

出題のねらい

一般(前期)の化学は、化学基礎・化学からの出題で、化学基礎からは基本的な問題が出題されました。物質の状態や性質、反応の仕組みの基礎知識が身についているか、組成や反応量から物質を特定できるかが問われています。また、今回は、ヨウ素デンプン反応に関して、論述形式で問われました。

【1】 原子の構造に関する、設問文の空所補充式を含んだ基本的な知識を問う問題で、原子の構造、同位体、分子の電子式や性質が問われました。塩素の二種類の同位体からできる塩素分子について、質量の異なる分子の種類やその存在比を考えられたかがポイントです。

【2】 カルボン酸とエステルと性質と反応に関する、設問文の空所補充式を含んだ問題です。種々のカルボン酸の構造と性質についての知識が身についているか、エステル化反応、加水分解について理解できているかが問われました。エステルの加水分解の一般式をもとに、質量のわかっているエステルと加水分解で生じたアルコールから、加水分解で生じたカルボン酸の構造を決定できるかがポイントです。アルコールの構造決定では、不斉炭素原子の有無、シス・トランス異性体の有無および酸化反応を総合的に考えられるかが問われました。


【3】 活性化エネルギー、反応熱、反応速度、化学平衡に関する、設問文の空所補充式を含んだ基本的な問題です。反応の進行とエネルギーのグラフにおいて、活性化エネルギーや反応熱がどこに表されるかをおさえましょう。温度による反応物をもつエネルギーの違いと反応速度を関連づけて考えられるかもポイントです。さらに、触媒を用いたときの反応熱、活性化エネルギー、反応速度の変化や平衡移動についても問われました。

【4】 糖とタンパク質・ポリペプチド・DNAに関する、設問文の空所補充式を含んだ問題です。糖とタンパク質の構造については基本的な知識が問われましたが、セルロースではヨウ素デンプン反応が起きないこと理由について、25字以内の論述問題が出題されました。グリシンからなる質量がわかっているポリペプチド中の窒素の物質質量から、何個のグリシンの縮合によってできたポリペプチドかを考える問題では、縮合により失う水を正しく考えられるかが問われました。DNAの塩基対をその組成比から決定する問題では、塩基対の組み合わせを正しく考え、選択肢を絞ることができたかがポイントです。

【5】 人体に含まれる様々な金属元素を題材とした、空所補充式を含んだ基本的な知識を問う問題です。1族元素の炎色反応や2族元素の化合物の化学式、鉄イオンの反応、合金などの知識が身についているかが問われました。ニクロム酸カリウムと過酸化水素の酸化還元反応の化学反応式を、電子を含む反応式からつくれたかどうかポイントです。

【1】

【解答】 (30点)

- | | | | | |
|----------|--|--------|-------|--------|
| (1) ア 電子 | イ 中性子 | ウ 原子番号 | エ 質量数 | |
| | | | | (3点×4) |
| (2) ② | | | | (3点) |
| (3) K殻:2 | L殻:8 | M殻:7 | | (完答3点) |
| (4) |  | | | |
| 電子式 | 共有電子対:6(組) | | | (3点×2) |
| (5) 3種類 | | | | (3点) |
| (6) ③ | | | | (3点) |

