

必要があれば次の原子量を用いよ。

H : 1.0, C : 12, N : 14, O : 16

[1] 気体状態の $\text{HCl}(\text{g})$ が $\text{H}^+(\text{g})$ と $\text{Cl}^-(\text{g})$ に解離する反応 1 と、水に溶解した $\text{HCl}(\text{aq})$ が $\text{H}^+(\text{aq})$ と $\text{Cl}^-(\text{aq})$ に電離する反応 2 の違いに関する以下の問に答えよ。ただし、反応熱は発熱のときはプラスに、吸熱のときはマイナスイオンに表記するものとする。

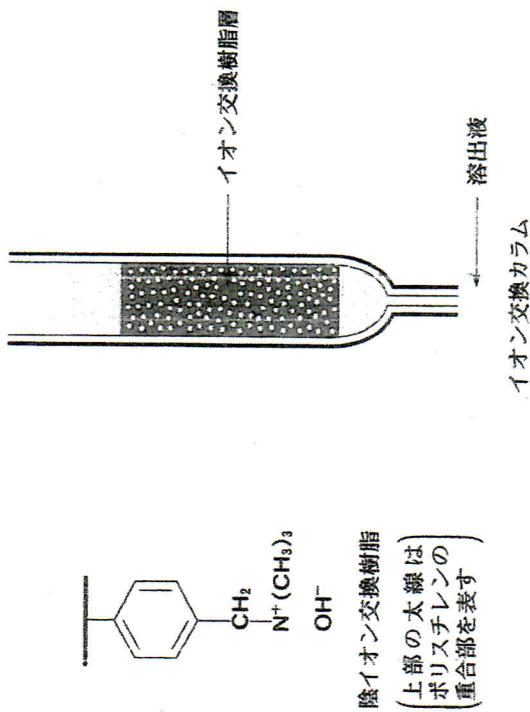


問 1 H—Cl 結合の結合エネルギーを 428 kJ/mol 、H のイオン化エネルギーを 1312 kJ/mol 、Cl の電子親和力を 349 kJ/mol として、反応 1 の反応熱 Q_1 を求めよ。ここで、イオン化エネルギーとは、気体状態の原子から電子 1 個をとり去り、1 価の陽イオンにするのに必要なエネルギーである。また、電子親和力とは、気体状態の原子が電子 1 個を受け取り、1 価の陰イオンになるときに放出するエネルギーである。

問 2 0.10 mol の気体の $\text{HCl}(\text{g})$ を水 1.0 kg に溶解したところ、水の温度が 1.8°C 上昇した。ここで発生した熱には、 $\text{HCl}(\text{g})$ を溶解する反応と $\text{HCl}(\text{aq})$ が電離する反応の両方の反応熱が含まれる。 0.10 mol の $\text{H}^+(\text{g})$ と 0.10 mol の $\text{Cl}^-(\text{g})$ を仮想的に水に溶解するときが発生する熱を求めよ。ただし、水の比熱は $4.2 \text{ J/(g}\cdot^\circ\text{C)}$ で一定とする。解答には計算の過程も示せ。

問 3 H^+ と Cl^- は、水に溶解することで何らかの安定化を受けるために、問 2 で計算した熱が発生する。この安定化の理由を 40 字以内で述べよ。

[2] 次の陰イオン交換樹脂に関する文章を読み、以下の問に答えよ。



イオン交換樹脂は、水溶液中にあるイオンを、樹脂にイオン結合したイオンと取り替えるはたらきをもつ。図に示した陰イオン交換樹脂は、陰イオンとイオン結合できる置換基をもつ、高度に重合したポリスチレン誘導体である。水酸化物イオンがイオン結合しているこの陰イオン交換樹脂をつめて陰イオン交換カラムを作り、以下の実験をおこなった。

実験 1

[操作 1] まず、カラムにフェノール水溶液を通し、次に蒸留水を通して水洗し、最後に酢酸水溶液を通した。

[操作 2] まず、カラムに酢酸水溶液を通し、次に蒸留水を通して水洗し、最後にフェノール水溶液を通した。

実験 2

微量のエタノールが混在した濃度不明のシユウ酸ナトリウム(COONa)₂水溶液のシユウ酸イオン濃度を調べた。以下の陰イオン交換樹脂を用いた操作は、混在するエタノールを除去するために必要である。この場合、陰イオン交換樹脂を十分量つめたカラムを用いた。

まず、シユウ酸ナトリウム水溶液 5.0 ml をカラムに通した。次に蒸留水を通してピーカー A に集めた。その後、十分量の硫酸ナトリウム水溶液を通し、続いて蒸留水を十分量通し、両方の操作で出てくるシユウ酸イオンを含む溶出液をピーカー B に集めた。ピーカー B の溶液を硫酸で酸性にした後、0.010 mol/l の過マンガン酸カリウム水溶液を用いて滴定したところ、過マンガン酸カリウム水溶液 20 ml が必要であった。

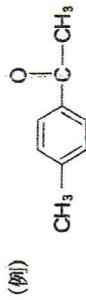
問 1 下線部①と③によって陰イオン交換カラム内部で生じるそれぞれの変化を反応式で表せ。ただし、イオン交換前の樹脂は $\text{R}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{OH}^-$ として記せ。

