

受験化学演習 F G H クラス分け試験 (V 期受験化学演習 Y Z 受講生用)

実施日：2020 年 3 月 15 日(日)

試験時間：13：50～15：10(80 分)

【配布物】

問題冊子 ……3 問／全 15 頁（表紙を含む）

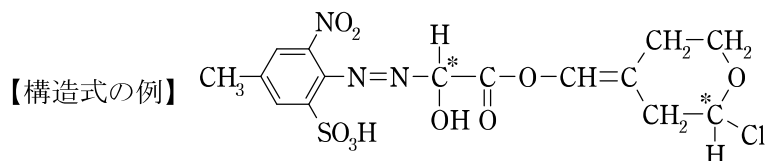
解答用紙（両面） ……1 枚

【注意事項】

- (1) 問題は 3 問あり、2 ページ目より始まり 15 ページ目まであります。
- (2) 解答は、必要に応じて結果に至る過程も説明してください。
- (3) 落丁・乱丁・文意不明の箇所を見いだした場合はすみやかに申し出てください。
- (4) 試験中に私語を発した者、不正行為をした者は退場を命ずることがあります。
- (5) 試験終了の合図があったら、ただちに筆記用具を置き、試験監督の指示に従ってください。

会員番号						
氏名						

問 1～6 の小問に答えよ。解答は解答用紙のそれぞれ指定された枠内に「答のみ」記せ。必要ならば原子量として $H=1$, $C=12$, $O=16$ を用いよ。なお、構造式は次の例にならい、メチル基は $-CH_3$, メチレン基は $-CH_2-$, ヒドロキシ基は $-OH$ のようにまとめて良いが、炭素間二重結合やカルボニル基 $C=O$ は略さず記せ。また不斉炭素原子には*を付けよ。



問 1 分子式が $C_4H_8O_2$ で表される分子の構造異性体には、カルボキシ基 ($\begin{array}{c} -C-OH \\ || \\ O \end{array}$) を持つ分子が 2 種類、エステル結合 ($\begin{array}{c} -C-O-C \\ || \\ O \end{array}$) を持つ分子が 4 種類存在する。

- (1) カルボキシ基を持つ分子の構造式を全て記せ。
- (2) エステル結合を持つ分子のうち、銀鏡反応を示す分子の構造式を全て記せ。

問 2 分子式が C_6H_{12} である炭化水素の異性体について、次の文章①～⑥から正しいものを全て選び、番号で答えよ。

- ① 炭素間三重結合 ($C \equiv C$) を持つ構造異性体が存在する。
- ② 環構造を持たない鎖状分子で、不斉炭素原子を持つ構造異性体が存在する。
- ③ シスとトランスの関係にある立体異性体を持つ構造異性体が存在する。
- ④ オルト・メタ・パラの関係にある構造異性体が存在する。
- ⑤ イス型とフネ型などの配座を取れる構造異性体が存在する。
- ⑥ 付加重合により、高分子鎖中に $C=C$ を持ち、ゴム (弾性を示す高分子) となる構造異性体が存在する。

問 3 次の①～④の構造式で表される分子のうち、鏡像異性体 (光学異性体) が存在するものを全て選び、①～④の番号で答えよ。なお鏡像異性体が存在するものがない場合には「なし」と記せ。

- | | |
|---------------------|-----------------------|
| ① $Cl-CH=CH-Cl$ | ② $Cl-CH=C=CH-Cl$ |
| ③ $Cl-CH=C=C=CH-Cl$ | ④ $Cl-CH=C=C=C=CH-Cl$ |

計 算 用 紙

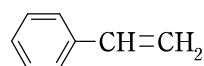
※第 1 問の問題は次のページにも続きます。

問4 合成高分子に関する(1)～(3)の設問に答えよ。

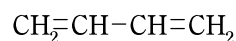
- (1) 6,6-ナイロンは、ヘキサメチレンジアミン $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ (分子量 116) とアジピン酸 $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ (分子量 146) の縮重合による高分子である。