【解説】

- (1) 陽子は+1の電荷をもち、電子は-1の電荷をもつ。中性子は電荷をもたず、原子に含まれる陽子の数と電子の数は等しいため、原子全体としては電気的に中性となる。また、陽子の質量は 1.673×10^{-24} g、中性子の質量は 1.675×10^{-24} gとほぼ等しい。一方、電子の質量は陽子や中性子の質量の約1840分の1であるため、原子の質量の大部分は原子核の質量である。
- (2) ハロゲン単体の常温での状態と色は、塩素(Cl_2)が黄緑色の気体である他、フッ素(F_2)は淡黄色の気体、臭素(Br_2)は赤褐色の液体、ヨウ素(I_2)は黒紫色の固体である。分子量が大きくなるほど、融点、沸点共に高くなる。
- (3) 原子中の電子は、電子殻とよばれるいくつかの軌道に分かれて存在し、原子核に近い側から順にK殻、L殻、M殻、N殻・・・という。各電子殻に収容される電子数には上限があり、K殻は2個、L殻は8個、M殻は18個、N殻は32個である。
- (4) 塩素原子は7個の価電子をもち、2つの原子が2電子を共有電子対として共有結合を形成する。従って、共有結合に関与しない残りの電子(非共有電子)は $2 \times 7 - 2 = 12$ 個であり、非共有電子対の数(電子2つで一組)は $12 \div 2 = 6$ である。
- (5) $^{35}\text{Cl} - ^{35}\text{Cl}$ 、 $^{35}\text{Cl} - ^{37}\text{Cl}$ 、 $^{37}\text{Cl} - ^{37}\text{Cl}$ の3種類
- (6) 塩素原子が異なる同位体から構成される割合は、以下の通りである。

$$2 \times (3/4) \times (1/4) \times 100 = 37.5\%$$

一般入試 / 化学(前期)

[2]

【解答】(30点)

- | | | | | | | |
|-----|--------------------------|-----|--------|-----|-----|--------|
| (1) | ア:① | イ:② | ウ:⑤ | エ:⑥ | オ:④ | |
| | カ:③ | | | | | (2点×6) |
| (2) | A:幾何(シストランス) B:ヒドロキシ(水酸) | | | | | |
| | C:鏡像(光学) D:脱水(縮合) | | (2点×4) | | | |
| (3) | ⑤ | | | | | (2点) |
| (4) | ② | | | | | (4点) |
| (5) | ① | | | | | (4点) |

【解説】

(1)(2)

(ア):①ギ酸 (イ):②酢酸 (ウ):⑤マレイン酸
(エ):⑥フマル酸 (オ):④シュウ酸 (カ):③乳酸
(A):幾何(シストランス) (B):ヒドロキシ
(C):光学 (D):脱水縮合

(ア)は銀鏡反応を示すので、分子内にアルデヒド基をもつ①ギ酸である。①ギ酸以外で一価のカルボン酸は②酢酸か③乳酸である。乳酸はカルボキシル基以外にヒドロキシ基をもつので、(カ)が③乳酸となる。③乳酸は分子内に不斉炭素が存在するため、光学異性体が存在する。幾何異性体をもつ二価カルボン酸は⑤マレイン酸と⑥フマル酸である。シス型である⑤マレイン酸が脱水されやすいので(ウ)となる。

(3) 一般にエステル化やエステルの加水分解反応は可逆反応であり、水に溶けにくい化合物である。水酸化ナトリウムのような塩基によるエステルの加水分解はけん化といい、可逆反応である酸触媒によるエステルの加水分解と異なり不可逆反応である。分子量の小さいエステルは芳香をもつ液体で、香料や有機溶媒として用いられる。果実の芳香はエステルによるものが多い。また、グリセリンが持つ3つのヒドロキシ基と脂肪酸のカルボキシ基とが脱水縮合してできた構造のエステルを油脂という。

(4) アルコールZ($C_8H_{14}O$)の分子量は、126なので物質量は $31.5 \text{ mg}/126=0.25 \text{ mmol}$

・モノエステルの場合:

エステルXの物質量も 0.25 mmol となるので、エステルXの分子量は $42.0 \text{ mg}/0.25 \text{ mmol}=168$
カルボン酸Yの分子量をxとすると $x+126-18=168$ となるので $x=60$

・ジエステルの場合

エステルXの物質量は 0.125 mmol となるので、エステルXの分子量は $42.0 \text{ mg}/0.125 \text{ mmol}=336$
カルボン酸Yの分子量をxとすると $x+126 \times 2-18 \times 2=332$ となるので $x=120$

