

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, Na=23.0, S=32.1, Cl=35.5, K=39.1, Mn=54.9

気体定数： $R=8.3 \times 10^3$ [Pa・L/(mol・K)]

化学 問題 I

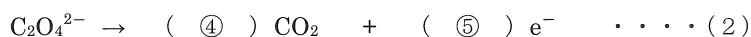
次の文章を読み、問1～問6に答えよ。

酸化・還元は、電子 e^- の授受から定義できる。物質が電子を受け取ったとき、その物質は（あ）されたことになり、物質が電子を失ったとき、その物質は（い）されたことになる。

過マンガン酸カリウムが硫酸酸性条件下で、酸化剤として働くときの電子 e^- を含むイオン反応式は、次の式（1）のようになる。

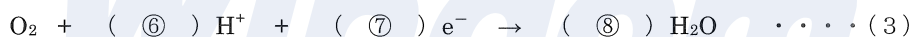


また、シュウ酸ナトリウムが還元剤として働くときの電子 e^- を含むイオン反応式は、次の式（2）のようになる。



河川水・湖沼水などの水質の汚染源の一つに、工業廃水や生活雑排水に含まれる還元性の有機化合物がある。これらの量が多いと、その水の汚染度は高いことになる。水の汚染度を示す指標として、化学的酸素要求量（Chemical Oxygen Demand: COD）というものがある。CODは、試料水中の有機化合物を酸化分解するのに必要な酸化剤（過マンガン酸カリウムなど）の量を、酸素 O_2 の量に換算したものであり、その単位はmg/L（酸素の質量／試料水の体積）で表される。

なお、酸素が酸化剤として働くときの電子 e^- を含むイオン反応式は、次の式（3）のようになる。



ある試料水（湖沼水）のCODを測定するために、以下の実験操作1～3を行った。

【実験操作1】 試料水 50.0 mL をコニカルビーカーにとり、硫酸を加えて酸性とした。次に 5.00×10^{-3} mol/L の過マンガン酸カリウム水溶液 10.0 mL を加えて振り混ぜ、沸騰水浴中で 30 分間加熱した。加熱後、コニカルビーカー内の水溶液は赤紫色を示していた。これにより、試料水中の還元性の有機化合物を酸化分解するのに十分な量の過マンガン酸カリウムが加えられ、未反応の過マンガン酸カリウムが残留していることがわかった。

【実験操作2】 コニカルビーカーを水浴から取り出し、これに 1.00×10^{-2} mol/L のシュウ酸ナトリウム水溶液 15.0 mL を加え、よく攪拌して反応させた。このとき、水溶液の赤紫色が消えて無色となった。

【実験操作3】 コニカルビーカー内の水溶液を 50～60℃ に保ちながら、ガラス器具Aを用いて 5.00×10^{-3} mol/L の過マンガン酸カリウム水溶液を少しずつ滴下した。その結果、水溶液の赤紫色が消えなくなるまでに要した滴下量は 5.0 mL であった。

なお、試料水中には、有機化合物以外に過マンガン酸カリウムを消費する物質は存在しないものとする。

問1. （あ）、（い）に入る適当な語句を記せ。

問2. （①）～（⑧）に入る係数を記せ。ただし、係数が1である場合は、省略をせずに1と記せ。

問3. 実験操作3において使用したガラス器具Aとして、最も適当なものは何か。名称を記せ。

問4. 試料水 50.0 mL 中の有機化合物と反応した 5.00×10^{-3} mol/L の過マンガン酸カリウム水溶液の量は何 mL か。小数第1位まで答えよ。

問5. 試料水 1.00 L 中の有機化合物と反応する過マンガン酸カリウムの質量は何 mg か。小数第1位を四捨五入して、整数で答えよ。

問6. 試料水のCOD [mg/L] はいくらか。小数第1位を四捨五入して、整数で答えよ。

化 学

化学 問題 II

近年、化学物質を放散する新建材、家具、生活用品の使用や、住宅構造の気密化により、室内空気汚染問題が顕在化している。特に、新築・改築の住宅やビルにおいて、居住者やそこで働く人々に、頭痛、目やのどの痛み、めまいなどの多様な症状が現れるシックハウス症候群が社会問題となっている。厚生労働省では、シックハウス症候群の防止対策の一つとして、13種類の化合物について室内濃度指針値を定めている。これらのうち、8種類の化合物 A～H に関する次の〔1〕～〔6〕の文章を読み、問1～問7に答えよ。構造式は、右の例にならって記せ。

