

化 学

(4 問題 100 点)

化学問題 I

次の(a)～(d)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。必要ならば $\sqrt{2} = 1.4$, $\sqrt{3} = 1.7$, $\sqrt{5} = 2.2$ の値を用いよ。数値で答える必要がある箇所では整数が妥当と思われるものを除いて有効数字2けたで答えよ。

- (a) イオン結晶は、陽イオンと陰イオンが静電的な引力によって結びつくイオン結合によってできている結晶で、NaClやMgO等がある。NaClをイオン式で表すと Na^+Cl^- となり、同様にMgOでは となる。NaCl結晶は図1の実線で示した立方体の単位格子からなる。 Na^+ と Cl^- のイオンは、単位格子あたりともに正味 個ずつ存在する。したがってNaCl結晶 1 nm^3 あたりに存在する Na^+ と Cl^- のイオン数はともに 個である。次に図中の矢印で示す3点a, b, cまたはa, b, dを通る2つの平面を考える。このような平面を格子面と呼ぶことにする。平面abc内に中心を持つ Na^+ と Cl^- の、平面abc 1 nm^2 あたりのイオン数はそれぞれ 個と 個である。一方、平面abd内に中心を持つ Na^+ と Cl^- の、平面abd 1 nm^2 あたりのイオン数はそれぞれ 個と 個である。

イオン結晶は衝撃に対してもろく、一定の方向に割れやすい。すなわち、衝撃が加わるとイオンの位置が格子面に沿ってずれ、そこを境に結晶は割れる。NaCl結晶では平面abdに平行な格子面に沿ってよりも、平面abcに平行な格子面①に沿って割れやすい。

問1 に適切なイオン式を記入せよ。

問2 ～ に適切な数値を記入せよ。

問3 下線部①の理由を解答欄の枠内で記せ。

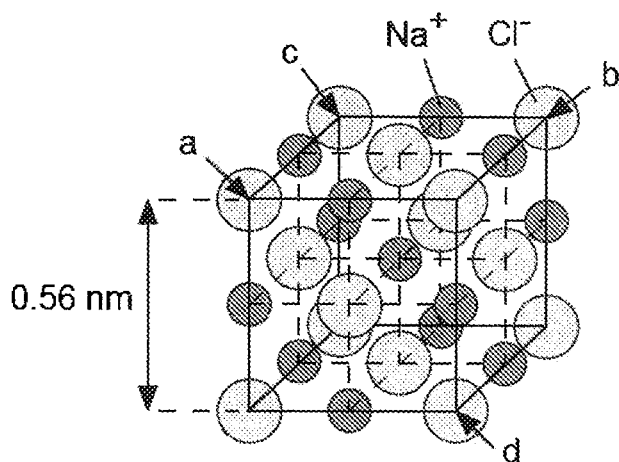


図1

(b) イオン結晶である NaCl や CaF_2 に濃硫酸を加え加熱すると、ハロゲン化水素が発生する。それぞれの化学反応式は NaCl について

ク

CaF_2 について

ケ

と表される。ハロゲン化水素の沸点は表1に示すように、HI, HBr, HCl の順に分子量が減少するほど低いのが、HF では逆に高くなる。これは H と F の コ に大きな差があるため、分子間に サ を仲立ちとしたより強い引力が働くためである。

表1 ハロゲン化水素の沸点

分子式	HF	HCl	HBr	HI
沸点(°C)	19.5	-84.9	-67.0	-35.1

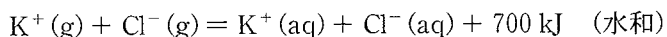
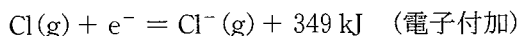
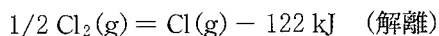
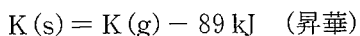
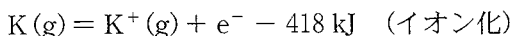
問4 ク , ケ に適切な化学反応式を記入せよ。

