

化学問題 I

次の文を読んで、問1～問4に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。

純粋な液体(溶媒)に第二の物質(溶質)を溶かした溶液を冷却すると、この溶液は純溶媒の場合よりも低い温度で凝固する。この現象を凝固点降下といい、純溶媒の凝固点 T_0 と溶液の凝固点 T との差 $\Delta T (= T_0 - T)$ を凝固点降下度という。希薄な溶液の凝固点降下度 ΔT は、溶媒の種類に依存するが溶質の化学的性質・種類には無関係であり、溶質(分子・イオンなど)の物質量に比例するので、溶質が解離や会合(複数の分子が共有結合以外の分子間相互作用によって結合し、1個の分子のようにふるまう現象)を起こす場合は、反応後の溶質の物質量に比例する。以下では、溶質は溶媒と化学反応を起こさないものとして、凝固点降下の現象を考察する。

最初に、一種類の溶質が純溶媒に溶解した希薄な溶液中で、この溶質が解離や会合を起こさない場合を考えてみよう。この溶液の凝固点降下度 ΔT は、溶媒のモル凝固点降下を k_f [$\text{K} \cdot \text{kg}/\text{mol}$] とし、溶質の質量モル濃度を m [mol/kg] とすると、(1)式で与えられる。

$$\Delta T = k_f m \quad (1)$$

また、溶媒および溶質の質量をそれぞれ W_0 [g]、 W_1 [g] とすると、(1)式から溶質のモル質量 M [g/mol] を表す(2)式が得られる。

$$M = \boxed{\text{ア}} \text{ [g/mol]} \quad (2)$$

したがって、凝固点降下度 ΔT の測定値から(2)式を用いて溶質のモル質量 M を決定することができる。同じ質量の溶質による凝固点降下度は、溶質のモル質量が {a : ①大きい, ②小さい} ほど小さくなる。

次に、溶質が溶液中で会合反応を起こす場合を考える。この場合、凝固点降下度の測定のみからその物質のモル質量を決定することは困難であるが、その物質のモル質量が既知であれば、凝固点降下度の測定から会合反応の平衡定数を求めることができる。一例として、1.0 kg の溶媒に m_0 [mol] の溶質 A を溶解したとき、A の分子が反応(3)によって会合し、二分子の会合体(二量体) A_2 を形成する場合を考えてみよう。



この場合、分子 A の会合度(二量体を形成した分子 A の数と溶媒に溶解したすべての分子 A の数の比)を α とすると、平衡状態における A と A_2 の質量モル濃度は m_0 と α を用いてそれぞれ $m_0(1 - \alpha)$ [mol/kg]、 $\boxed{\text{イ}}$ [mol/kg] と表される。したがって、分子 A が会合している場合の溶液の凝固点降下度を ΔT とし、分子 A がまったく会合しないと仮定して計算した凝固点降下度を ΔT_0 とすると、相対凝固点降下度($\Delta T/\Delta T_0$)と会合度 α の関係は(4)式で与えられる。

$$\frac{\Delta T}{\Delta T_0} = \boxed{\text{ウ}} \quad (4)$$

また、反応(3)の平衡定数 K_3 [kg/mol] は m_0 と α を用いると(5)式で表される。

$$K_3 = \boxed{\text{エ}} \text{ [kg/mol]} \quad (5)$$

これらの式から、溶媒に溶かした A の物質量が増加すると、会合度 α は {b : ①減少, ②増大} し、相対凝固点降下度の値は {c : ① 1/3, ② 1/2, ③ 2/3, ④ 3/4, ⑤ 4/3, ⑥ 3/2} に近づくことが予測される。

ベンゼンを溶媒として安息香酸による凝固点降下度を測定すると、その測定値は安息香酸のモル質量から予想される値よりも {d : ①大きい, ②小さい}。これは、上で述べたように(3)式の会合反応が起こるためである。安息香酸がベンゼン中で二量体を形成しやすい理由として、次のようなことが考えられる。すなわち、安息香酸の分子は極性の {e : ①大きな, ②小さな} $\boxed{\text{オ}}$ 基を有するので、ベンゼンのような極

性の { f : ①大きな, ②小さな } 溶媒中では, 2 個の安息香酸分子の **オ** 基が互いに **カ** 結合で結合してエネルギー的により安定な二量体を形成するからである。