〔1〕白金や銅を触媒として、メタノールを空气中で酸化すると化合物 A が得られる。 (例)

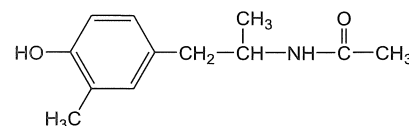
〔2〕塩化パラジウム(Ⅱ)と塩化銅(Ⅱ)を触媒として、水中でエチレンを酸化すると化合物 B が得られる。

〔3〕化合物 C、D および E の組成式は、それぞれ C_7H_8 、 CH_4 、 C_4H_8 である。いずれもベンゼン環を含み、分子量 110 以下の化合物で、過マンガン酸カリウム水溶液を用いて酸化すると安息香酸を生じる。

〔4〕化合物 F はベンゼン環を含み、化合物 E の構造異性体である。化合物 F は、置換基の位置の違いにより、複数の化合物を含む。

〔5〕塩化鉄(Ⅲ)を触媒に用いて、ベンゼンと塩素を反応させて得られた化合物を、さらに塩素化すると二置換体の化合物 G が得られる。

〔6〕化合物 H は分子量が 300 以下で、質量組成は炭素 69.1%、水素 7.9%、酸素 23.0% である。化合物 H を加水分解したところ、1 分子の化合物 H から、同じアルコールが 2 分子、および組成式 $C_4H_8O_2$ で表されるカルボン酸 1 分子が得られた。得られたアルコールは、いくつか存在する構造異性体の中で、沸点の最も高い化合物であった。得られたカルボン酸を加熱すると分子内で脱水反応が起こり、酸無水物に変化した。この酸無水物は、分子式 $C_{10}H_8$ の芳香族化合物を酸化バナジウム(V)触媒を用いて空気酸化することによっても得られる。



問1. 化合物 A～E の名称を記せ。

問2. 複数存在する化合物 F のうち、ベンゼン環の水素原子 1 個を臭素原子に置き換えたとき、置き換わる位置により 2 種類の構造異性体得られるものはどれか。該当する化合物 F の構造式を記せ。

問3. 化合物 H の組成式および構造式を記せ。

問4. 以下の(1)～(5)の記述に当てはまるものを化合物 A～Hの中からそれぞれ選び、記号で記せ。当てはまるものが複数ある場合はそのすべてを記し、ない場合は「なし」と記せ。

- (1) 不斉炭素原子をもつ。
- (2) 乳酸と同じ組成式をもつ。
- (3) 臭素と容易に付加反応をする。
- (4) フェーリング液に加えて加熱すると、青色の溶液から赤色の沈殿が生じる。
- (5) ヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて温めると、黄色沈殿が生じる。

問5. 化合物 C (液体) 2.76 g を完全燃焼させ、その燃焼熱をすべて 25.0℃の水 1000 g に与えたとすると、水の温度は最高何℃になるか。小数第1位まで答えよ。ただし、化合物 C (液体) の燃焼熱は 3910 kJ/mol とする。また、水 (液体) の比熱は 4.20 J/(g・K)とし、0℃から 100℃まで一定とする。

問6. 化合物 H が完全燃焼するとき、反応物の物質質量 [mol] の合計と生成物の物質質量 [mol] の合計の比を、最も簡単な整数比で表せ。

問7. 化合物 A～H について、それぞれ同じ質量を完全燃焼させたとする。このとき、生成する二酸化炭素の物質質量 [mol] が最も多いものと、最も少ないものはそれぞれどれか。記号で記せ。

