

化 学

(4 問題 100 点)

化学問題 I

次の(a), (b)について, 問 1 ~ 問 5 に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。なお, アボガドロ定数は $6.0 \times 10^{23}/\text{mol}$ とし, 問題中の L はリットルを表す。水のイオン積は $1.0 \times 10^{-14}(\text{mol/L})^2$ とし, 原子量は $\text{H} = 1.0$, $\text{C} = 12.0$, $\text{O} = 16.0$, $\text{Na} = 23.0$ とする。必要があれば, $\sqrt{3} = 1.73$, $0.780 \times 0.780 \times 0.740 = 0.450$, $\sqrt[10]{10} = 10^{0.1} = 1.26$, $1 \text{ nm} = 10^{-7} \text{ cm}$ を用いよ。数値は有効数字 2 けたで答えよ。

(a) 氷 (H_2O の結晶) 中の原子配置を図 1 に示す。図中, 酸素原子と水素原子を大小の丸で示す。この結晶格子では白色の丸で示す 16 個の酸素原子と 16 個の水素原子が格子の表面に存在し, 灰色の丸で示す 4 個の酸素原子と 16 個の水素原子が格子内にある。したがって, 個の酸素原子と 個の水素原子が一つの単位格子内に含まれることになる。一方, 単位格子の長さは $a = b = 0.780 \text{ nm}$, $c = 0.740 \text{ nm}$ で a 軸と c 軸および b 軸と c 軸のなす角度は 90° であり, a 軸と b 軸のなす角度は 120° である。その体積は $\times 10^{-21} \text{ cm}^3$ と計算される。これらの値を用いて氷の密度を求めると g/cm^3 となり, 氷は液体の水に浮くことが分かる。

酸素原子のファンデルワールス半径は 0.152 nm であるので二つの酸素原子の原子核同士は nm までしか近づくことができない。図 1 の点線は結晶中の酸素原子の中心間の距離を示し, その長さはすべて 0.276 nm である。この理由は, 二つの酸素原子の間には水素原子が存在し, 水素結合を形成するためである。図 1 から分かるように 1 個の水分子は {A : 1, 2, 3, 4} 方向に水素結合を形成する。実際, 図 1 の結晶構造は共有結合の結晶である の炭素の位置を酸素が占めた構造となっている。結晶中の水分子の結合角 ($\angle \text{H}-\text{O}-\text{H}$) は水蒸気中の水分子のときとは少し異なり {B : 104.5° , 106.5° , 109.5° , 120.0° } となっている。

