

化 学 解答用紙

第1問	問1	pH	S^{2-}	mol/L	問2	問3	ア pH	イ pH
-----	----	----	----------	---------	----	----	------	------

第2問	問1	反応式	問2	ア	mL	問3
-----	----	-----	----	---	------	----

第3問	問1	問2	問3
-----	----	----	----

第4問	問1	A	B	C	D	E	
	問2	反応式					
	問3	J K L					
	問4						

第5問	問1	ア	イ	ウ	エ	オ	カ
	問2	① ② ③ ④ ⑤					
	問3	炭素原子					
	問4	R-CHO + 2Cu ²⁺ + 5OH ⁻ → 色					
	問5	% 問6 %					

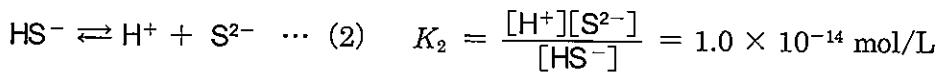
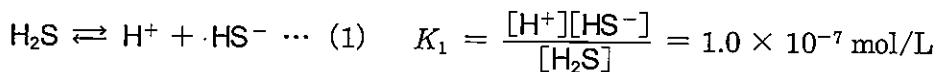
第6問	問1	B の構造式	E の構造式	F の構造式	G の構造式
	問2			H の構造式	
	問3	分子式		I の構造式	
	問4				
	問5	化合物D mg	水素 mg		

化 学 (その 1)

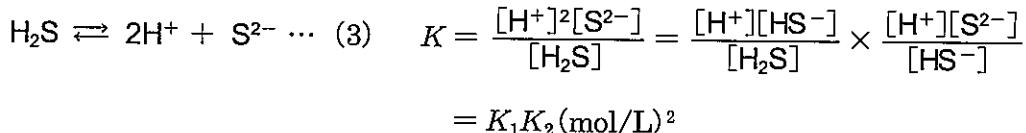
必要ならば, H = 1.00, C = 12.0, O = 16.0, Na = 23.0, Cl = 35.5, Ca = 40.0, Cu = 63.5, Br = 80.0 の原子量, 標準状態での気体のモル体積 22.4 L/mol を用いよ。

第 1 問 次の文章を読んで, 以下の問い合わせ(問 1 ~ 3)に答えよ。ただし, 濃度は有効数字 2 術で答えよ。また, pH の値は小数第 1 位まで答えよ。

二価の弱酸である硫化水素は, 水溶液中で式 (1) と式 (2) のように二段階で電離する。それぞれの電離定数 K_1 と K_2 は次の値であるとする。



電離定数が $K_1 \gg K_2$ であるため, 水溶液中の $[\text{H}^+]$ は式 (1) の反応で決まると考えてよい。式 (1) と式 (2) を合わせた反応は式 (3) のようになり, その電離定数 K は次のようになる。



金属イオンを含む水溶液に硫化水素を通じると, 硫化物の沈殿を生じることが多い。

いま, 水溶液中の 2 種類のある金属イオン M_a^{2+} と M_b^{2+} (M_a と M_b は単なる記号で, 元素記号ではない) について, 硫化水素による M_aS と M_bS の沈殿の生成を考える。ただし, 温度は常に一定で, M_aS と M_bS の溶解度積 K_{sp} はそれぞれ $1.0 \times 10^{-10}(\text{mol/L})^2$ と $1.0 \times 10^{-18}(\text{mol/L})^2$ とする。また, 水に硫化水素を十分に通じてできる硫化水素の飽和水溶液の濃度は pH によらず 0.10 mol/L で, 硫化水素を通じるときや pH を変化させるときの水溶液の体積変化は無視できるものとする。

問 1 純水に硫化水素を十分に通じてできる飽和水溶液の pH の値を答えよ。また, この飽和水溶液中の S^{2-} のモル濃度 [mol/L] を答えよ。

化 学 (その2)

問2 M_a^{2+} と M_b^{2+} をそれぞれ 0.10 mol/L ずつ含む混合水溶液を $\text{pH } 7.0$ に保ちながら硫化水素を十分に通じて飽和させると、どのような変化がみられるか。①, ②, ③, …の中から選び、番号で答えよ。