問5 コ , サ に適切な語を記入せよ。

(c) 化学反応の進む方向は2つの要因で決定される。まず、反応前後のエネルギーを比べると反応はエネルギーの高い状態から低い状態へ進行しやすい。もう一つの要因として、原子や分子の配列が規則正しい状態から乱雑な状態になる方向に反応は進みやすい。実際は、これら2つの要因の兼ね合いで反応の進む方向が決まる。

このことをふまえて KCl 結晶が自然に水に溶解する理由 について考えよう。
②
表2にKおよびClの様々な状態に関する熱化学方程式が与えられている。ここで、固体を(s)、気体を(g)、水和状態を(aq)と書いて状態を区別してある。

表2 KおよびClに関する熱化学方程式(化学変化)



問6 表2を参考にして、1 molのKCl結晶が水に溶解するときの溶解熱と、
下線部②の理由を解答欄の枠内で記せ。

- (d) 表3はKClの各温度での水への溶解度を示したものである。80℃のKCl飽和水溶液75.7gを取り、蒸留水50gを加えた。この希釈水溶液の沸点は、103.4℃であった。また、80℃のKCl飽和水溶液100gを20℃まで冷却したところ、KCl結晶が沈殿した。この上澄液13.4gを取り、蒸留水20gを加えた。このようにして得たKCl水溶液の沸点は蒸留水と比べて ℃だけ上昇する。

表3 KClの溶解度(水100gに溶解するKClの質量)

温度(℃)	20	40	60	80
溶解度(g)	34.2	40.2	45.8	51.4

問7 に適切な数値を記入せよ。

化学問題 II

次の文(a), (b)を読んで, には適した式を, には適した数値をそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。数値は有効数字2けたで答えよ。 $x/y \geq 1000$ の場合には, $\sqrt{x+y} \approx \sqrt{x}$ と考えてよい。また, 必要があれば $\log_{10} 2 = 0.30$, $\log_{10} 3 = 0.48$ の値を用いよ。さらに, 問1~問3の解答を所定の解答欄に記入せよ。

(a) 弱酸 AH の水溶液中での電離平衡は(1)式のように書くことができる。



平衡状態で溶液中に存在する, 電離していない状態の弱酸 AH の濃度を $[\text{AH}]_{\text{aq}}(\text{mol/l})$, 電離状態にある A^- の濃度を $[\text{A}^-]_{\text{aq}}(\text{mol/l})$, H^+ の濃度を $[\text{H}^+]_{\text{aq}}(\text{mol/l})$ とすると, 酸の電離定数 K_a は(2)式で表される。

$$K_a = \frac{[\text{A}^-]_{\text{aq}}[\text{H}^+]_{\text{aq}}}{[\text{AH}]_{\text{aq}}} \quad (2)$$

25℃で $K_a = 4.5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ であるとき, $2.0 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ の弱酸水溶液の pH は I である。

この水溶液 0.20 l が入った容器に, 水とまったく混じり合わない有機溶媒 X を $V(\text{l})$ 加え密閉した。この容器内の液体をよく混ぜ合わせ, 25℃に保ったまま静置したところ, 図1のように有機溶媒 X と水溶液に分離した。弱酸 AH

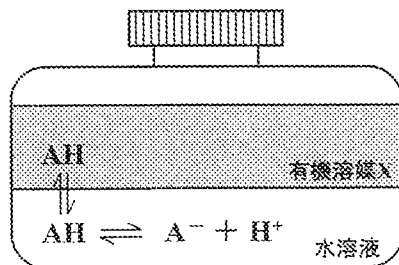


図1

は、図 1 に示すように電離していない状態でのみ有機溶媒 X に溶解し、X 中では電離しないとする。電離していない弱酸 AH の X 中での濃度 $[\text{AH}]_x$ (mol/l) と水中での濃度 $[\text{AH}]_{\text{aq}}$ (mol/l) の比は一定になり(3)式が成立するものとする。

$$\frac{[\text{AH}]_x}{[\text{AH}]_{\text{aq}}} = 8.0 \quad (3)$$

有機溶媒 X を加える前の A を含む化合物(AH と A^-)の物質量を n_0 (mol) とする。有機溶媒 X を加えた後の、X 中と水中での A を含む化合物の物質量をそれぞれ n_1 (mol) と n_2 (mol) とすると、それらは $[\text{AH}]_x$, $[\text{AH}]_{\text{aq}}$, $[\text{A}^-]_{\text{aq}}$, V を用いて