ヘキサメチレンジアミン 145g とアジピン酸 146g を縮重合させて 6,6-ナイロンを合成したところ、アジピン酸のカルボキシ基 $-\text{COOH}$ は全て反応し、様々な重合度の鎖状のジアミン (2 つのアミノ基 $-\text{NH}_2$ を持つ分子) の混合物となった。ここで得られた鎖状のジアミンの混合物の質量は何 g か、必要ならば小数点以下を四捨五入して整数で答えよ。

- (2) スチレンブタジエンゴムは、スチレン (分子量 104, 右図) と 1,3-ブタジエン (分子量 54, 右図) を共重合させて得られる高分子である。あるスチレンブタジエンゴム 6.4g に触媒を用いて臭素 Br_2 を付加させたところ (この触媒ではベンゼン環に対する付加は生じないと考えて良い), 0.080mol の臭素が消費された。このスチレンブタジエンゴム中の、スチレンに対する 1,3-ブタジエンの物質量の比 ($\frac{n_{1,3\text{-ブタジエン}}}{n_{\text{スチレン}}}$) はいくらか、有効数字 2 桁で答えよ。

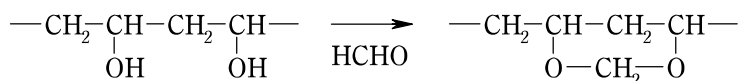
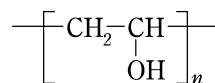


スチレン



1,3-ブタジエン

- (3) ポリビニルアルコール (右図) にホルムアルデヒド (メタナール) HCHO (分子量 30) を作用させると、ポリビニルアルコールのヒドロキシ基の一部が次のように反応する。



ポリビニルアルコール 440g に含まれるヒドロキシ基のうち 40% をホルムアルデヒドと反応させるとき、必要となるホルムアルデヒドの質量は何 g か、必要ならば小数点以下を四捨五入して整数で答えよ。

計 算 用 紙

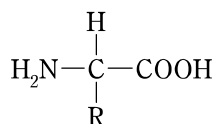
※第 1 問の問題は次のページにも続きます。

問5 海苔を酵素ペプシンで分解して得られるペンタペプチド(α -アミノ酸5分子から構成される鎖状ペプチド, 模式図を以下に記す) **X** は, 血圧降下作用が期待されている。この **X** について以下の実験結果を得た。

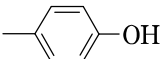
(N 末端) $\text{H}_2\text{N}-\boxed{\text{①}}-\boxed{\text{②}}-\boxed{\text{③}}-\boxed{\text{④}}-\boxed{\text{⑤}}-\text{COOH}$ (C 末端)

なお, α -アミノ酸2分子から構成される鎖状ペプチドを「ジペプチド」, α -アミノ酸3分子から構成される鎖状ペプチド「トリペプチド」と呼ぶ。

実験1 **X** を完全に加水分解したところ, 次の表に示す4種類の α -アミノ酸が得られた。



α -アミノ酸

略号	名称	側鎖 R の構造
Ala	アラニン	$-\text{CH}_3$
Lys	リシン	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
Ser	セリン	$-\text{CH}_2-\text{OH}$
Tyr	チロシン	

実験2 塩基性アミノ酸のカルボキシ基側のペプチド結合のみを特異的に加水分解する酵素トリプシンで **X** を処理したところ, ジペプチド **A** とトリペプチド **B** が生じた。

実験3 芳香族アミノ酸のカルボキシ基側のペプチド結合のみを特異的に加水分解する酵素キモトリプシンで **X** を処理したところ, ジペプチド **C** とトリペプチド **D** が生じた。

実験4 **A**~**D** に濃硝酸を加えたところ, ジペプチド **A** のみ黄変せず, トリペプチド **B**・ジペプチド **C**・トリペプチド **D** は黄変した。

実験5 N 末端 (ペプチド末端にアミノ基が存在する側, $\boxed{\text{①}}$) と C 末端 (ペプチド末端にカルボキシ基が存在する側, $\boxed{\text{⑤}}$) のいずれか一方は, アラニン (Ala) であった。

- (1) ジペプチド **A** の C 末端のアミノ酸の略号を記せ。
- (2) 4種類の α -アミノ酸のうち, **X** 1分子を完全に加水分解したとき, 2分子得られる α -アミノ酸が1つある。この α -アミノ酸の略号を記せ。
- (3) 実験結果から, **X** について $\boxed{\text{①}} \sim \boxed{\text{⑤}}$ それぞれに適切なアミノ酸の略号を記せ。