問 1 **ア** ~ **カ** にそれぞれ適切な式または語句を記入せよ。

問 2 { a } ~ { f } について適切な語句または数値を選び, その番号で答えよ。

問 3 1.0 kg の溶媒に 5.0×10^{-3} mol の溶質 A を溶解した (初期濃度 5.0×10^{-3} mol/kg) ときの会合度は 0.50 であった。会合度が 0.80 となるときの溶質 A の初期濃度 [mol/kg] を求め, 有効数字 2 けたで答えよ。ただし, 平衡定数は一定とする。

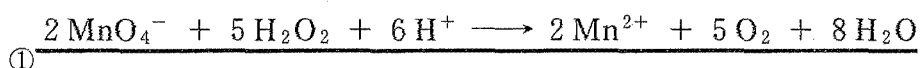
問 4 溶質が溶液中で解離や会合反応を起こさない場合は, 凝固点降下法を混合物にも適用することができる。たとえば含有率の不明な 2 成分 (分子 B と分子 C) の混合物 X について, 分子 C のモル質量が既知で, その純粋な試料を入手することができれば, 分子 B のモル質量とその含有率を決定することができる。今, 分子 B のモル質量を決定するために, 1.0 kg の溶媒に W_a [g] の混合物 X を溶解したときの凝固点降下度 ΔT を測定したとする。さらに必要な測定を次の (1) ~ (3) のうちから選択して, その番号を **I** に記入し, またそれが適切であると考えた理由を **II** に簡潔に記入せよ。ただし, 溶媒のモル凝固点降下は既知とする。

- (1) 分子 C の純粋な試料による凝固点降下度 ΔT の測定
- (2) 1.0 kg の溶媒に W_a [g] の混合物 X と W_b [g] の分子 C の純粋な試料を合わせて溶解したときの凝固点降下度 ΔT の測定
- (3) 分子 C の純粋な試料による凝固点降下度 ΔT の測定と, 1.0 kg の溶媒に W_a [g] とは異なる W_b [g] の混合物 X を溶解したときの凝固点降下度 ΔT の測定

化学問題 II

次の文(a), (b)を読んで, 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。ただし, 原子量は $H = 1.0$, $O = 16.0$ とする。

(a) 酸性溶液中で, 過酸化水素と過マンガン酸イオンは次のように反応する。

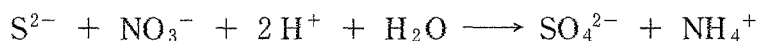


このとき, マンガンの酸化数は から に変化する。原子の酸化数は, 酸化されると し, 還元されると する。

マンガンは, MnO_2 のように酸化数が になることもある。たとえば, MnO_4^- が Mn^{2+} と反応すると

の反応式にしたがって MnO_2 が生成する。

(b) 酸化還元反応は電子の授受反応と考えることもできる。たとえば, 硝酸イオンによる硫化物イオンの酸化反応は



と表されるが, この反応式が2つの電子授受反応からなっていると考えると, それらの反応式は

と表される。

問 1 文中の **ア** ~ **オ** に適切な語句または数値を記入せよ。

問 2 文中の **カ** に適切な反応式を記入せよ。

問 3 文中の **キ** と **ク** に電子の授受を表す適切な反応式を記入せよ。

問 4 MnO_2 は、アルカリ性溶液中で Mn^{2+} イオンと過酸化水素が反応することによっても生成する。この反応を反応式で記せ。

問 5 下線部①の反応を利用すると、過マンガン酸イオンによって過酸化水素の量を測定することができる。オキシドールと呼ばれる市販の過酸化水素水 1.0 g を 20 ml の蒸留水でうすめ、5.0 ml の 9.0 mol/l H_2SO_4 溶液を加えた。この溶液に 0.020 mol/l KMnO_4 溶液を少量ずつ滴下したところ、計 18.0 ml で過マンガン酸イオンと過酸化水素が過不足なく反応して、①の反応が完結した。

(1) ①の反応が完結したことを知る方法を簡潔に記せ。

(2) KMnO_4 溶液を一度に多量に加えると褐色の沈殿が生成することがある。この沈殿の名称を記入せよ。

(3) このオキシドールに含まれる過酸化水素の質量パーセント濃度を有効数字 2 けたで求めよ。

化学問題 III

次の文(a)~(c)を読んで、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。ただし、原子量は $H = 1.0$, $C = 12.0$, $O = 16.0$, $Cl = 35.5$, $Ca = 40.0$ とする。