$$n_1 = \boxed{\text{ア}} \quad (4)$$

$$n_2 = \boxed{\text{イ}} \quad (5)$$

$$n_0 = n_1 + n_2 \quad (6)$$

と表される。ここで、 $V = 0.20 \text{ l}$ のとき、水溶液の pH は $\boxed{\text{II}}$ となった。さらに $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ の NaOH 水溶液 0.20 l を加え、再びよく混合し静置したところ、水溶液の体積は 0.40 l となり、その pH は $\boxed{\text{III}}$ となった。ここで、加えられた NaOH と等量の AH が電離するとしてよい。

このように、水溶液の pH を変化させたとき、

$$P = \frac{[\text{AH}]_x}{[\text{AH}]_{\text{aq}} + [\text{A}^-]_{\text{aq}}} \quad (7)$$

で定義される P がどのように変化するかを考えよう。ここで、 P は、 K_a と $[\text{H}^+]_{\text{aq}}$ を用いて

$$P = \boxed{\text{ウ}} \quad (8)$$

と表される。水溶液の pH を様々な値で一定に保つためには、pH の緩衝作用を持つ水溶液を用いればよい。ただし、緩衝液中の物質が弱酸の水中での電離と有機溶媒 X への溶解に影響を及ぼさないとする。そこで、(8)式において

K_a が $[H^+]_{aq}$ に比べて十分小さい条件では、 $P = 8.0$ となる。一方、 $[H^+]_{aq}$ が K_a に比べて十分小さい条件では、(8)式の両辺の対数をとると pH と $\log_{10} K_a$ を用いて