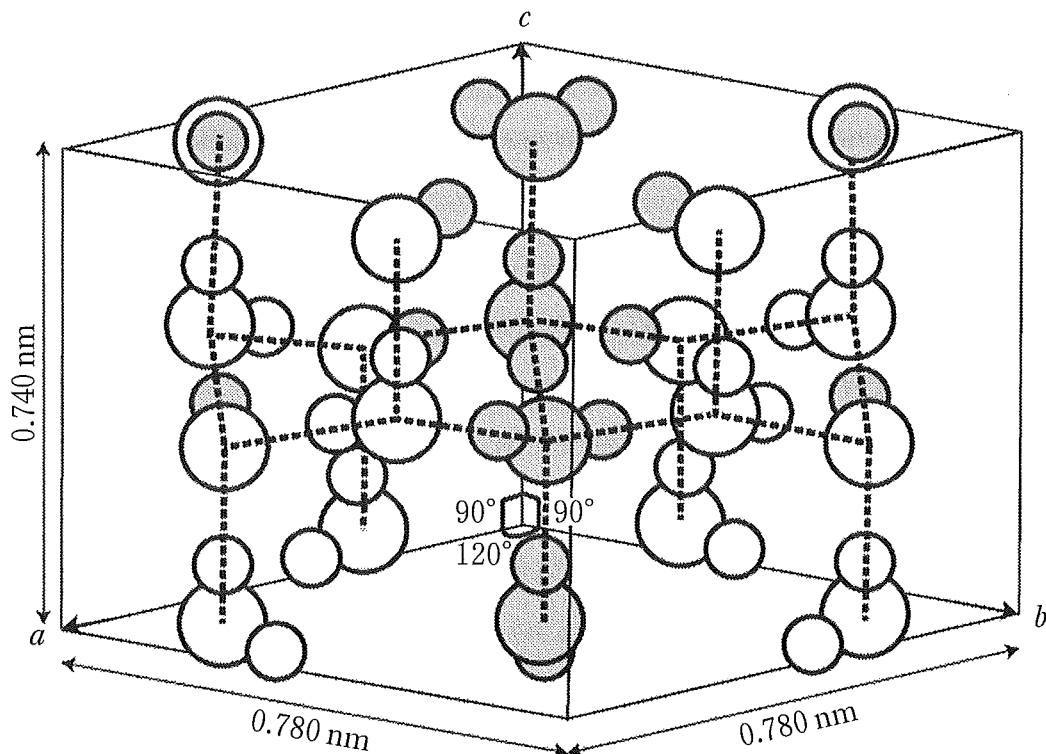


図 1

問 1 ~ に適切な語句または数値を答えよ。

問 2 {A}, {B}の中から, それぞれ最もふさわしい数と角度を答えよ。

問 3 氷の昇華熱は 2.83 kJ/g であることが知られている。昇華熱の原因がすべて水素結合によるものとする。水素結合 1ヶ所あたりの結合エネルギーはいくらになるか J 単位で答えよ。

この問題は, 次のページに続いている。

(b) 工業的な製造プロセスにおいて、NaOHは陽イオン交換膜で仕切られた電解槽^①(図2)内で、NaClを電気分解することで得られている。陽極槽および陰極槽には、それぞれ連続的にNaCl飽和水溶液と純水が供給され、陰極槽からNaOH水溶液を得ている。

ナトリウムの炭酸塩である NaHCO_3 と Na_2CO_3 の混合水溶液中では、 HCO_3^- および CO_3^{2-} が加水分解して電離平衡の状態にある。この溶液は塩基性の緩衝溶液としても使用されている。

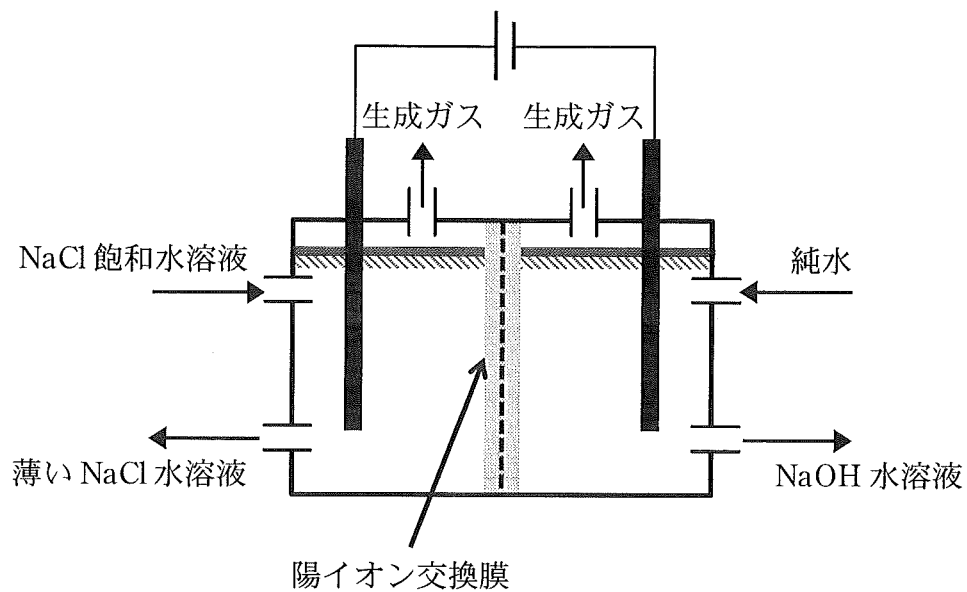


図2

問4 下線部^①について、以下の(i), (ii)に答えよ。

(i) それぞれの電極上で起こる反応をイオン反応式(電子 e^- を含む)で示せ。
解答欄の*あ*には陽極上の反応を、*い*には陰極上の反応を記入すること。

(ii) この電気分解を行っている途中で、液の供給と排出を止め、陽イオン交換膜を取り除いて電気分解を継続させると、電極上で解答(i)の反応とは異なる新たな反応が起こる。いずれの電極で起こるか答えよ。また、どのような反応かをイオン反応式で書け。ただし、電極は腐食されないものとする。