- (a) エチレンは、石油化学工業における基幹物質であり、ナフサの熱分解により大量に合成されている。一方、アセチレンは、エチレン中心の石油化学工業が発展する以前から、工業有機化学の最も重要な基礎原料であり、炭化カルシウムと水との反応、あるいはメタンの熱分解により合成されてきた。また、天然ガスの主成分であるメタンは、燃料として利用されるほか、アセチレンの合成や水蒸気改質による合成ガスの製造に使われている。図1は、これらエチレン、アセチレン、メタンを原料とする有機合成化学用試薬および合成高分子用モノマーの製造工程の一部を示したものである。

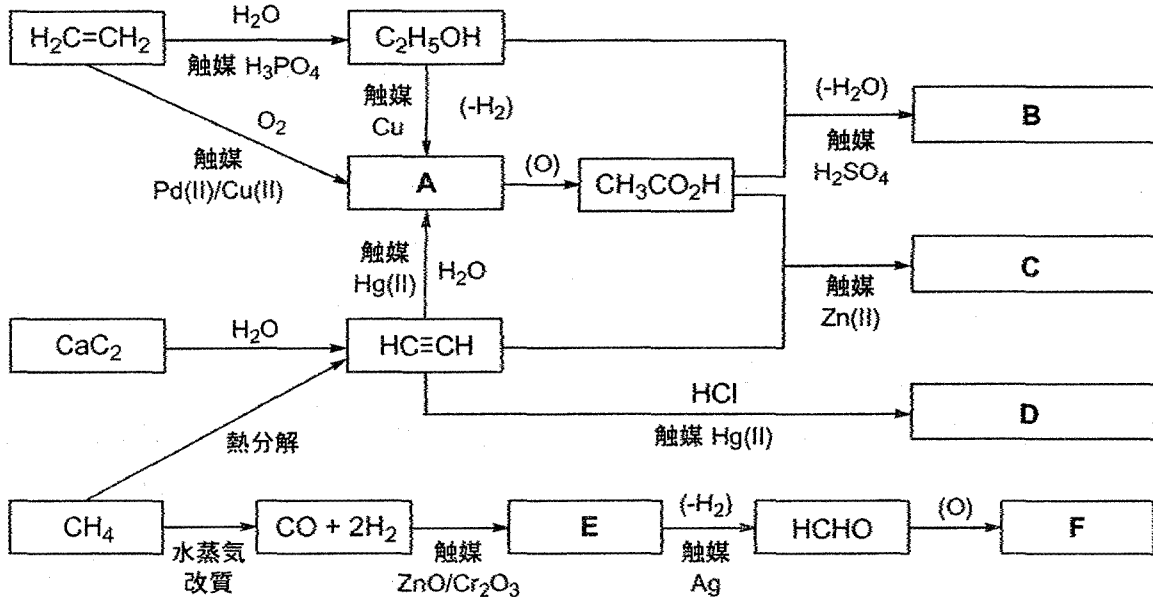


図1

問1 化合物A~Fの示性式を記せ。

問 2 化合物 C を酸触媒を用いて加水分解した場合、酢酸とともにアルコール G が得られるが、このアルコール G は不安定なため、直ちに化合物 H に異性化する。化合物 H は、銅(II)イオンを含むフェーリング液を還元して、酸化銅(I) Cu_2O の赤色沈殿を与える。化合物 H の示性式を記せ。