計 算 用 紙

※第 1 問の問題は次のページにも続きます。

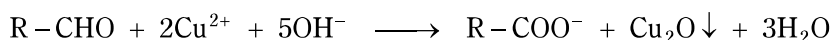
問 6 次の文章を読み、(1)～(3)の設問に答えよ。

デンプンは、単糖類である ア が多数、分子間で縮合した構造を持ち、直鎖状の高分子である イ と、枝分かれを持つ高分子である ウ とで構成される。

デンプンを酵素 エ で加水分解しても ア には至らず、二糖類の オ になる。オ を分解して ア にするには、別の酵素 カ が必要である。一方、デンプンは希硫酸触媒の下では直接 ア に分解される。

4 本の試験管 (A・B・C・D とする) にそれぞれ平均分子量が 1.62×10^6 の イ のみからなるデンプンを 0.0162g ずつ入れた後、A には酵素 エ の水溶液、B には酵素 カ の水溶液、C には希硫酸、D には純水をそれぞれ 5mL 入れ、適切な条件下で十分に反応させた。A～D の試験管に加水分解を停止する触媒・試薬を加えた後、それぞれの試験管にフェーリング液を 3mL 加えて（これはどの試験管内に存在する全ての糖が反応するのに十分な量である）十分に加熱し、生成する沈澱 (Cu_2O) の質量を比較した。なおこの反応条件下において、水の存在のみでは加水分解は生じず、また Cu_2O の水への溶解は無視できる程小さいとして良い。

- (1) 空欄 ア ～ カ に適切な化合物名を記せ。
- (2) 分子量が 1.62×10^6 の イ は、何個の ア が縮合したもののか、有効数字 2 桁で答えよ。
- (3) ア、イ、ウ、オ がフェーリング液と反応するときの反応式は何れも次式で表される。



本文中の下線部において、生成した沈澱の質量の比を試験管 A から生じる沈澱の質量比を 1 として表すと、A:B:C:D=1: ① : ② : ③ となる。

① ～ ③ に適切な整数値（小数点以下の数値を四捨五入した数値で、特に 0.5 未満となる場合は 0 として良い）を答えよ。

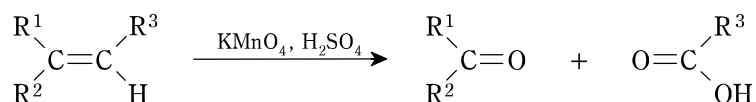
計 算 用 紙

次の文章を読み、以下の設問に答えよ。但し原子量は $H=1$, $C=12$, $O=16$ とする。また構造式を記すときは第 1 問 (2 ページ) の例にならって記せ。

炭素、水素、酸素からなり、分子内に 6 員環構造と 2 個のメチル基を持つ分子量 150 以下の化合物 **A** がある。化合物 **A** 64mg を燃焼させたところ、水が 72mg、二酸化炭素が 176mg 生成した。化合物 **A** に金属ナトリウムを加えると①気体が発生した。また化合物 **A** を硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液で酸化すると、中性の化合物 **B** が得られた。**B** は銀鏡反応を示さなかった。

化合物 **A** に濃硫酸を加えて加熱すると、炭素間二重結合を持つ 2 種類の炭化水素 **C** と **D** が得られた。**C** と **D** それぞれに触媒を用いて水素を付加すると、いずれからも炭化水素 **E** が得られた。**E** には立体異性体として 2 種類の幾何異性体のみが存在し、鏡像異性体は存在しない。一方、**C** と **D** それぞれに水を付加すると、**C** からは **A** のみが得られ、**D** からは **A** と **F** の二種類の構造異性体を得られた。化合物 **F** に硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液を加えても変化は生じなかった。

炭素間二重結合をもつ化合物に硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液を加えて加熱すると、次式のように炭素間二重結合が開裂し、ケトンやカルボン酸が生成する。