問 5 下線部②について、以下の問に答えよ。なお、解答には計算過程も示すこと。

Na_2CO_3 0.100 mol と NaHCO_3 0.200 mol を純水に溶かし、1 L の水溶液とすると、pH は 10.0 となる。この溶液の調製時に 1.00 mol/L の HCl 水溶液を加えて pH = 9.9 にする。必要な HCl 水溶液の体積 (mL) を答えよ。なお、この条件においては、水の電離平衡以外は、 HCO_3^- と CO_3^{2-} の間での電離平衡のみを考慮すればよい。

化学問題 II

次の(a), (b)について, 問1~問4に答えよ。文中にない化学平衡や化学反応は考慮しないものとする。すべての気体は理想気体とし, 気体定数は R とする。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。

(a) 内部の温度を均一に保持できるように工夫されたビーカー内に, ある非電解質が溶解した水溶液が入っており, その濃度はビーカー内で均一である。いまこの溶液は温度 T_1 にて氷と共存して平衡状態に至っており, このときの氷の質量は M_1 , 溶液の質量は w_1 , 溶媒1 kgに溶けている溶質の物質量(質量モル濃度)は C_1 であった(状態①)。この状態から, 平衡状態を保ったままゆっくりと温度 T_2 まで冷却させた(状態②)。この溶液の凝固点は, 凝固点降下によって純水の凝固点 T_0 よりも低い値となる。図1に実線で示すように, 凝固点降下度と濃度は常に比例していた。また, 状態①から状態②の過程において, 常に氷と溶液が共存した状態であった。

解答に際し, 水のモル凝固点降下係数を K_f , 溶質の分子量は M_s とすること。なお, 氷の内部に溶質が含有されることはないとする。

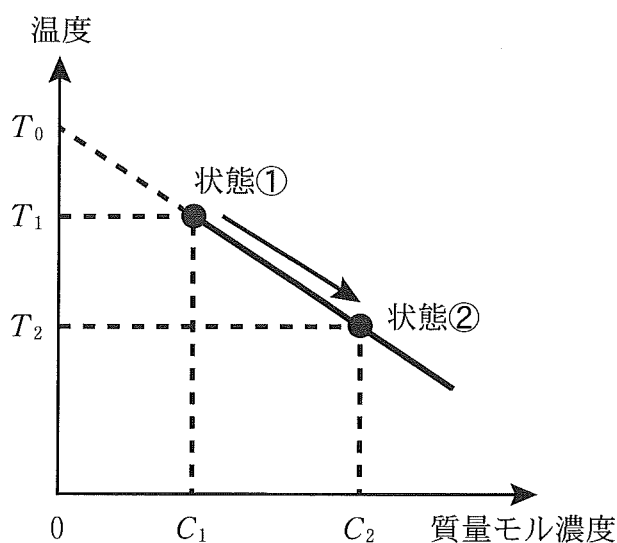
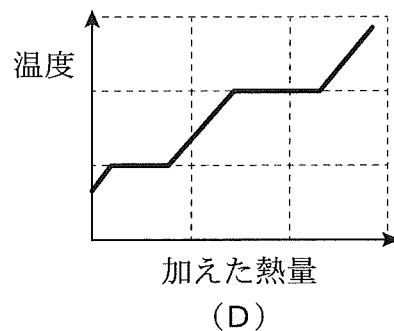
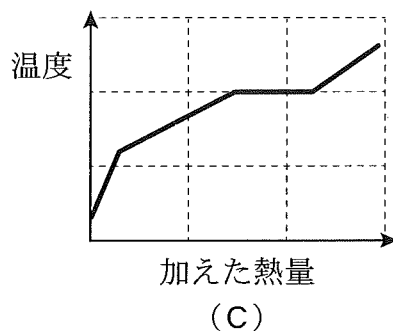
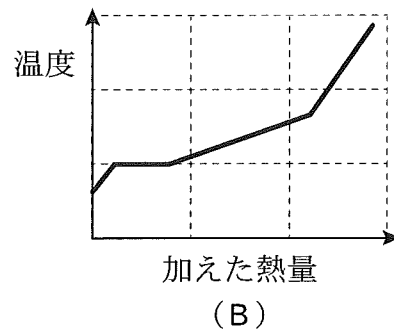
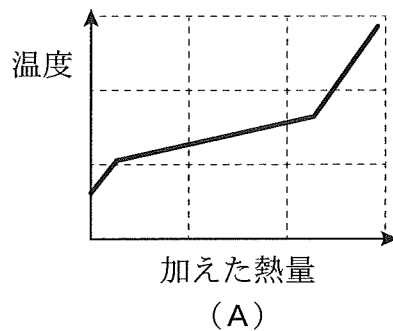