- ① $M_a\text{S}$ と $M_b\text{S}$ の沈殿はいずれも生じない。
- ② $M_a\text{S}$ の沈殿は生じないが、 $M_b\text{S}$ の沈殿が生じる。
- ③ $M_a\text{S}$ の沈殿が生じるが、 $M_b\text{S}$ の沈殿は生じない。
- ④ $M_a\text{S}$ と $M_b\text{S}$ の沈殿が生じ、それぞれの物質量をくらべると $M_a\text{S}$ の方が多い。
- ⑤ $M_a\text{S}$ と $M_b\text{S}$ の沈殿が生じ、それぞれの物質量は等しい。
- ⑥ $M_a\text{S}$ と $M_b\text{S}$ の沈殿が生じ、それぞれの物質量をくらべると $M_b\text{S}$ の方が多い。

問3 M_a^{2+} と M_b^{2+} をそれぞれ 0.10 mol/L ずつ含む混合水溶液に硫化水素を十分に通じて飽和させたとき、いずれか一方の金属イオンのみを沈殿させたい。そのためには、水溶液の pH の値は、(ア)より大きく(イ)以下の範囲に保たれている必要がある。(ア)にあてはまるもっとも小さな数値と、(イ)にあてはまるもっとも大きな数値を答えよ。

第2問 次の実験について、以下の問い(問1～3)に答えよ。

実験：質量パーセント濃度 2.38% の臭素水 50.0 mL がある。(1) この臭素水に二酸化硫黄の気体を通すと臭素水の色が完全に消えた。 色が消えるのに標準状態で(ア) mL の二酸化硫黄を要した。

問1 下線部(1)の反応の反応式を書け。

問2 (ア)に入る適切な数値を有効数字3桁で答えよ。ただし、臭素水の密度は 1.01 g/cm^3 とする。

問3 以下のa～dをこの臭素水に二酸化硫黄の代わりに過剰量加えた。臭素水の色が完全に消えるものはどれか。①, ②, ③, …の中から選び、番号で答えよ。

a エチレンガス b 塩化カリウム水溶液 c 希硝酸 d フェノール水溶液

- | | | | | |
|----------|---------|---------|---------|---------|
| ① 全て消えない | ② a | ③ b | ④ c | ⑤ d |
| ⑥ aとb | ⑦ aとc | ⑧ aとd | ⑨ bとc | ⑩ bとd |
| ⑪ cとd | ⑫ aとbとc | ⑬ aとbとd | ⑭ aとcとd | ⑮ bとcとd |
| ⑯ 全て消える | | | | |

化 学 (その 4)

第4問 次の化合物 A～L に関する 1)～4) の文章を読んで、以下の問い合わせ(問 1～4)に答えよ。

- 1) 化合物 A は炭酸塩で、石灰石や大理石などの主要成分として存在する。A を水に懸濁した液に、二酸化炭素を過剰に通じると化合物 B が生成して溶ける。B の水溶液を熱すると再び A の白色沈殿が生じる。A と希塩酸との反応で得られる化合物 C は潮解性で水によく溶ける。C と希硫酸との反応で得られる塩 D の二水和物をセッコウという。
- 2) 化合物 E は硫酸塩で、X 線の吸収能が大きいので、消化管(胃)の X 線造影剤に用いられる。また、硫酸イオンの検出に E を生じる反応が用いられている。
- 3) 化合物 F は白色粉末の酸化物で、顔料や化粧品、医薬品に用いられる。F は酸にも塩基にも溶ける。F を構成する金属元素は融点が比較的低い重金属(融点 420 °C, 密度 7.13 g/cm³) で、この金属イオンを含む水溶液に少量の塩基を加えると、沈殿 G が生じる。G は酸にも強塩基にも溶け、過剰のアンモニア水にも溶ける。この金属イオンは中性または弱塩基性の条件で硫化水素を通じると、白色沈殿が生じる。
- 4) 化合物 H は共有結合した酸化物で、石英や水晶などの岩石中に存在する。H を水酸化ナトリウムとともに熱するとガラス状固体 I が生成する。I に水を加えて熱すると粘性の大きな水あめ状の液体 J になる。また、この液体 J に塩酸を加えると白色ゲル状化合物 K が生じる。K を加熱して脱水すると、乾燥剤や吸着剤として利用される化合物 L ができる。

