が実験 3 の場合と同じになるものを (あ) ~ (え) の中からすべて選び、記号で答えよ。

- (あ) H_2 4.0 mol, I_2 4.0 mol の混合物
- (い) H_2 1.5 mol, I_2 1.5 mol, HI 1.0 mol の混合物
- (う) H_2 2.0 mol, I_2 2.0 mol, HI 4.0 mol の混合物
- (え) H_2 1.0 mol, I_2 3.0 mol, HI 4.0 mol の混合物

化学問題 III

次の文(a), (b)を読んで, 問1~問5に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。なお, 構造式を記入するときは, 記入例にならって記せ。

構造式の記入例:



- (a) 分子式 $C_{30}H_{25}NO_5$ で示される化合物 A を完全に加水分解したところ, 物質量の比 2 : 1 : 1 で化合物 B, 化合物 C, 化合物 D からなる混合物が得られた。化合物 B は芳香族炭化水素 E を酸化した後に分解することでアセトンと共に得られた。この方法は ア と呼ばれ, アセトンと化合物 B の工業的製法である。化合物 C は芳香族炭化水素 E と同じ分子式で表される芳香族炭化水素 F を過マンガン酸カリウムで酸化することで得られた。芳香族炭化水素 F を イ と濃硫酸の混合物に加えて反応させると化合物 G が得られた。なおこの際, 他の構造異性体は全く生成しなかった。化合物 G に鉄 Fe と塩酸を作用させて反応させた後に水酸化ナトリウムを加えると化合物 D が得られた。

問 1 ア には適切な語句, イ にはあてはまる化学式を記入せよ。

問 2 化合物 B, C, D, E の構造式をそれぞれ記せ。

問 3 化合物 B, C, D のそれぞれについて, 以下の記述(あ)~(お)からあてはまるものをすべて選び, 記号で答えよ。

- (あ) 希塩酸を加えると塩を形成して溶解する。
- (い) 炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると塩を形成して溶解する。
- (う) 水酸化ナトリウム水溶液を加えると塩を形成して溶解する。
- (え) 塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えると赤紫色~青色に呈色する。
- (お) 加熱すると分子内で脱水が起こり, 酸無水物が得られる。

- (b) 分子式 C_6H_{12} で示されるアルケンには構造異性体が多数存在する。これら全ての構造異性体に金属触媒存在下で水素 H_2 を付加させると、互いに構造異性体の関係にある 5 種類のアルカン が得られる。
①

問 4 アルカンは酸化剤、還元剤、酸、塩基などと反応しにくい、光照射下で塩素 Cl_2 と反応して、水素原子が塩素原子に置換される。下線部①の 5 種類のアルカンそれぞれにおいて、水素原子 1 個を塩素原子で置換するとしたとき、考えられる生成物の構造異性体のうち、不斉炭素原子を持たない構造異性体の総数を記せ。

問 5 同一の分子式 C_6H_{12} で示されるアルケン H, I, J, K がある。以下の文を読んで H, I, J, K の構造式をそれぞれ記せ。なお構造式を記載する上においては、光学異性体は区別しないものとする。

H, I, J, K にはシス・トランス異性体が存在しない。H に臭素 Br_2 が付加した化合物は不斉炭素原子を 2 つ有する。I と J に臭素 Br_2 が付加した化合物は、いずれも不斉炭素原子を持たない。J と K に金属触媒存在下で水素 H_2 を付加させると、同一の化合物が得られる。

化学問題 IV

次の文(a), (b)を読んで, 問1~問4に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。ただし, 問題文中のLはリットルを表す。また, 原子量は, $H = 1.00$, $C = 12.0$, $O = 16.0$ とし, 気体の1.00 molの体積は標準状態で22.4 Lとする。問題文中の%は質量パーセント濃度を表す。

(a) 飽和脂肪酸であるステアリン酸と不飽和脂肪酸であるオレイン酸は, 炭素数が等しいが融点は大きく異なる。この融点の違いには, 脂肪酸分子どうしが密に集合するかどうかが大きく影響している。ステアリン酸の炭化水素基は, 各炭素間の結合を軸にして回転{ア: ①する, ②しない}ので, 安定な状態として伸びきった形をとることができる。その状態では分子どうしが密に集合し{イ: ①共有結合, ②イオン結合, ③ファンデルワールスカ}による相互作用が大きくなる。オレイン酸は, 炭化水素基がシス型二重結合の部分で折れ曲がるので, ステアリン酸に比べて分子どうしが{ウ: ①更に密に集合し, ②密に集合できず}, イによる相互作用は{エ: ①より大きく, ②より小さく}なる。その結果, オレイン酸はステアリン酸に比べて{オ: ①より大きい, ②より小さい}熱エネルギーを与えることで分子どうしの配列が乱れ液体状態となる。このことがステアリン酸と比べてオレイン酸が{カ: ①より高い, ②より低い}融点を示す主な理由のひとつである。

問1 {ア}~{カ}について適切な語句を選び, その番号を解答欄に記せ。

問2 高級脂肪酸のナトリウム塩をセッケンとよぶ。セッケンは分子内に親水基と疎水基の両方をもち, 水と油をなじませる作用を示す界面活性剤である。

図1に示す化合物Aも界面活性剤である。いま各々1 mLの溶液が入った2本の試験管がある。一方は化合物Aの水溶液で, 他方はセッケンの一種であるオレイン酸ナトリウムの水溶液である。濃度はいずれも1%である。

