

## 化 学

計算のために必要があれば、次の値を用いなさい。

原子量：H 1.00 C 12.0 N 14.0 O 16.0

気体定数： $8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \ell / (\text{K} \cdot \text{mol})$

気体はすべて理想気体とする。

I 次の文章を読んで、問1～5に答えなさい。(配点19点)

炭素は生物体を構成する最も重要な元素である。炭素の単体には、ダイヤモンド、黒鉛(グラファイト)、無定形炭素などがあり、これらを互いに **ア** という。また、最近では、サッカーボール状の分子(フラーレンと総称される単体)なども知られている。無定形炭素には、カーボンブラック、木炭などがあり、黒鉛の微細な結晶が不規則に集合したものと考えられている。活性炭は多孔質で表面積が **イ**，気体や色素を吸着する力が強いので、脱臭剤、脱色剤などに用いられる。

また、炭素は空気中で燃えて、二酸化炭素を生じる。二酸化炭素は無色無臭の気体で、大気中に約0.04%含まれており、実験室では、炭酸カルシウムに希塩酸を反応させてつくる。<sup>(A)</sup>石灰水に二酸化炭素を通じると白色沈殿を生じる。さらに二酸化炭素を通じ続けると溶解する。<sup>(B)</sup>

一方、固体の二酸化炭素は **ウ** と呼ばれ、 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ のもとでは、 $-79^\circ\text{C}$ で **エ** して熱を奪うので、**オ** として用いられる。

石炭、石油、天然ガスなどの **カ** 燃料の大量消費による、温室効果ガスの一つである二酸化炭素の大気中濃度の増加が、21世紀中には、大気の平均気温や海水面の上昇など、地球環境に重大な影響を与える、と予測されている。

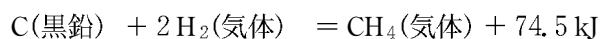
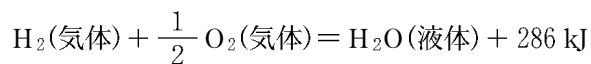
問 1 空欄  ～  に適切な語句を入れなさい。

問 2 下線部A)の化学反応式を書きなさい。

問 3 下線部B)の化学反応式を、(a)白色沈殿が生じる場合、および(b)白色沈殿が溶解する場合、に分けて書きなさい。

問 4 炭素には  $^{12}\text{C}$  と  $^{13}\text{C}$  などの同位体が存在し、その大半は  $^{12}\text{C}$  である。一方、銀の原子量は 107.87 であり、自然界には Ag の同位体としては、 $^{107}\text{Ag}$  と  $^{109}\text{Ag}$  の 2 種類が存在する。 $^{107}\text{Ag}$  と  $^{109}\text{Ag}$  の存在比(%)を有効数字 3 桁で求めなさい。ただし、 $^{107}\text{Ag}$  と  $^{109}\text{Ag}$  の相対質量をそれぞれ 106.91, 108.90 とする。

問 5 私たちが日常使用している都市ガスの主成分はメタンである。メタンが完全燃焼するときの熱化学方程式を求めなさい。必要ならば、下記の熱化学方程式を用いなさい。



Ⅱ 以下の文章を読んで、問1～5に答えなさい。(配点19点)

酸、塩基、塩などの電解質を水に溶かすと、電離(解離ともいう)してイオンを生じる。たとえば弱酸である酢酸は、 $0.10 \text{ mol/l}$ になるように $25^\circ\text{C}$ の水に溶かすと、平衡状態では1.6%が電離して  と  になり、残りの98.4%は電離せずに  のままである。この酢酸水溶液のpHはおおよそ  となる。また、酢酸の電離定数  $K_a$  は次式で書き表せる。

$$K_a = \text{オ} \dots\dots(1)$$

この式を計算すると、 $K_a = \text{カ}$  となる。電離定数  $K_a$  は温度が一定ならば、物質に固有の一定の値である。ここで(1)式の両辺の常用対数\*をとり、 $-\log_{10} K_a$  を  $\text{p}K_a$  とすると、(1)式はpHを交えて以下のように書き表せる。

$$\text{p}K_a = \text{キ} \dots\dots(2)$$

(1)式から計算すると、酢酸の  $\text{p}K_a$  はおおよそ4.6である。つまり(2)式は、 $\text{pH}=4.6$ の酢酸水溶液中で、酢酸イオンの濃度と  の濃度とが  ことを意味する。この  $\text{p}K_a$  は酸の強さを表す指標として用いられることもある。