図1

問 1 温度 T_1 と質量モル濃度 C_1 との関係を数式で示せ。

問 2 状態②における溶質の重量は、溶液の重量 w_2 と質量モル濃度 C_2 を使って ア と書ける。溶液中の溶質の量は状態①と②で不変である。また、ビーカー内の物質の総量も状態①と②で不変である。状態②における氷の質量 M_2 は w_2 を含まない式で、 $M_2 = M_1 + w_1(1 - \text{イ})$ と書ける。(ア)、(イ)に入る式を答えよ。

問 3 状態②からさらに冷却すると、溶液中の水と溶質が同時に凝固し、一定の融点を示す固体相を形成した。この状態から、一定速度で熱を加え、室温付近まで加熱させた。この過程における温度変化として最も近いものを以下の図 (A) ~ (D) から選べ。



この問題は、次のページに続いている。

(b) 一酸化炭素 CO, 酸素 O₂, 二酸化炭素 CO₂の間には高温で式(1)の化学平衡が存在する。



熱は通すが物質は通さない透熱壁で囲まれた、断面積 S と内部容積 V が一定な容器を準備した。その内部を物質を通さない可動壁で仕切り、一方には CO を、もう一方には O₂ を充填したとする。可動壁の厚さは無視できるものとする。容器内部の可動壁は、高温 (温度 T) での平衡時、図 2 に示したようにそれぞれの気体の充填されている部分の長さが l_{CO} と l_{O_2} となる位置で静止していた。CO と O₂ の物質量をそれぞれ n_{CO} , n_{O_2} とすると、このときの気体の物質量の比は、 $n_{\text{CO}}/n_{\text{O}_2} =$ あ である。

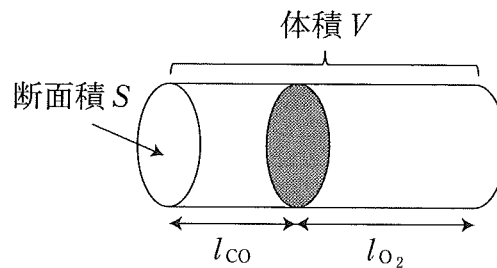


図 2

次に可動壁を取り除き、温度を T に保った状態で平衡に達したとき、CO₂ が a mol 生成したとする。このとき、容器内に存在する気体分子の物質量の合計は い mol となる。これにより、容器内の圧力は可動壁を取り去る前の圧力と比べ、 xRT/V だけ う {減少・増加} した。ここで x は、圧平衡定数 K_p , および V , R , T , n_{CO} , n_{O_2} を含むが、 a を含まない x についての下記の方程式(2)を満たす正の値である。

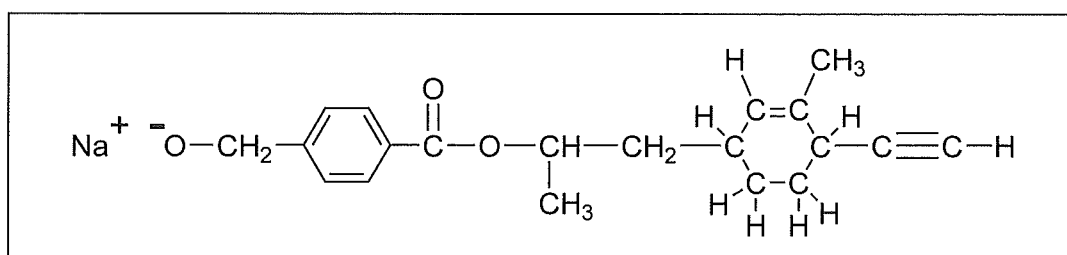
$$K_p = \text{ え } \quad (2)$$

問 4 , , に入る適切な式を記せ。また,
 に適切な語句を{ }の中から選択せよ。

化学問題 III

次の(a), (b)について, 問1～問5に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。構造式を記入するときは, 記入例にならって記せ。なお, 幾何異性体は区別し, 光学異性体は区別しないものとする。また, 原子量は $H = 1.0$, $C = 12.0$, $O = 16.0$ とする。

構造式の記入例:



- (a) 芳香族炭化水素であるベンゼン(C_6H_6)の水素原子を他の原子あるいは原子団で置換すると, 単に分子の大きさが増すだけではなく, 残りの水素原子をさらに置換するときのベンゼン環の反応性が大きく変化する。すなわち, 一置換ベンゼン(C_6H_5-X)のベンゼン環の置換反応において, 置換基 X はベンゼン環の反応性と配向性に大きな影響を及ぼす。置換基の持つ電子的な効果はよく調べられており, 置換基を有するベンゼンの反応性は体系的に理解されている。例えば, 鉄粉を触媒として用いる臭素(Br_2)によるトルエン($C_6H_5-CH_3$)のベンゼン環の臭素化反応は, ベンゼンよりも 1000 倍以上速く進行する。主生成物は, *o*-ブロモトルエン(約 60%)と *p*-ブロモトルエン(約 35%)であり, *m*-ブロモトルエンはほとんど生成しない(5%以下)。この結果は, トルエンのメチル基によりベンゼン環の電子密度が増加し, ベンゼン環の反応性が増したことを示している。また, この電子的な効果は, オルト(*o*)位とパラ(*p*)位で大きいことを示している。一方, アセトフェノンの臭素化反応は, アセチル基がベンゼン環の電子密度を減少させるため, ベンゼンの臭素化反応に比べはるかに遅い。また, *m*-ブロモアセトフェノンが主生成物として得られる。

なお、アセトフェノンの構造式は $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ であり、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ をアセチル基と呼ぶ。

問 1 上述したように、トルエンの臭素化反応により *m*-ブロモトルエンを選択的に合成することは困難である。そこで、*m*-ブロモトルエンを選択的に合成する方法として、図 1 の合成経路を考えた。化合物 F および化合物 I の構造式を記せ。

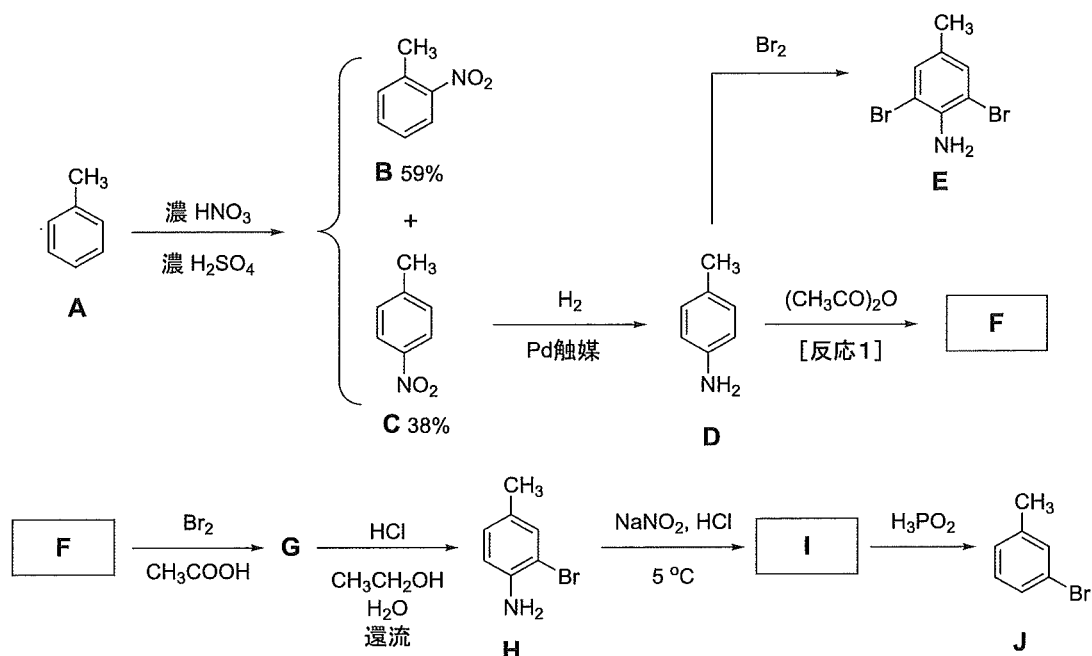


図 1

問 2 図 1 に示したように、化合物 D の臭素化反応を行うとベンゼン環上の 2ヶ所に臭素原子が導入された化合物 E が得られてしまう。そこで、*m*-ブロモトルエン J を選択的に合成するため、[反応 1] で化合物 D を化合物 F に変換し、その置換基の効果により化合物 F の臭素化反応が目的の 1ヶ所でのみ起こる合成経路を考えた。[反応 1] により得られた化合物 F の置換基が化合物 F の反応性におよぼす電子的な効果を解答欄のあに、また立体的な効果を解答欄のいに、それぞれ 50 文字程度で説明せよ。