2つの試験管に対して(あ)~(き)の各操作を行ったとき, 結果を目で見るこ

とによってオレイン酸ナトリウム水溶液であることを判別できるのはどれか。(あ)～(き)からあてはまるものをすべて選び、解答欄にその記号を記せ。

- (あ) 1% フェノールフタレイン溶液を数滴加えて混合する。
- (い) 0.1% メチルオレンジ溶液を数滴加えて混合する。
- (う) 0.1 mol/L 塩酸を数滴加えて混合する。
- (え) オリーブ油 0.1 mL を加えて混合する。
- (お) 0.1 mol/L 塩化マグネシウム水溶液を数滴加えて混合する。
- (か) アンモニア性硝酸銀溶液 3 mL を加え、60 °C に加温する。
- (き) 3% 臭素水 0.1 mL と混合する。

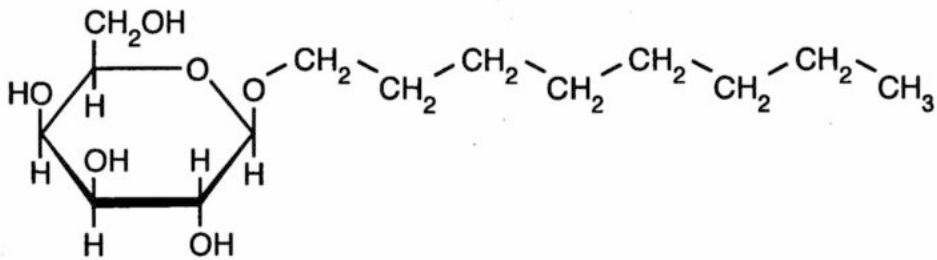


図 1

(b) グリセリンに脂肪酸と糖が結合した化合物をグリセロ糖脂質とよぶ。例えば図 2 に示す化合物は、ある微生物に含まれるグリセロ糖脂質のひとつである。

別の微生物から単離された化合物 B は、グリセリンの隣り合う炭素原子に結合した 2 つのヒドロキシ基がそれぞれ脂肪酸とエステル結合を形成し、残る 1 つのヒドロキシ基が二糖類と脱水縮合したグリセロ糖脂質である。この化合物 B について、以下に示す実験 1～実験 4 を行った。

なお単糖を構成する炭素原子の位置番号は図 3 のとおりとする。また、糖の炭素 1 上のヒドロキシ基が他の分子と脱水縮合した結合をグリコシド結合という。以下の実験における反応は全て完全に進行し、操作での損失はないものとする。

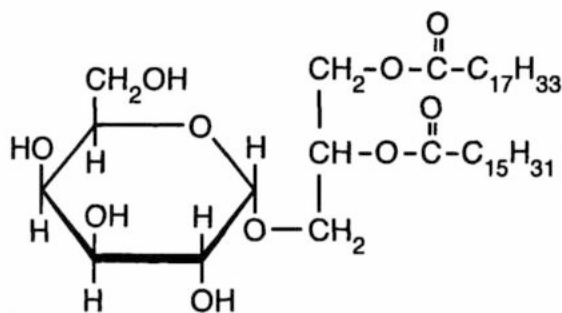


図 2

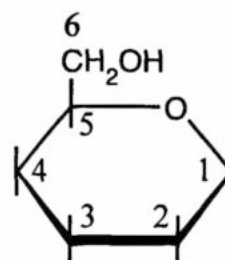


図 3

実験 1 : ある量の化合物 B を 0.200 mol/L 水酸化カリウム溶液でけん化したところ 10.0 mL を要した。けん化後の反応液を酸性にしたところ 1 種類の脂肪酸 C 0.508 g と化合物 D が生成した。ただし、このけん化処理では化合物 B のエステル結合以外は切断されなかった。

実験 2 : 実験 1 に用いたのと同じ量の化合物 B に金属触媒の存在下で水素 H₂ を付加させたところ、標準状態で 44.8 mL の水素 H₂ が消費された。

実験3：実験1で得られる化合物Dは、グリセリンと二糖類がグリコシド結合でつながったものである。この化合物Dに、 β -グルコースの炭素1と他の化合物の間のグリコシド結合を加水分解する酵素 β -グルコシダーゼを作用させると、グリセリンとグルコースが生成する。一方、 α -グルコースの炭素1と他の化合物の間のグリコシド結合を加水分解する酵素 α -グルコシダーゼを作用させても、化合物Dは分解されない。

実験4：糖をヨウ化メチル CH_3I と反応させると、そのヒドロキシ基は全てメチル化されメトキシ基($\text{CH}_3\text{O}-$)となる。化合物Dをヨウ化メチルと反応させ、ヒドロキシ基が全てメトキシ基に置換された化合物Eを得た。化合物Eのグリコシド結合を希硫酸によって加水分解した反応生成物には、グルコースの炭素2, 3, 4, 6上のヒドロキシ基がメトキシ基に置換されたものと、グルコースの炭素2, 3, 4上のヒドロキシ基がメトキシ基に置換されたものが、物質量比1 : 1で含まれていた。

問3 脂肪酸Cの示性式を記せ。

問4 化合物Dの構造を図2にならって記せ。ただし、化合物Dの光学異性体については考慮しなくてよい。また、二糖類を構成する単糖単位はいずれも六員環構造をとっているものとする。炭素原子の位置番号は記入しなくてよい。

化学問題は、このページで終わりである。