①蟻酸の分子量:46、②酢酸の分子量:60、③プロピオン酸の分子量:74、④シュウ酸の分子量:90、⑤マロン酸の分子量:84、⑥コハク酸の分子量:118
したがって、②の酢酸(分子量60)が正解となる。

(5) アルコールZ $C_8H_{14}O$ の不飽和度は、 $(2 \times 8 + 2 - 14) / 2 = 2$ 二重結合2個または三重結合1個を持つアルコールである。

不斉炭素原子を持つ化合物は、①③④⑤

シストランス異性体が存在しない化合物は、①②⑤

硫酸酸性二クロム酸カリウム水溶液と加熱して酸化されない化合物は、①②

したがって、条件を満たす化合物は①

[3]

【解答】(27点)

- | | | | |
|-----|-----------|-----------|--------|
| (1) | ア:遷移(活性化) | エ:遅く(小さく) | |
| | オ:低く(小さく) | カ:発熱 | (2点×4) |
| (2) | イ:② | ウ:⑦ | ク:③ |
| | | | (3点×3) |
| (3) | ② | | |
| | (3点) | | |
| (4) | a + b | | |
| | (3点) | | |
| (5) | ④ | | |
| | (4点) | | |

【解説】

(1)、(2) 化学反応には反応の途中で活性化(遷移)状態とよばれるエネルギーの高い状態があり、反応物が活性化状態になるのに必要なエネルギーを活性化エネルギーという。また、生成物の結合エネルギーの和と反応物の結合エネルギーの和の差を反応熱(反応エンタルピー)という。

活性化エネルギーは反応の種類によって異なり、活性化エネルギーが大きいほど反応速度は遅くなる。また、反応物同士の一部が活性化状態を通過できるエネルギーを受け取ると、生成物が生じる。

(3) 反応物(A_2 、 B_2)よりも生成物($2AB$)の方のエネルギーが低いので、この反応は発熱反応である。一般の気体の反応では、温度が 10°C 上昇するごとに、反応速度は2~4倍になるものが多いといわれている。これは、加熱することで反応の活性化エネルギーより大きな運動エネルギーをもつ反応物分子の数が多くなるためである。

(4) 逆反応(右辺→左辺)の活性化エネルギーは、正反応(左辺→右辺)の活性化エネルギーに反応熱を加えたものに等しい。

(5) 触媒を用いると、反応物と触媒からなる活性化エネルギーがより小さな遷移状態ができ、反応が進行して生成物が生じる。また、触媒を用いた場合、触媒を用いない場合と比べて活性化エネルギーの小さな反応経路をたどるので、反応速度は大きくなる。これは正反応も逆反応も同じである。また、反応が化学平衡の状態の時に触媒を加えても、化学平衡は変化しない。これは正反応を加速させると同時に、逆反応も加速するためである。

反応エンタルピーは、反応物と生成物のもつエンタルピーにより決定されるため、触媒の有無に関係なく

反応エンタルピーの大きさは同じである。

均一触媒は、溶液などに溶けて働く触媒で、酸や塩基などがある。不均一触媒は反応物と混じり合わない触媒で、固体表面で反応物が接触して反応を促進する。

【4】

【解答】 (33点)

(1) ア⑩ イ⑦ オ⑧ カ③	(2点×4)
(2) ④	(3点)
(3) ④	(3点)
(4) ヨウ素デンプン反応	(3点)
(5) セルロースは直線状に連なった構造をしているため。 (23文字)	
別解) セルロースはらせん構造をとらないため。	(6点)
(6) 6個	(5点)
(7) ④	(5点)

【解説】

(2) グルコースは酵母菌(イースト)に含まれる酵素の混合物(チマーゼ)の作用によって、エタノールと二酸化炭素を生じる。この変化をアルコール発酵といい、下の反応式で表される。



(3) タンパク質は、ペプチド結合中のアミノ基と、分子内の他のペプチド結合中のカルボニル基との間に水素結合を形成し、らせん状やひだ状の構造といったタンパク質の二次構造を形成している。一方、DNAの二重らせん構造は、対となる塩基間で形成される水素結合によって安定化されている。アデニンはチミンと2つの水素結合で、グアニンはシトシンと3つの水素結合で、それぞれ塩基対をつくっている。