(b) アリザリンは、アカネの根から採れる赤色染料として古くから知られており、初めて人工的に合成された染料でもある。また、図 2 に示した合成方法が開発されるまでは、1.0 kg のアリザリンを得るために約 100 kg のアカネの根が必要であった。

石炭由来の芳香族炭化水素 K を、二クロム酸カリウム ($K_2Cr_2O_7$) の希硫酸水溶液に加えて加熱すると、水に不溶性化合物 L が生成した。次に、化合物 L を濃硫酸と加熱することにより、水溶性の化合物 M と未反応の化合物 L の混合物が得られた。単離精製した化合物 M と固体の水酸化カリウム (KOH) を高温で反応させることにより化合物 N が生成した。最後に、アルカリ性条件下で化合物 N と酸素との反応を行い、続いて中和することによりアリザリンが得られた。

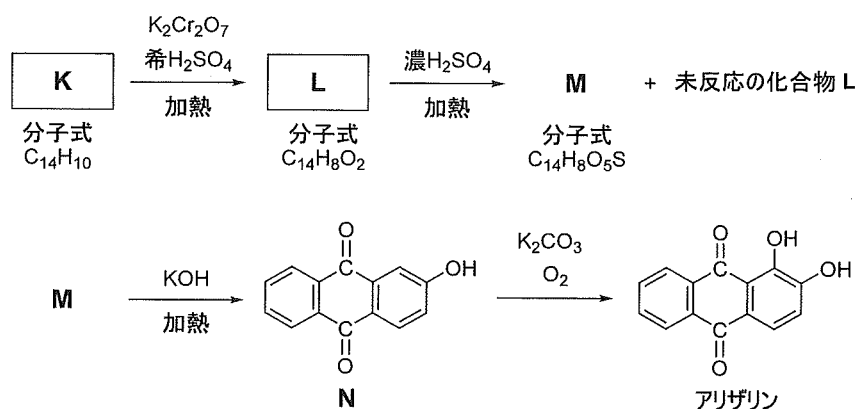


図 2

問 3 化合物 K と L の構造式を記せ。

問 4 図 2 において，化合物 L と濃硫酸との反応により，化合物 M と未反応の化合物 L との混合物が得られた。この溶液に，十分な量の水酸化ナトリウム水溶液とエーテルを加え，よく振り混ぜ，水層とエーテル層に分離した。続いて，両層の溶液をそれぞれ濃縮した結果，粉末状の化合物 L および化合物 O が得られた。

化合物 O は，主に水層およびエーテル層のどちらから得られた粉末に含まれるかを解答欄うに，化合物 O の構造式を解答欄 O に記せ。

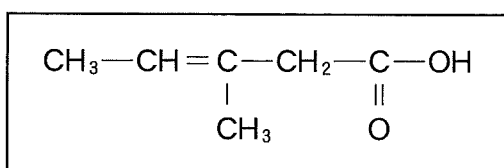
なお，化合物 O は，硫酸酸性条件下において容易に化合物 M に変換される。

問 5 化石資源由来の化学製品を焼却廃棄した際に排出される CO_2 は，地球温暖化への影響が大きいと考えられている。960 g のアリザリンを完全燃焼により焼却廃棄する際，大気中に排出される CO_2 の質量 (kg) を有効数字 2 けたで答えよ。

化学問題 IV

次の(a)~(c)について、問1~問7に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。構造式を記入するときは、記入例にならって記せ。なお、幾何異性体(シス・トランス異性体)、および光学異性体は区別しないものとする。また、[X]は化合物Xの濃度を表す。

構造式の記入例：



- (a) 油脂を構成する脂肪酸の化学構造を決定するために有用な化学反応の一つとして、硫酸酸性過マンガン酸カリウム水溶液による酸化(図1)が知られている。不飽和モノカルボン酸に対してこの反応を行うと、炭素原子間の二重結合を酸化開裂させ、炭素数の減った飽和カルボン酸が得られる。また、酵素を使って特定の炭素原子間二重結合にのみ水分子を付加する反応なども有用な手段として知られている。

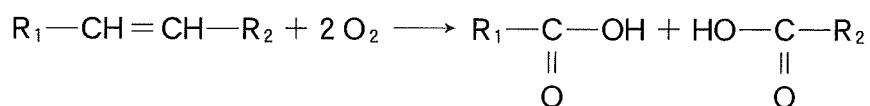


図1

以降で扱う化合物について、これらの反応が炭素原子間の二重結合にのみ起き、また、目的とする反応を触媒する酵素が利用できるものとして、問1、問2に答えよ。

- 問1 三重結合を含まない不飽和モノカルボン酸Aに対して図1に示した酸化反応を行ったところ、Aの1分子からプロピオン酸($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$)が1分子とマロン酸($\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$)が2分子得られた。不飽和モノカルボン酸Aの構造式を記せ。

