

化

化学

【注意】化学 問題 I～IIIに解答するに当たって、必要があれば次の値を用いよ。

原子量：H=1.0, C=12.0, N=14.0, O=16.0, S=32.1, K=39.1, Pb=207.2

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

化学 問題 I

次の文章を読み、問1～問6に答えよ。

下の図のように、鉛蓄電池と電解槽を接続した。鉛蓄電池は、鉛電極、酸化鉛(IV)電極および希硫酸の電解液から構成されている。電解槽には、硝酸銀水溶液 1000 mL を入れ、白金を電極として用いた。スイッチを接続し、鉛蓄電池の放電にともない硝酸銀水溶液の電気分解を開始すると、鉛蓄電池の正極板の質量は放電時間に対して直線的に増加していった。正極板の質量が放電開始前と比較して 1.282 g 増加した時に、スイッチの接続を外し、硝酸銀水溶液の電気分解を終了させた。なお、生成した鉛の化合物は電解液に溶解しないものとする。

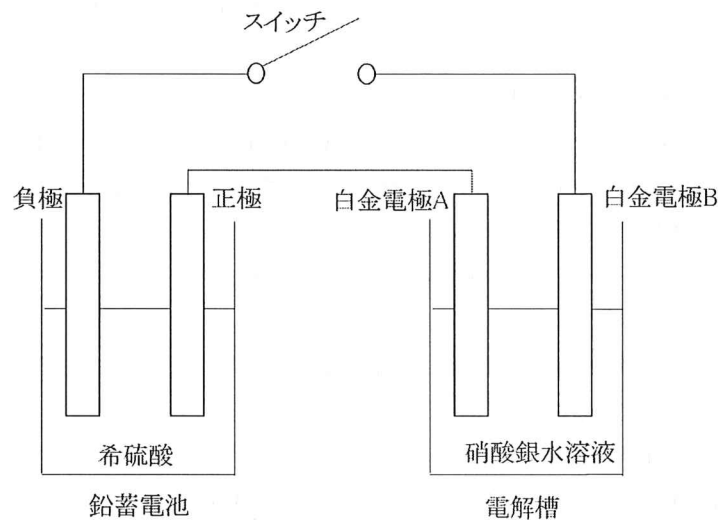


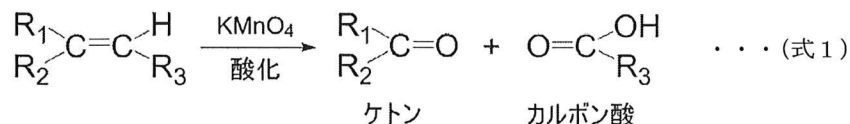
図 鉛蓄電池と電解槽

- 問1. 鉛蓄電池の放電時に、負極および正極で起こる反応を、電子 e^- を含むイオン反応式でそれぞれ記せ。
- 問2. 鉛蓄電池の負極板の質量 [g] は、放電開始前と比較してどう変化するか。解答例のように、電極板の質量が増加する場合は+、減少する場合は-を付し、有効数字3桁で答えよ。 解答例： $+1.23 \times 10^{-1} \text{ g}$
- 問3. 鉛蓄電池の電解液の質量 [g] は、放電開始前と比較してどう変化するか。解答例のように、電解液の質量が増加する場合は+、減少する場合は-を付し、有効数字3桁で答えよ。なお、電解液の蒸発による質量の減少は無視せよ。
- 解答例： $+1.23 \times 10^{-1} \text{ g}$
- 問4. 電解槽の白金電極AおよびBで起こる反応を、電子 e^- を含むイオン反応式でそれぞれ記せ。
- 問5. 電解槽の白金電極Aから発生する気体Xのすべてを、温度 300 K、 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ の大気圧のもとで、水上置換法によりメスシリンダーで捕集した。このとき、発生した気体Xの体積は何Lか。小数第2位まで答えよ。ただし、水の蒸気圧は、温度 300 Kにおいて $4.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ とし、捕集した気体の体積はメスシリンダー内外の水面を一致させて読み取った。また、気体Xは水に溶解せず、理想気体として扱えるものとする。
- 問6. 電気分解後、電解槽の水溶液のpHはいくらか。小数第1位まで答えよ。ただし、電気分解前の水溶液のpHは7.0とする。また、硝酸の電離度は1とし、電解槽の水溶液の体積は電気分解により変化しないものとして計算せよ。必要があれば、次の値を用いよ。 $\log_{10} 2 = 0.30$, $\log_{10} 3 = 0.48$, $\log_{10} 5 = 0.70$