問 1 空欄  ,  ,  に入る化学式を書きなさい。

問 2 空欄  に適切な式を, モル濃度の記号(例, 二酸化炭素の場合:  
[CO<sub>2</sub>], 炭酸イオンの場合: [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>])を用いて書きなさい。

問 3 空欄  と  に適切な数値を入れなさい。  
なお,  $\log_{10} 16 = 1.20$  とし, 解答は有効数字 2 桁で答えなさい。

問 4 空欄  に適切な式を, モル濃度の記号と pH を用いて書きなさい。

問 5 空欄  に適切な語句を入れなさい。

\*参考:  $10^x = y$  のとき,  $x$  を  $y$  の常用対数といい,  $x = \log_{10} y$  と表す。

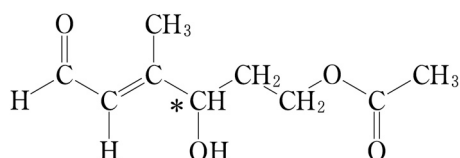
常用対数には以下の性質がある。

$$(1) \log_{10}(a \times b) = \log_{10} a + \log_{10} b$$

$$(2) \log_{10} \frac{a}{b} = \log_{10} a - \log_{10} b$$

Ⅲ 次の文章を読んで、問1～5に答えなさい。なお、構造式は下記の例にならって書きなさい。(配点17点)

構造式の記入例



(\*印は不斉炭素原子を表す。)

化合物A, B, C, D, Eは、すべて分子式がC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Oで示される鎖状有機化合物である。以下に示す情報と性質を考慮しながら、それぞれの構造を考えてみよう。

- 1) 化合物A～Eはすべてエーテル結合をもっていない。
- 2) 化合物A～Eをおだやかに酸化すると、化合物Cだけが酸化されなかった。
- 3) 化合物AとEにナトリウムを加えると水素が発生した。
- 4) 化合物BとDは銀鏡反応を示した。
- 5) 化合物AとCはヨードホルム反応を示した。
- 6) 化合物B, D, Eに対して金属触媒による水素付加反応を行うと、化合物BとEからは1-ブタノールが、化合物Dからは1-ブタノールとは異なる第一級アルコールFが得られた。ただし、カルボニル基が存在した場合、この水素付加反応によってカルボニル基はアルコールにまで還元されるものとする。

すべての化合物は、分子式C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Oの鎖状分子であることから、結合もしくはカルボニル基を持っていることが明らかである。また、2)と3)の事実は化合物AとEがであることを示している。銀鏡反応により性のある基の有無を知ることができるので、化合物BとDはであることがわかる。化合物Cの官能基の特定には、2)の事実が重要であり、結論としてはであると断定できる。なぜならば、分子式C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Oを満たす鎖状の第三級アルコールは存在しないからである。<sup>(A)</sup>

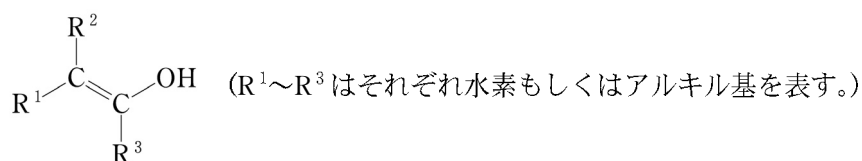
さて、既に特定された各化合物の官能基を考慮しながら、それぞれの構造を順に考えていこう。化合物Aが  であることと5)の事実から、その構造は確定する。化合物Bが  であることと6)の事実から、その構造が確定する。化合物Cが  であることでその構造は確定するが、その構造は5)の事実と矛盾しない。化合物Dが  であることと6)の事実から、その構造が確定するが、化合物Dの構造が決まれば化合物Fの構造も決まる。しかし、化合物Eが  であることと6)の事実を踏まえても、化合物Eの構造を特定<sup>(B)</sup>することはできない。