問 2 不飽和モノカルボン酸 B に対して図 1 に示した酸化反応を行ったところ、マロン酸(HOOC—CH₂—COOH)を含む飽和カルボン酸の混合物が得られた。また、B に対して脂肪酸分子内で特定の位置にある炭素間二重結合のみに水分子を付加する酵素を作用させたところ、脂肪族ヒドロキシ酸 C が得られた。C を酸性条件下で処理すると、炭素数を変えずに、図 2 に構造式を示した分子内環状エステル化合物 D が得られた。

不飽和カルボン酸 B と脂肪族ヒドロキシ酸 C の構造式を、それぞれ解答欄 B, C に記せ。

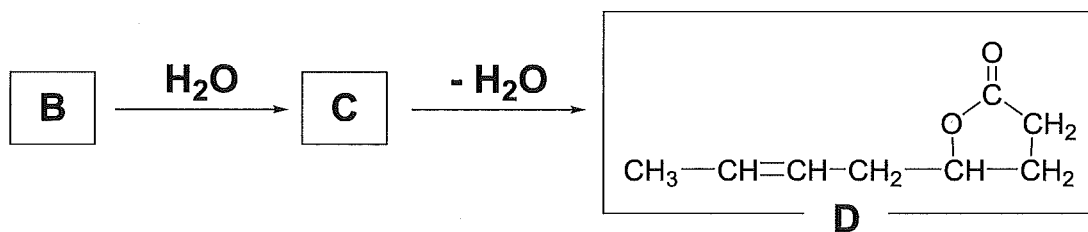


図 2

この問題は、次のページに続いている。

(b) 一般にアミノ酸は水に溶けやすいが、これはアミノ酸が水中で電離した構造をとるからである。ある pH 条件下の水溶液中では、アミノ酸は正と負の電荷を合わせもった **ア** イオンの状態で存在する。アミノ酸を含む水溶液の pH を変化させると、アミノ酸 1 分子中の正と負の電荷の割合が変化するので、アミノ酸の混合水溶液を適当な pH のもとで電気泳動を行うと、各アミノ酸を分離することができる。

図 3 に示す構造をもつ 5 種類のアミノ酸について、以下に示す**実験 1**、**実験 2**を行った。ただし、5 種類のアミノ酸の等電点は、3.22, 5.41, 5.68, 6.00, 9.75 のいずれかである。

$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$	R (側鎖)	名 称	略 号
	—CH ₃	アラニン	Ala
	—CH ₂ —OH	セリン	Ser
	—(CH ₂) ₄ —NH ₂	リシン	Lys
	—CH ₂ —CO—NH ₂	アスパラギン	Asn
	—(CH ₂) ₂ —COOH	グルタミン酸	Glu

図 3

実験 1 : 5 種類のアミノ酸の混合物を pH が 7.0 の水溶液を用いて電気泳動を行うと、1 種類のアミノ酸が陰極側に移動した。

実験 2 : 5 種類のアミノ酸の混合物を pH が 4.0 の水溶液を用いて電気泳動を行うと、4 種類のアミノ酸が陰極側へ移動した。しかし、5 種類のアミノ酸を強酸性条件下で処理したのち pH が 4.0 の水溶液を用いて電気泳動を行うと、3 種類のアミノ酸のみが陰極側に移動した。

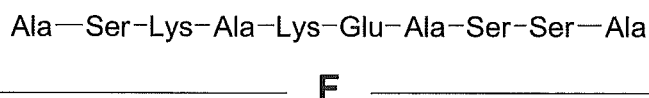
問 3 文中の ア に適切な語句を記せ。

問 4 実験 1 で陰極側に移動したアミノ酸の名称を解答欄に記せ。

問 5 実験 2 での強酸性処理により、pH が 4.0 の水溶液を用いた電気泳動で陽極側に移動する新たなアミノ酸 E が得られた。このアミノ酸 E の強酸性条件下での構造をイオン式を用いて記せ。