問 3 化合物 F は、酢酸と同じカルボン酸に属するが、酢酸とは異なる化学的性質を示す。以下の(ア)~(オ)の中から、

(1) 化合物 F のみに該当する性質をすべて選び、その記号を解答欄に記入せよ。

(2) 化合物 F と酢酸の両方に共通する性質をすべて選び、その記号を解答欄に記入せよ。

(ア) 炭酸ナトリウムと反応して、二酸化炭素を発生する。

(イ) 不斉炭素原子を持ち、光学異性体が存在する。

(ウ) 銀鏡反応を示す。

(エ) 金属マグネシウムと反応し、水素分子を発生する。

(オ) 水酸化ナトリウム水溶液を中和して塩をつくる。

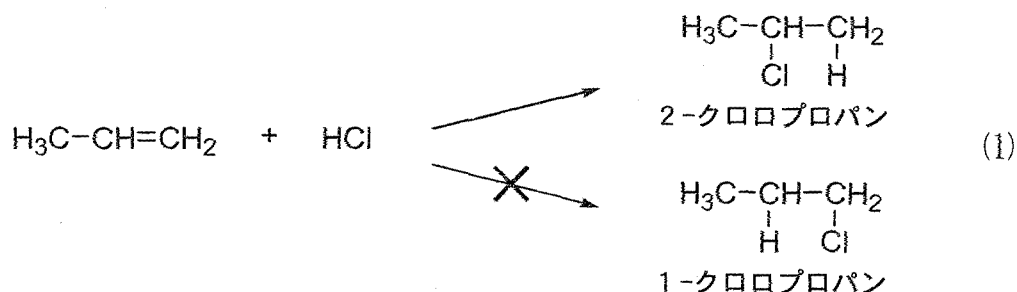
(b) メタン(CH_4)、エチレン(C_2H_4)、プロペン(プロピレン、 C_3H_6)の混合気体がある。この混合気体 100 ml をとり、十分な量の濃硫酸の中を通してから体積をはかると 58 ml だった。また、はじめの混合気体 100 ml を完全燃焼させるのに酸素ガス(酸素分子) 278 ml を要した。

ただし、気体の体積はすべて温度 25 °C、圧力 1 気圧の下で測定し、温度 25 °C における水の蒸気圧は無視できるものとする。また、気体はすべて理想気体とする。

問 4 混合気体を濃硫酸に通した後、未反応で回収された 58 ml の気体は何か。化合物名を記せ。

問 5 はじめの混合気体中の各成分の体積百分率は何%か。計算式を示し、有効数字 2 けたで答えよ。

(c) ハロゲン化水素はアルケンの炭素—炭素二重結合に付加する。この付加反応においては、水素原子が置換基のより少ない炭素原子に結合し、ハロゲン原子が置換基のより多い炭素原子に結合した生成物が得られることが知られている。たとえば、プロペン(プロピレン)とHClとの反応では、2-クロロプロパンが得られ、1-クロロプロパンは得られない(1式)。

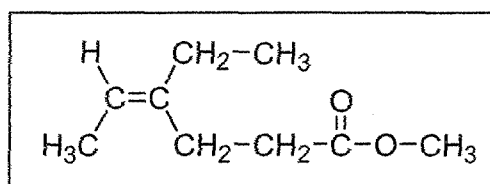


いま、一般式 C_nH_{2n} ($n=2, 3, \dots$) で表されるアルケンXとHClとの反応により、もとのアルケンの1.65倍の分子量を持つ付加生成物Yが得られた。また、この付加生成物Yは、不斉炭素原子を持たないことが明らかとなっている。

問 6 このアルケンXの分子式を記せ。

問 7 このアルケンXの構造式を記入例にならって記せ。

構造式の記入例：



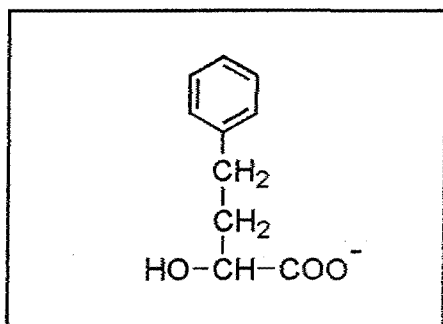
化学問題 IV

次の文(a)~(c)を読んで、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。ただし、原子量は $H = 1.0$, $C = 12.0$, $N = 14.0$, $O = 16.0$, $S = 32.0$ とする。

- (a) α -アミノ酸は一般に示性式 $RCH(NH_2)COOH$ で表され、塩基性水溶液中では , 酸性水溶液中では の構造をとっている。 α -アミノ酸の水溶液の pH を調節し、分子内の正と負の電荷が等しくなり、分子全体として電荷が 0 になると、 の構造をとる。このような構造の化合物を イオンという。

問 1 ~ の構造式を例にならって示せ。ただし、R を用いよ。

構造式の記入例：



問 2 に適切な語句を入れよ。

(b) 2分子の α -アミノ酸が縮合したジペプチドが3種類あり、これらをA, B, Cとする。このA, B, Cについて、次の(1)~(4)の実験結果を得た。ただし、 α -アミノ酸は示性式 $\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ で表される。

(1) A, B, Cに塩酸を加え加熱し、加水分解すると、図1に示されている(あ)~(か)の構造のRを有する6種類の α -アミノ酸がすべて得られた。Aからは塩基性アミノ酸、Bからは酸性アミノ酸、Cからは光学異性体を持たないアミノ酸が生じた。