化学 問題 II

次の文章および(1)～(9)の記述を読み、問1～問5に答えよ。

炭素－炭素原子間の二重結合(C=C結合)をもつ不飽和脂肪酸に対し、硫酸酸性過マンガン酸カリウム水溶液による酸化を行うと、不飽和脂肪酸のC=C結合を開裂させることができる。一般的に、アルケンなどがもつC=C結合を、硫酸酸性過マンガン酸カリウム水溶液を用いて開裂させる反応は、(式1)のように表すことができ、最終的にケトンやカルボン酸を生じる。



- (1) 化合物Aは、炭素、水素、酸素原子のみで構成される分子量400以上750未満の化合物で、ヒドロキシ基とカルボキシ基が縮合したエステル結合を4か所もっている。
- (2) 258 mgの化合物Aを完全燃焼させたところ、二酸化炭素が660 mg、水が126 mg生成した。
- (3) 化合物Aをけん化することで完全に加水分解し、その後希塩酸を加え酸性にした。その結果、0.1 molの化合物Aから化合物B, C, D, E, Fがそれぞれ0.1 molずつ生成した。
- (4) 化合物Bは分子式C₆H₁₀O₂で表される不飽和脂肪酸で、0.1 molの化合物Bを硫酸酸性過マンガン酸カリウム水溶液で酸化させたところ、それぞれ0.1 molの化合物G, Hが生成した。化合物Hは分子式C₃H₄O₄のジカルボン酸であった。
- (5) 化合物CとGは、いずれもクメン法で合成される化合物であった。
- (6) 化合物Dは同じ官能基を2つもっており、硫酸酸性の二クロム酸カリウムを用いて酸化させたところ、シュウ酸が生成した。
- (7) 化合物Eは化合物Iを適切な触媒存在下で酸化して得られる化合物であった。化合物Iは芳香族炭化水素で、プロピンC₃H₄を鉄触媒存在下、高温で反応させると得られる。
- (8) 化合物Eを加熱しても分子内脱水反応は起こらなかった。
- (9) 化合物Fは分子式C₇H₈Oで表される芳香族化合物で、塩化鉄(III)の水溶液を加えても、呈色反応を示さなかった。

問1. 化合物Aの分子式を記せ。

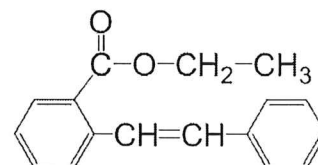
問2. 化合物C, D, Gの名称を記せ。

問3. 化合物C, E, Gの中から臭素水に通すと白色沈殿が生じるものを1つ選び、記号で記せ。

問4. 化合物B, E, F, Iの構造式を記せ。構造式は右下の例にならって記せ。

問5. 化合物Eが化合物A内で直接エステル結合していた相手を、化合物B, C, D, Fからすべて選び、記号で記せ。

構造式例：



化

化 学

化学 問題 III

次の【1】、【2】の文章を読み、問1～問9に答えよ。

【1】デンプンは、多数の α -グルコースが脱水縮合した天然高分子化合物である。デンプンは α -グルコースが直鎖状につながった（あ）と、枝分かれ構造のある（い）の2つの成分から構成されており、両成分の含有率は植物によって異なっている。（あ）は、 α -グルコースが（A）のヒドロキシ基間で脱水縮合して連なった直鎖状の分子である。（い）は、 α -グルコースが（A）のヒドロキシ基間の脱水縮合により連なった直鎖状の構造部分に加えて、（B）のヒドロキシ基間の脱水縮合で形成された枝分かれ構造をもっている。