この問題は、次のページに続いている。

- (c) アミノ酸がペプチド(アミド)結合により結合したものの内、アミノ酸の数が数十個以上のものはタンパク質と呼ばれ、特有の立体構造を形成する。アミノ酸の数が数十個以下のものは一般にポリペプチドと呼ばれている。10個のアミノ酸からなるポリペプチドFのアミノ酸の配列を以下に示す。



このポリペプチドのすべてのカルボキシ基を非解離状態にする最小限の酸を加えた後に、一定濃度のNaOHを用いて滴定した。このポリペプチドには酸、塩基に関わる解離基として、アミノ基末端とカルボキシ基末端以外にアミノ酸側鎖の 個のアミノ基と 個のカルボキシ基が含まれている。このポリペプチドの荷電状態はpHによって異なり、

pH 2.0では、{**エ** : -4, -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4} に荷電し、

pH 12.0では{**オ** : -4, -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4} に荷電している。

問 6 文中の , に適切な数値を記し、{**エ**} , {**オ**} から適切な数値を選べ。

問 7 図 4 はポリペプチド F を NaOH 水溶液を用いて滴定したときの滴定曲線を示している。ポリペプチド F の分子全体の荷電が 0 となる pH (等電点) に最も近い整数値を答えよ。

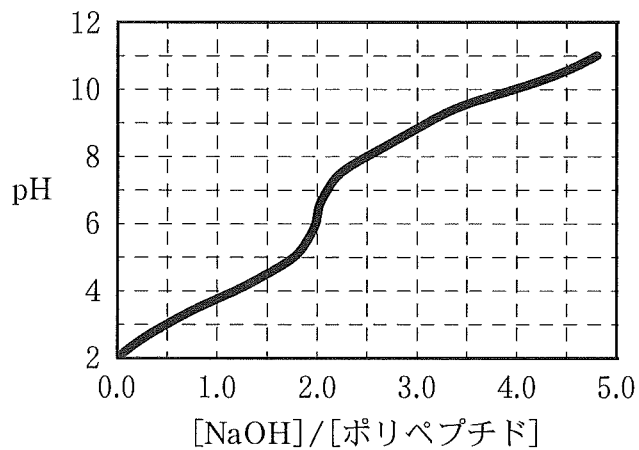


図 4

化学問題は、このページで終わりである。

問題訂正（理科（化学））

下記のとおり、理科（化学）の問題について一部訂正があります。

記

問題訂正

理科（化学） 問題冊子

17ページ

問題I 説明文（a）

3行目

（誤）...が格子の表面に...

↓

（正）...が結晶格子の面に...

（誤）...水素原子が格子内に...

↓

（正）...水素原子が結晶格子内に...

5行目（2箇所）

（誤）単位格子

↓

（正）結晶格子

19 ページ

問題Ⅰ 説明文 (b)

第2段落

(誤) ...混合水溶液中では, HCO_3^- および CO_3^{2-} が加水分解して電離平衡の...

↓

(正) ...混合水溶液中ではそれらが加水分解して, HCO_3^- および CO_3^{2-} が電離平衡の...

25 ページ

問題Ⅲ 説明文 (a)

5 行目

(誤) ...配向性...

↓

(正) ...次に入る置換基の置換位置(配向性)...

下から3行目

(誤) ...の臭素化反応は...

↓

(正) ...のベンゼン環の臭素化反応は...

以上

追加の指示及び問題訂正 (理科 (化学))

下記のとおり追加の指示及び問題訂正がありました。

記

追加の指示

問題の削除

化学問題 I

17～18ページ

(a) 問 1 カ

問 2 {B}

は解答しないで下さい。

問題訂正

理科 (化学)

化学問題 II

21ページ

(a) 説明文

最後から 2 行目

誤：モル凝固点降下係数を

正：モル凝固点降下を

22ページ

問 2 1 行目 2 箇所

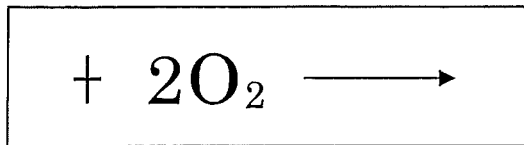
誤：重量

正：質量

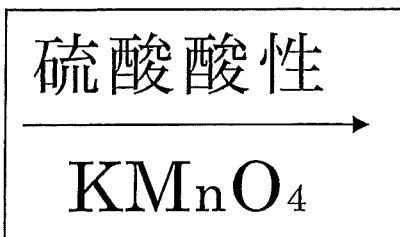
化学問題Ⅳ

29ページ

(a) 図 1 の訂正



を



におきかえる。

以上