問 1 化合物 A～I の化学式を書け。

問 2 化合物 G に水酸化ナトリウム水溶液を加えたときの反応式を書け。

問 3 化合物 J～L の名称を書け。

問 4 2) で化合物 E が胃の X 線造影剤に用いられる理由については、いくつかの理由が考えられる。E の X 線吸収能が大きいという点は、そのうちの一つであるが、化学的な性質としてそれ以外に考えられる理由を 20 字以内で書け。

化 学 (その 5)

第5問 次の文章を読んで、以下の問い合わせ(問1～6)に答えよ。

糖類には、単糖、2分子の単糖が脱水縮合した二糖、そして多数の単糖が脱水縮合した多糖がある。多糖には種子に含まれるデンプン、動物の筋肉に含まれるグリコーゲン、植物の細胞壁の主成分であるセルロースなどがあり、分子式(ア)であらわされる。

デンプンは数百から数千個の α -グルコースが重合した(イ)と(ウ)の混合物からなる。(イ)は1位と4位のヒドロキシ基の間で(エ)結合した直鎖状につながったらせん構造を持つ分子で、(ウ)はさらに1位と6位のヒドロキシ基間で(エ)結合した枝分かれ状につながったらせん構造を持つ分子である。グリコーゲンは(ウ)よりも枝分かれが多い構造を持ち、ヨウ素デンプン反応で(オ)色を示す。

デンプンに酵素アミラーゼを作用させて加水分解すると、さまざまな分子量を持つデキストリンが生じ、最終的には分子式(カ)の二糖のマルトースとなる。二糖にはマルトース以外にも、スクロース、ラクトース、セロビオースがあり、スクロースはグルコースとフルクトース、ラクトースは(キ)と(ク)、セロビオースは(ケ)と(コ)の单糖から構成される。

酵素を用いて二糖を加水分解させると2分子の单糖が生じる。例えばマルトースには酵素マルターゼが、スクロースには酵素スクラーゼや酵素(サ)が用いられる。このうち、スクロースが酵素分解されて得られるグルコースとフルクトースの等量混合物を(シ)といい、(1)(シ)にフェーリング液を加えて加熱すると反応が起り化合物の沈殿を生じる。

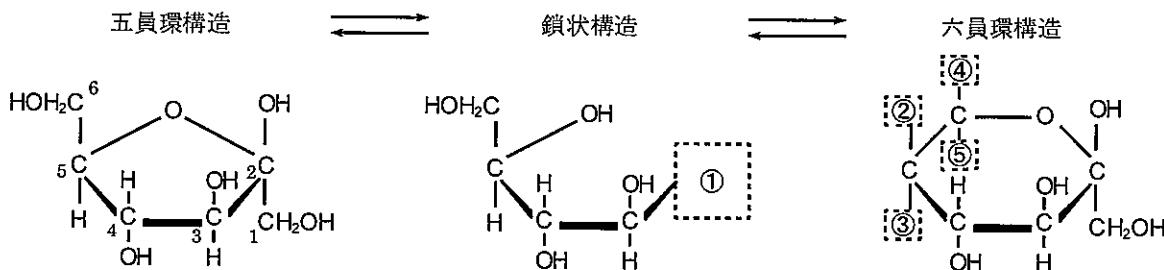


図1

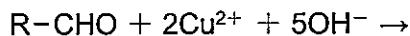
問1 (ア)～(シ)に適切な分子式または語句を記入せよ。

問2 β -フルクトースは水溶液中で環状構造および鎖状構造を示す(図1)。図1の破線枠内①～⑤に、原子もしくは示性式であらわした原子団を入れよ。

化 学 (その 6)