化合物 **C** と **D** それぞれに硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液を加えて加熱すると、**C** からは 2 つの不斉炭素原子を持つ酸性の化合物 **G** が、**D** からは 1 つの不斉炭素原子を持つ酸性の化合物 **H** が得られた。**G** 及び **H** それぞれに水酸化ナトリウム水溶液とヨウ素を加えて温めると、**G** では変化は見られなかったが、**H** からは②特有の臭気を持つ黄色沈澱が生じた。

空気を断って酢酸カルシウム $(CH_3COO)_2Ca$ を加熱すると、プロパノン (アセトン) CH_3COCH_3 と炭酸カルシウム $CaCO_3$ が生成する。空気を断って **G** のカルシウム塩を加熱すると、酢酸カルシウムの場合と同様の反応が生じて、分子量 112 で分子内に環状構造をもつ化合物 **I** と炭酸カルシウム $CaCO_3$ が得られた。元素分析の結果、化合物 **I** の質量組成は炭素 75.0%、水素 10.7%、酸素 14.3%であった。

問 1 化合物 **A** の分子式を記せ。求める過程も記すこと。

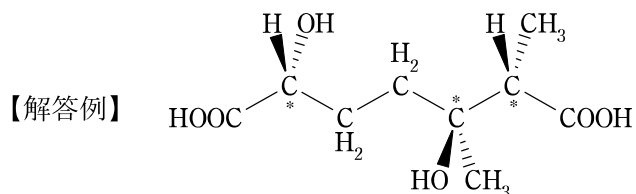
問 2 下線部①で発生した気体，下線部②で生じた黄色沈澱の化学式をそれぞれ記せ。

問 3 化合物 **E** の構造式を記せ。

問 4 化合物 **A**，**I** の構造式をそれぞれ記せ。

問 5 化合物 **A** には複数の立体異性体が存在する。化合物 **A** に存在する立体異性体（幾何異性体及び鏡像異性体を全て含める）は全部で何種類か，その数を記せ。

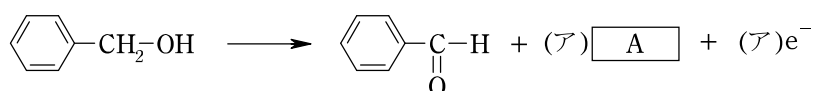
問 6 化合物 **G** は 2 つの不斉炭素原子を持つが，その立体異性体の 1 つは鏡像異性体が存在しない。この鏡像異性体が存在しない立体異性体の立体構造を次の例にならって記せ（不斉炭素原子を*で示し，不斉炭素原子に結合する原子団の立体的な配置を ， のくさびを用いて表すこと）。



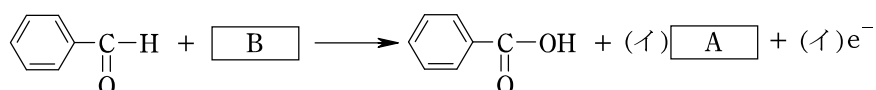
( は紙面から手前へ，  は紙面から奥へ出る結合を示す)

以下の問 1・2 の設問に答えよ。解答は解答用紙のそれぞれ指定された枠内に「答のみ」記せ。なお設問中の「有効数字 2 桁の数値」とは、 $a.bc \cdots \times 10^n$ と表される数値（但し $1 \leq a.bc \cdots < 10$ ， n は整数）の c を四捨五入して、 $d.e \times 10^n$ のように表した数値である（但し $n = 0$ の場合、「 $\times 10^0$ 」は記さなくて良い）。

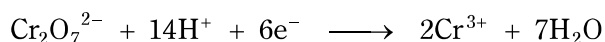
問 1 ベンジルアルコール（分子量 108）は水溶液中で次の半反応式に従って酸化されベンズアルデヒド（分子量 106）となる。



ここで生成するベンズアルデヒドは水溶液中で更に次の半反応式に従って酸化され、安息香酸（分子量 122）となる。



二クロム酸カリウム $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ は硫酸酸性溶液中で次の半反応式に従って酸化剤として作用する。