(4) (5) ヨウ素デンプン反応の呈色は、デンプンのらせん構造の内部にヨウ素分子が入り込むことで可視光の吸収がおこるためである。したがって、β-グルコースの脱水縮合により直線状に連なった分子同士が、水素結合により平行に並び平面的な構造をとるセルロースでは、この呈色は起こらない。

(6) ポリペプチドXがグリシンn個から成るとすると、H-(NH-CH₂-CO)_n-OH(分子量:57n+18)と表される。ポリペプチドX 1 molからアンモニアはn mol発生するので、

$$\frac{0.60}{57n+18} \times n = 0.010 \quad \text{よって、} n = 6 \text{ 個}$$

(7) 塩基はアデニンとチミン、またはグアニンとシトシンで対を形成し、対をつくる塩基の数は等しい。したがって、2種の塩基の分子式を足し合わせたものの組成式:AT塩基対C₁₀H₁₁N₇O₂(分子量261)、GC塩基対C₉H₁₀N₈O₂(分子量262)より炭素質百分率は、

$$AとTの場合: \frac{12 \times 10}{261} \times 100 \approx 46.0\%$$

$$GとCの場合: \frac{12 \times 9}{262} \times 100 \approx 41.2\%$$

したがって、このDNAにはグアニンとシトシンの塩基が含まれる。

【5】

【解答】 (30点)

(1) ア:③ イ:④ ウ:⑤	(3点×3)
(2) ナトリウム:② カリウム:④	(2点×2)
(3) ②	(3点)
(4) ③	(3点)
(5) (i) ① (ii) ④	(3点×2)
(6) K ₂ Cr ₂ O ₇ + 3H ₂ O ₂ + 4H ₂ SO ₄ → Cr ₂ (SO ₄) ₃ + 7H ₂ O + 3O ₂ + K ₂ SO ₄	(5点)

【解説】

(1) ア:水素以外の1族元素(ナトリウムやカリウムなど)はアルカリ金属とよばれる。

イ:カルシウムやストロンチウムなどはアルカリ土類金属とよばれる。

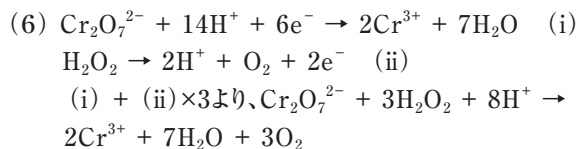
ウ:鉄や銅などの3~11(12)族の元素は遷移元素とよばれる。

(2) ナトリウムは黄色、カリウムは赤紫色の炎色反応を示す。

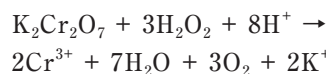
(3) 硫酸カルシウムの二水和物をセッコウといい、1/2水和物を焼きセッコウという。焼きセッコウは、水を適量混ぜると発熱しながら膨張、硬化し、セッコウになる。この性質を利用して医療用ギプスに使われる。酸化マグネシウムMgOは、一般的な便秘薬として用いられている。

(4) ① 鉄(II)イオンは鉄(III)イオンの還元により生じる。
② 水酸化ナトリウム水溶液を加えると緑白色の沈殿が生じる。④ 鉄(II)イオンは変化を示さない。鉄(III)イオンの場合に血赤色溶液になる。⑤ 黒色の沈殿(FeS)が生じる。

(5) (i) 銅と亜鉛の合金は黄銅(しんちゅう)とよばれる。
(ii) 鉄にクロムを12%以上添加した合金はステンレス鋼とよばれ、錆びにくい。



二クロムカリウムによる反応のため、カリウムイオンを追記すると、



また、硫酸酸性下での反応のため、8H⁺は4H₂SO₄に相当するため、以下の式となる。