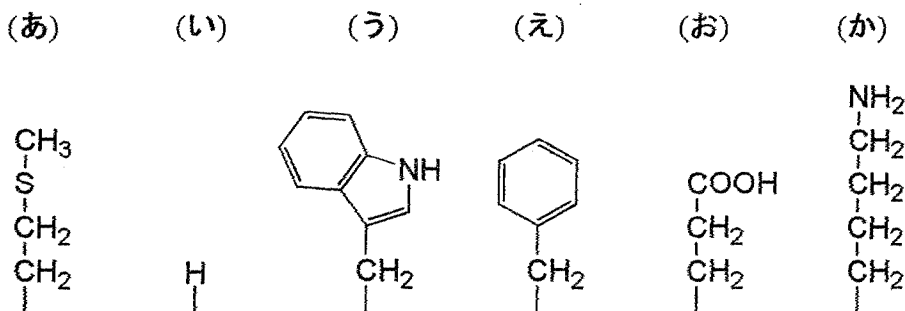


図1 Rの構造

- (2) Aの水溶液に濃水酸化ナトリウム水溶液と酢酸鉛(II)水溶液を加えて加熱すると黒色の沈殿が生じた。
- (3) B, Cの水溶液に濃硝酸を加えて加熱すると黄色になった。さらにアンモニア水を加えると橙黄色を呈した。
- (4) フェノールフタレインを指示薬として用い、1.11 gのCの水溶液を0.500 mol/lの水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定したところ、10.0 mlを要した。

問3 (1)~(4)の実験結果から、ジペプチドA, B, Cを構成する2種類の α -アミノ酸は図1のどの組み合わせのRを持っているか。(あ)~(か)から2つずつ選べ。

問4 中性水溶液中でのジペプチドCの構造式で考えられるもの2種類を、(a)の記入例にならって示せ。ただし、立体異性体を区別しないものとする。

問5 ジペプチドA, B, Cをその水溶液のpHが大きい順に並べよ。

(c) 16分子の α -アミノ酸が直線状に縮合した図2のペプチドがある。図2において、このペプチドのアミノ基をもつ末端アミノ酸は左側に、カルボキシル基をもつ末端アミノ酸は右側に示されている。このペプチドは分子内に4個のシステインと2個の塩基性アミノ酸リシンを含有しているが、他の塩基性アミノ酸を含んでいない。2個のシステイン間で1個の-S-S- (ジスルフィド)結合が形成されるので、このペプチドは合計2個の-S-S-結合を有する。ただし、4個の-SH基はすべて分子内で-S-S-結合を形成するものとする。また、トリプシンという酵素は塩基性アミノ酸のカルボニル(C=O)基側(図2において右側)のペプチド結合を加水分解する。

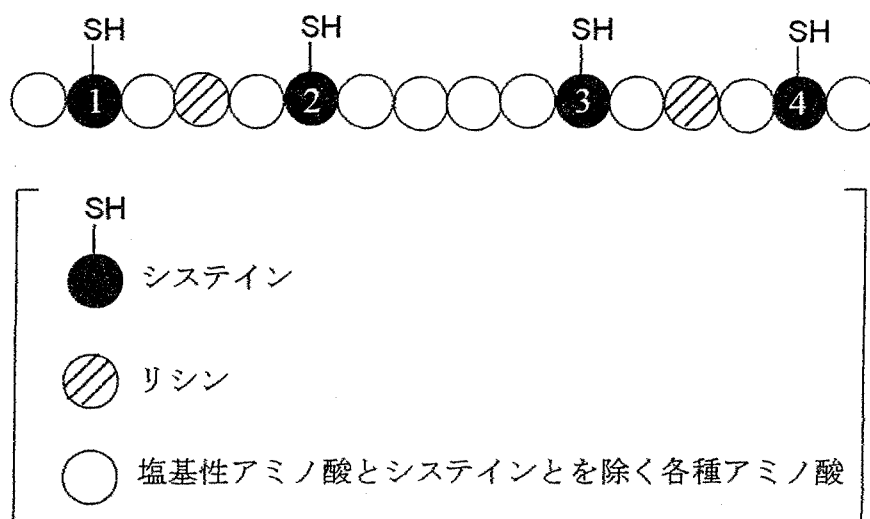


図2

問6 このペプチドは2個の-S-S-結合を理論的には何通り形成できるか。

問7 2個の-S-S-結合が特定の位置に形成された上記のペプチドにトリプシンを作用させる実験を行った。その結果、ペプチド結合の切断により2種類のペプチド断片が生じた。これに基づいて、もとの2個の-S-S-結合は何番と何番のシステイン間に形成されていたかを答えよ。図2のシステインを示している黒丸内の番号を使用し、「△番と□番、▽番と×番」のように書け。ただし、この実験中において、もとの-S-S-結合の位置が変化しないものとする。

化学問題は、このページで終わりである。