- (1) 上記の反応式中の(ア)・(イ)に適切な係数を、 $\boxed{\text{A}}$ ， $\boxed{\text{B}}$ に適切な物質の化学式を記せ。
- (2) ある量のベンジルアルコールを硫酸酸性溶液中で 0.030mol の二クロム酸カリウムで酸化したところ、二クロム酸カリウムが全て消費され、ベンズアルデヒドと安息香酸の混合物 7.74g が得られた。この混合物中に存在する①ベンズアルデヒド，②安息香酸の物質量はそれぞれ何 mol か、それぞれ有効数字 2 桁の数値で答えよ。

計 算 用 紙

※第3問の問題は次のページにも続きます。

問2 ある大気圧の室内で、水銀を満たした容器（以下、水銀槽と呼ぶ）に、一端を閉じた断面積 8.31cm^2 のガラス管を入れ、ガラス管内に水銀を満たした後、図1のように閉じた一端が上に来るようにガラス管を鉛直に立てたところ、ガラス管内の水銀面は、水銀槽の液面より 76.0cm 高い状態となった。この状態から、以下の操作1・2を行った。

但し一連の操作において、気体や液体の温度は常に 320K (47°C) に保たれ、 320K における水銀の蒸気圧は無視して良い。またこの問題では気体は全て理想気体とし、気体定数 $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 、圧力 $76.0\text{cmHg} = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ であるとする。なお $1\text{L} = 10^3 \text{ cm}^3$ である。

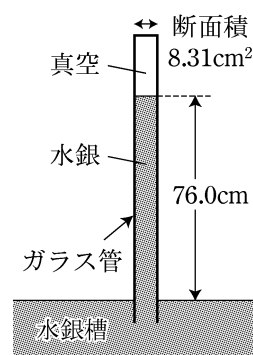


図 1

【操作1】 ガラス管内に気体の二酸化炭素を封入し、ガラス管を上下させ、ガラス管内の水銀面と水銀槽の水銀面が一致するようにしたところ、ガラス管の上端の高さは水銀槽の水銀面より 60.8cm 高い状態（図2）となった。なお二酸化炭素は水銀に溶解しないと考える。

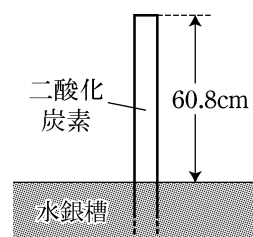


図 2

- (1) 封入した二酸化炭素の物質量は何 mol か、有効数字2桁で答えよ。
- (2) 操作1の後、ガラス管を上下させ、ガラス管内の気体部分の高さを 64.0cm となるようにしたところ、ガラス管内の水銀面と水銀槽の水銀面が一致しなくなった。このとき①ガラス管内の水銀面と②水銀槽の水銀面では、どちらが何 cm 高くなるか、「①が●cm 高くなる」のような文章で（●には具体的な有効数字2桁の数値を入れて）答えよ。

【操作 2】 操作 1 の後ガラス管を固定し、ガラス管内に水を 0.050g 入れてしばらくしたところ、ガラス管内に少量の水滴が残り、ガラス管内の気体部分の高さは 64.0cm となり、ガラス管内の水銀面は水銀槽の液面より 3.8cm 低くなった。

なお、残る水滴は少量であるので、水滴自体の圧力及び気体部分の容積への影響、二酸化炭素の水滴への溶解は全て無視して良い。また水も水銀に溶解しないと考えて良い。

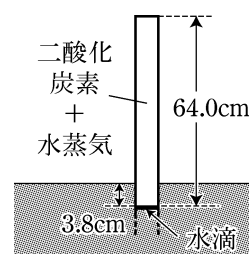


図 3

- (3) 操作 1 及び操作 2 の結果から、320K での水の蒸気圧が計算できる。320K における水の蒸気圧は何 cmHg か、有効数字 2 桁の数値で答えよ。
- (4) 操作 2 において、ガラス管内に残る水滴の質量は何 g か、有効数字 2 桁の数値で答えよ。但し水の分子量は 18 とする。
- (5) 操作 2 の後、ガラス管を上下させ、ガラス管内の水銀面と水銀槽の水銀面を揃えたとき、ガラス管の上端の高さは水銀槽の水銀面から何 cm か、有効数字 3 桁の数値で答えよ。