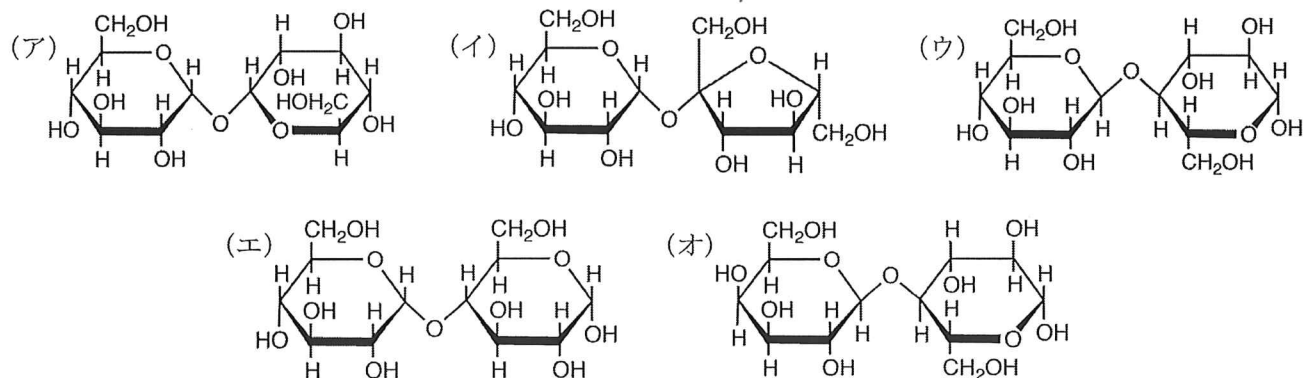
デンプンに希硫酸を加えて加水分解すると、デンプンよりやや分子量の小さな多糖の混合物が生成する。これを（う）という。（う）をさらに加水分解すると二糖の（え）を経て最終的にはグルコースが生成する。

問1.（あ）～（え）に入る物質の名称を記せ。

問2.（A）、（B）に入るものとして適当なものを、次の（ア）～（ソ）からそれぞれ1つ選び、記号で記せ。

- （ア）1位と2位 （イ）1位と3位 （ウ）1位と4位 （エ）1位と5位 （オ）1位と6位
 （カ）2位と3位 （キ）2位と4位 （ク）2位と5位 （ケ）2位と6位 （コ）3位と4位
 （サ）3位と5位 （シ）3位と6位 （ス）4位と5位 （セ）4位と6位 （ソ）5位と6位

問3.（え）の構造式として正しいものを、図の（ア）～（オ）から1つ選び、記号で記せ。



問4.（え）に関する記述として正しいものを、次の（ア）～（オ）の中からすべて選び、記号で記せ。ただし、正しいものがない場合は、「なし」と記せ。

- （ア）水溶液はフェーリング液を還元して赤色の沈殿を生じる。
 （イ）水溶液にニンヒドリン水溶液を加えて温めると、赤紫～青紫色を呈する。
 （ウ）水溶液にヨウ素ヨウ化カリウム水溶液を加えると、青紫色を呈する。
 （エ）水溶液に希硫酸を加え加熱すると、転化糖を生じる。
 （オ）ショ糖と同じ分子式で表される。

【2】平均分子量 2.430×10^5 のデンプンがある。このデンプンの 6.318 g を過剰のヨウ化メチル (CH_3I) と反応させ、デンプン中に含まれるすべてのヒドロキシ基 ($-\text{OH}$) をメチル化させてメトキシ基 ($-\text{OCH}_3$) に変化させた。これを希硫酸を用いて完全に加水分解すると、メトキシ基の数が異なる 3 種類の化合物が生じた。これらの化合物をメトキシ基の数が多いものから、化合物 X、化合物 Y、化合物 Z としたとき、化合物 X は 0.3540 g、化合物 Y は 7.992 g、化合物 Z は 0.3120 g 生成していた。これらの結果から、デンプンの枝分かれの度合いを調べることができる。なお、この希硫酸による加水分解では、グリコシド結合および 1 位の炭素に結合したメトキシ基は加水分解されるが、その他のメトキシ基は加水分解されない。

問 5. 化合物 X、化合物 Y、化合物 Z について、1 分子内に存在するメトキシ基の数をそれぞれ記せ。

問 6. 化合物 X、化合物 Y、化合物 Z の分子量を整数でそれぞれ記せ。

問 7. 化合物 Z の構造式を問 3 の図にならって記せ。

問 8. 加水分解によって生成した化合物 X、化合物 Y、化合物 Z の物質量の比が、 $1 : y : z$ で表される時、 y および z の値をそれぞれ整数で記せ。

問 9. このデンプンにおいて、1 分子あたり平均何個の枝分かれ構造があるか。小数第 1 位まで答えよ。