問1 空欄  ~  にあてはまる適切な語句を入れなさい。

問2 文中で構造が確定した化合物A, B, C, D, Fそれぞれの構造式を書きなさい。

問3 下線部(A)に関して、もし環状構造を許せば、分子式  $C_4H_8O$  を満たす第三級アルコールは存在しうる。その構造式を書きなさい。

問4 下線部(B)に関して、化合物Eとして可能な異性体すべての構造式を書きなさい。なお、幾何異性体は区別するが、光学異性体は区別しなくてよい。また、下記のような構造は不安定なので考慮しなくてよい。

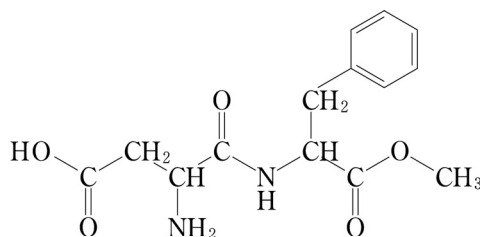


問5 化合物A~Dの中から不斉炭素原子をもつものを選び、その構造式を書き、不斉炭素原子に\*印を付記しなさい。

IV 以下の文章を読んで、問1～4に答えなさい。(配点20点)

酸性アミノ酸であるL-アスパラギン酸と、カルボキシル基がメチルエステル化されたL-フェニルアラニンが、ペプチド結合した $\alpha$ -L-アスパルチル-L-フェニルアラニンメチルエステルは、スクロースよりはるかに甘い性質がある。この有機化合物をXとする。

問1 Xの構造式を下に示す。下線部(A)「カルボキシル基がメチルエステル化」された部分を長方形で囲み、下線部(B)「ペプチド結合」の部分を楕円で囲みなさい。



問2 L-アスパラギン酸の分子量は133であり、L-フェニルアラニンの分子量は165である。Xの分子量を求めなさい。

問3 L-アスパラギン酸とL-フェニルアラニンからなるジペプチドは全部で何種類あるか答えなさい。ただし、同一アミノ酸からなるジペプチドも数に含めるものとし、L-アスパラギン酸の側鎖にカルボキシル基があることに注意しなさい。

問 4 以下の文章の空欄  ～  に適切な語句や数値を入れなさい。ただし、数値は有効数字 3 桁で答えなさい。

「食の安全」においては、物質の化学的性質、体内での代謝、生理作用などに加えて摂取量を考慮したリスク評価が大切である。化合物 X 1.00 mol のペプチド結合とエステル結合を完全に加水分解すると、L-アスパラギン酸、L-フェニルアラニン、 がそれぞれ 1.00 mol ずつ生じる。この反応は動物体内でも起こる。 には中毒性があり、ヒトが経口摂取した場合に中毒症状を起こす最小量(最小中毒量)は体重 1.00 kg あたり 100 mg とされている。これは体重 48.0 kg のヒトであれば 4.80 g、つまり物質質量で  mol ということになる。ヒトの体内で X の加水分解が速やか、かつ完全に起こるならば、X の分子量を使った計算から、体重 48.0 kg のヒトが X の純品を一度に  g 摂取すると、体内で生じた  による急性中毒を起こすリスクがある。しかし、X は同じ物質質量のスクロースに比べ 170 倍甘いため、スクロースの代わりに摂取する場合の使用量はかなり少なくなる。スクロースは  $\beta$ - の 2 位と  $\alpha$ - の 1 位のヒドロキシ基(-OH)間で脱水縮合した二糖類であるから、その分子量から、前述の  g の X は  g のスクロースに相当する。こうした計算は、食品成分や添加物のリスク(この場合は、X の分解で生じる  のリスク)がどの程度なのかを日常の食生活に照らして判断するのに役立つ。