問3 スクロースは β -フルクトースと α -グルコースのヒドロキシ基同士が脱水縮合したものである。 α -グルコース1位の炭素原子に結合しているヒドロキシ基と反応する β -フルクトースのヒドロキシ基はどれか。どの位置の炭素原子に結合しているヒドロキシ基であるかを、図1の五員環構造中に示されている炭素原子の番号を選べ。

問4 下線部(1)のフェーリング液を用いた反応について、溶液に含まれるグルコース($R-CHO$)との反応式を以下に示す。反応式を完結し、生成する沈殿物の色を記せ。



問5 マルトース、スクロース、ラクトース、セロビオースのそれぞれが同じ物質量[mol]含まれている混合水溶液から100gをとり、これにフェーリング液を加えて反応させたところ、4.29gの化合物の沈殿が得られた。新たに上記の混合水溶液をとり微量の酵素を加えて加水分解させて、すべての二糖を単糖にすると、質量パーセント濃度が何%の単糖水溶液を得ることができるか。有効数字3桁で答えよ。なお、加える酵素および加水分解による体積変化はないものとする。

問6 5.13 g/100 mLのスクロース水溶液を調製し、その一部をとりスクラーゼを添加して37°Cで一定時間反応させた。このとき、水溶液中のスクロースの何%が単糖に分解しているかを確認するために、水溶液の一部をとり浸透圧計を用いて浸透圧を測定した。その浸透圧の値は基準として用いた9.00 g/100 mLのグルコース水溶液の値の50.0%を示した。スクロースの何%がグルコースとフルクトースに分解したか。有効数字3桁で答えよ。なお、加えるスクラーゼおよび加水分解による体積変化はないものとする。

化 学 (その 7)

第6問 次の1) ~ 4) の文章を読んで、以下の問い合わせ(問1 ~ 5)に答えよ。

- 1) $C_{50}H_{68}O_7$ の分子式からなるエステル化合物 A がある。化合物 A のエステル結合を水酸化ナトリウム水溶液で加水分解した後、強酸を加えると、中性化合物 B と酸性化合物 C および D が生成した。このとき B と C と D の物質量[mol]比は 1 : 1 : 2 であった。
- 2) ここで得られた化合物 B に対して、濃硫酸と濃硝酸の混酸を反応させると、心臓病(狭心症)の薬や無煙火薬の材料として使用される化合物 E が生成した。
- 3) 化合物 C は $C_7H_6O_3$ の分子式を持ち、メタノールと少量の濃硫酸を作用させると、消炎鎮痛剤として使用される化合物 F が生成した。一方、化合物 C と無水酢酸に濃硫酸を作用させると、解熱鎮痛剤として使用される化合物 G と酢酸ができた。
- 4) 分枝のない脂肪酸 D に (1)オゾンを作用させて分解すると、プロピオンアルデヒド C_3H_6O の他に 2 種類のカルボニル化合物 H と I が得られた。なお、化合物 I は炭素 5 個からなる化合物であった。

問1 生成した化合物 B, E, F, G の構造式を構造式の例にならって書け。



問2 化合物 C, E, F のうち、塩化鉄(III)水溶液で呈色反応を示す化合物はどれか。①, ②, ③, …の中から選び、番号で答えよ。

- ① C ② E ③ F ④ C と E ⑤ C と F
 ⑥ E と F ⑦ C と E と F

問3 化合物 D の分子式を書け。

問4 下線部(1)のように炭素原子間に二重結合を持つ化合物にオゾンを作用させると、分解反応が起こり、炭素間の結合が切断され、カルボニル基を持つ 2 つの化合物を生じる。たとえば、プロペンをオゾン分解すると、アセトアルデヒドとホルムアルデヒドが生成する。化合物 D のオゾン分解では、カルボニル化合物 H と I が物質量[mol]比として 4 : 1 で生成した。カルボニル化合物 H と I の構造式を書け。

問5 780mg の化合物 A から得られる化合物 D の質量[mg] はいくらか。ここで得られた化合物 D に白金触媒存在下で水素を作用させると、反応する水素の質量[mg] はいくらか。