問 2 下線部②と④のうちイオン交換反応が起こりにくいのはどちらか、番号で答えよ。また、その理由を 40 字以内で述べよ。

問 3 下線部⑤のシユウ酸イオン濃度を、有効数字 2 桁で求めよ。答だけでなく、求める過程および反応式も示せ。

問 4 下線部⑥では、何をもちいて滴定終了点とすることを 30 字以内で述べよ。

[3] 次の文章を読み、以下の間に答えよ。なお、構造式は下に示す例にならって書くこと。



炭素数が 15 以下で、いずれも炭素、酸素、水素のみからなり、構造中にベンゼン環を含む中性の化合物 A と B がある。化合物 A と B にはいずれもシステートランス異性体が考えられるが、化合物 A はトランス異性体であることがわかってい
る。これらの化合物 A と B を用いて次のような実験をおこなった。

(実験 1) 化合物 A の 47.5 mg を完全燃焼させると CO_2 132 mg と H_2O 31.5 mg が生成した。一方、化合物 B の 51.0 mg の完全燃焼からは CO_2 143 mg と H_2O 36.0 mg が生成した。

(実験 2) 化合物 A を臭素と反応させると、臭素の赤褐色は消え、化合物 C となった。

(実験 3) 化合物 A と B をそれぞれ加水分解すると、A からは弱酸性の化合物 D と中性の化合物 E が得られた。一方、B からは化合物 D と中性の化合物 F が得られた。

(実験 4) 化合物 E と化合物 F はいずれもナトリウムと反応し水素ガスを発生した。また、E を適当な酸化剤を用いて酸化すると化合物 G となった。なお、化合物 G は酢酸カルシウムの熱分解(乾留)により得られるほか、クメン法によりフェノールとともに合成できる。

問 1 化合物 A および B の分子式を求めよ。

問 2 化合物 A、C、D、E、G の構造式を書け。

問 3 化合物 F として何種類の異性体が考えられるか。光学異性体も含めて答えよ。

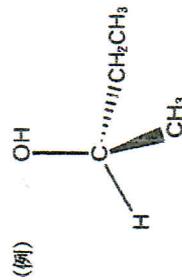
問 4 化合物 F を適当な酸化剤で酸化した。得られる化合物 H が銀鏡反応を示すならば、化合物 H の構造にはどのようなものが考えられるか。考えられる構造式をすべて書け。

[4] 次の文章を読み、以下の問に答えよ。なお、アミノ酸の構造式は双性イオンを表現しないものとする。

α -アミノ酸はタンパク質を構成する分子である。グリシン以外の α -アミノ酸には不斉炭素原子があり、L型とD型という^①2つの光学異性体が存在するが、天然のアミノ酸はほとんどがL型である。個々のアミノ酸において正と負の両方の電荷が同時に電氣的に中性になるpHを等電点といい、アミノ酸の特性を示す重要な値である。また、タンパク質中に特定のアミノ酸が存在することを示す呈色反応が知られている。^③

タンパク質中のアミノ酸の並び方はDNAがもつ情報によって決められている。DNAは糖、塩基、リン酸から成るヌクレオチドがもつ情報によって決められている。^④であり、1本のヌクレオチド鎖の塩基がもう1本の鎖の塩基と水素結合によって塩基対を形成することにより2本鎖として存在する。^⑤

問 1 下線部①について、分子量が89である α -アミノ酸の2つの光学異性体の構造式を鏡像の関係がわかるように書け。ただし、一方の構造式は下の記入例(実線のくさび型は紙面の手前、破線のくさび型は紙面の向う側を示す)のように表すこと。



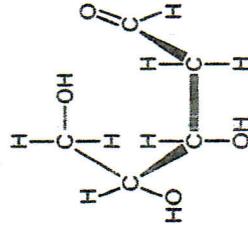
[解答欄]

鏡

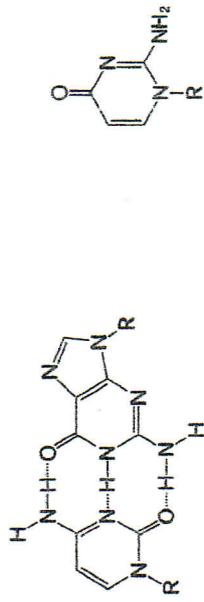
問 2 下線部②について、分子式 $C_4H_7NO_4$ で表される天然の α -アミノ酸の等電点は2.77である。このアミノ酸の構造を立体を表現しない構造式で書け。

問 3 下線部③について、ベンゼン環をもつアミノ酸を含むタンパク質は濃硝酸を加えて熱すると何色になるか。

問 4 下線部④について、DNAのヌクレオチドは五員環(五角形の環状構造)をもつ β -デオキシリボースを含んでいる。一方、アルデヒド型のデオキシリボースは下図のように表される。五員環をもつ β -デオキシリボースの構造式を下図にならって書け。



問 5 下線部⑤について、DNA中でシトシンとグアニンは下図のように塩基対を形成する(点線は水素結合、Rはデオキシリボース部分を示す)。塩基間の水素結合は、天然のDNA中には存在しない塩基I、II、III、IVにおいても形成可能である。Iと3本の水素結合による塩基対を形成する塩基はII、III、IVのいずれであるかを番号で記し、形成される塩基対を下図のシトシン・グアニン塩基対にならって書け。



シトシン・グアニン塩基対