化 学

化学 問題 III

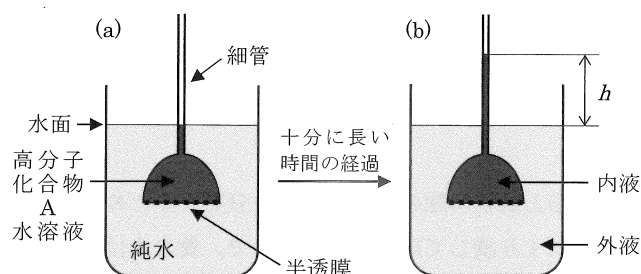
次の【1】、【2】の文章を読み、問1～問8に答えよ。

【1】希薄溶液の浸透圧は、溶媒や溶質の種類によらず、溶液のモル濃度と絶対温度に比例する。これを（あ）の法則という。この法則から、溶質のモル質量 M [g/mol]、溶質の質量 w [g]、溶液の浸透圧 Π [Pa]、溶液の体積 V [L]、絶対温度 T [K]、および気体定数 R [Pa・L/(mol・K)] を用いて次式が得られる。

$$M = (\text{い})$$

したがって、 w 、 Π 、 V 、 T を測定すれば、溶質の分子量が求められる。この方法は、分子量が不均一な高分子化合物の平均分子量の測定によく利用される。

ある水溶性の高分子化合物 A を 1.00 g 溶かした水溶液 100 mL（密度 1.0 g/cm³）を、図のように半透膜を下面に貼った細管付きガラス容器に入れた。このガラス容器を 1.00 L の純水（外液）が入った容器に浸して、外液の水面と高分子化合物 A 水溶液（内液）の液面が一致したところで固定した（図(a)）。十分に長い時間が経過すると、内液が細管中を上昇し水面からの高さ h が 4.0 cm で止まった（図(b)）。この実験は、1 気圧（ 1.0×10^5 Pa）で気温・水温ともに 27℃で行い、内液と外液の体積変化や、溶液の密度の変化、および毛细管現象は無視できるものとする。なお、1 気圧での水銀柱の高さは 76.0 cm、水銀の密度は 13.6 g/cm³ とする。



図：高分子化合物 A 水溶液の浸透圧測定

問1.（あ）に入る適当な人名を記せ。

問2.（い）に入る式を、 w 、 Π 、 V 、 T 、 R を用いて記せ。

問3. 高分子化合物 A 水溶液の浸透圧は何 Pa か。有効数字 2 桁で答えよ。

問4. 高分子化合物 A の平均分子量はいくらか。有効数字 2 桁で答えよ。

問5. 図(b) の状態になったとき、高分子化合物 A を低分子化合物 B に分解する触媒 Z を、内液と外液に同濃度になるように添加し、分解反応を行った。ただし、触媒 Z による分解物は低分子化合物 B のみであり、反応後十分に長い時間が経過したものとする。また、触媒添加時に内液・外液の体積変化はないものとする。

(1) 低分子化合物 B が半透膜を透過できる場合、細管中の液面は触媒を添加する前と比べてどうなるか。次の（ア）～（ウ）から選び、記号で記せ。
（ア）さらに上昇する （イ）変わらない （ウ）下がる

(2) 低分子化合物 B が半透膜を透過できない場合、細管中の液面は触媒を添加する前と比べてどうなるか。次の（ア）～（ウ）から選び、記号で記せ。
（ア）さらに上昇する （イ）変わらない （ウ）下がる

【2】デンプンは、単糖の α -（う）が単量体として繰り返し縮合した構造をしている。デンプンは 2 種類の成分からなり、 α -1,4-グリコシド結合のみからなる直鎖状構造の（え）と、その結合以外に α -1,6-グリコシド結合による枝分かれ構造も含む（お）との混合物である。（え）を酵素アミラーゼで分解すると、比較的分子量の小さいデキストリンを経て、最終的に二糖の（か）を生成する。一方、枝分かれ構造をもつ（お）をアミラーゼで分解すると、アミラーゼは α -1,6-グリコシド結合を切断できないので、デキストリンや（か）以外に、 α -1,6-グリコシド結合を含む分解物も得られる。

問6.（う）～（か）に入る適当な語句を記せ。

問7. 平均分子量 1.0×10^5 の（え）1.00 g をアミラーゼで完全に分解した。このとき生成する分解物が（か）のみであるとすると、その物質質量は何 mol か。有効数字 2 桁で答えよ。

問8. 平均分子量 1.0×10^6 で、単量体 25 個あたり 1 個の枝分かれ構造を含む（お）1.00 g をアミラーゼで分解した。このとき生成する α -1,6-グリコシド結合を含む分解物の物質質量は何 mol か。有効数字 2 桁で答えよ。ただし、（お）の枝分かれ構造はそれぞれが十分に離れており、 α -1,6-グリコシド結合を 2 つ以上含む分解物は生成しないものとする。