$$\log_{10} P = \boxed{\text{エ}} + \log_{10} 8.0 \quad (9)$$

と表される。

問 1 水溶液の pH と $\log_{10} P$ の関係を示すグラフは図 2 の(あ)～(か)のうちどれが最も適切か。その記号を答えよ。

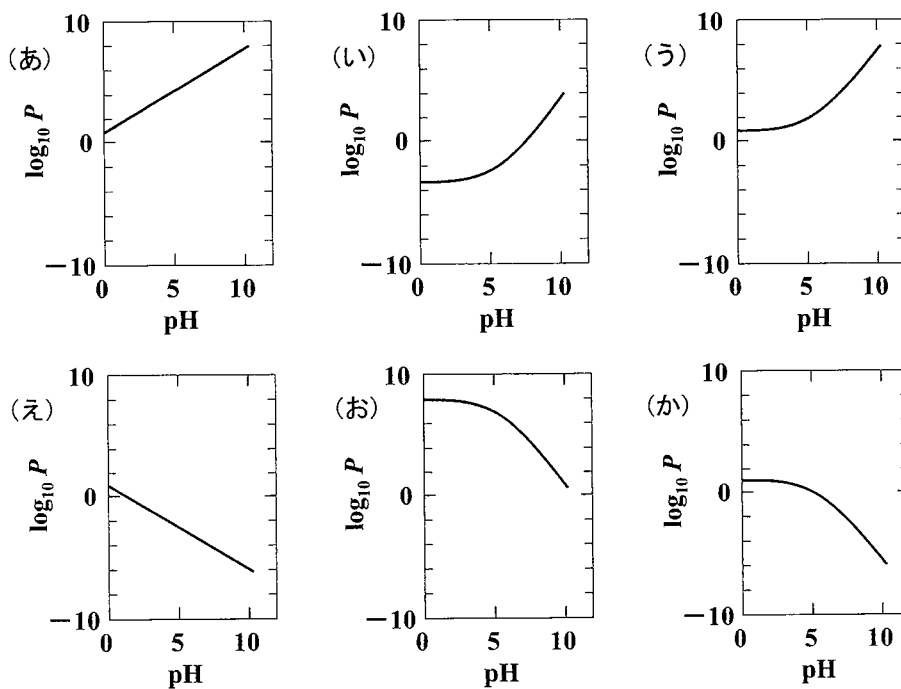


図 2

(b) アミノ酸は、分子内にアミノ基とカルボキシル基を有するので、一般に有機溶媒には溶解しにくい。しかし、フェニルアラニンのような疎水的なアミノ酸のアミノ基にアセチル基を共有結合させた弱酸は、(a)で述べたAHと同様に有機溶媒Xにも溶解する。また、アミノ酸のカルボキシル基にメチル基を共有結合させた弱塩基も有機溶媒Xに溶解する。このようにして得た弱酸RCOOHと弱塩基R'NH₂を考えよう。RおよびR'は疎水基を示す。RCOOHとR'NH₂は、弱酸AHと同様に電離していない状態でのみ有機溶媒Xに溶解し、X中では電離しないとする。

まず、RCOOHとR'NH₂を有機溶媒Xと水の入った容器に加え、よく混ぜ合わせた後に静置したが、(10)式で示すペプチド結合を形成する反応は進行しなかった。



そこで、水のみには溶ける物質Cをこの容器内に加え、よく混ぜ合わせたところ、水中の物質Cの濃度は変化せず、X中でRCONHR'の濃度が上昇し始めた。時間とともにX中のRCOOHとR'NH₂の濃度が低下し、最終的にX中に溶解している物質のほぼ全量がRCONHR'となった。

問2 物質Cに関する次の(1)、(2)の問いに答えよ。

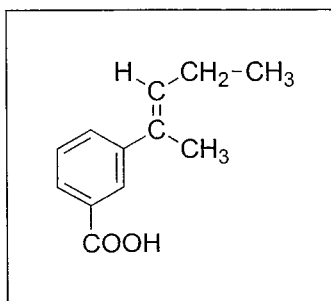
- (1) 物質Cのような働きをする物質を一般に何と呼ぶか。解答欄に記せ。
- (2) このような物質によって反応速度が増加する理由を解答欄の枠の範囲内で答えよ。

問3 X中では(10)式の反応が進行しないにもかかわらず下線部①の現象が起きた理由を、化合物の疎水性あるいは親水性をふまえて解答欄の枠の範囲内で答えよ。

化学問題 Ⅲ

次の文(a), (b)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, $H = 1.00$, $C = 12.0$, $N = 14.0$, $O = 16.0$, $S = 32.0$, $Br = 80.0$ とし, 気体の 1.00 mol の体積は標準状態で 22.4 l とする。なお, 構造式を解答するときは, 記入例にならって記せ。

構造式の記入例:



(a) 同一の分子式 C_4H_8O で示される環状構造を含まない有機化合物 A, B, C がある。化合物 B はエーテルであることがわかっている。

1 mol の化合物 A のクロロホルム溶液に対して室温で臭素を加えたところ, 1 mol の臭素分子が付加した。なお, この条件下ではこれ以上の臭素は付加しなかった。化合物 B も臭素に対して同様の反応性を示した。化合物 C には臭素分子は付加しなかった。また, 化合物 A は単体のナトリウムと反応して水素ガスを発生した。化合物 A を適切な酸化剤で酸化すると分子式 C_4H_6O で示される化合物 D が得られたが, 1 mol の化合物 D は, 適切な触媒が存在する条件下, 室温で 1 mol の水素分子と完全に反応して化合物 C を生じた。なお, 化合物 A の分子中には 1 個の不斉炭素原子がある。一方, 化合物 B, C, D には不斉炭素原子が含まれていない。

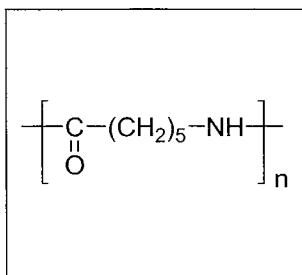
有機化合物 A, B, C の混合物 144 g がある。この混合物を二等分し, その一方の混合物に十分な量の臭素分子を反応させたところ, その重量は 176 g になった。また, 他方の混合物から化合物 A のみを分離して単体のナトリウムと反応させたところ, 標準状態で 4.48 l の水素ガスが発生した。

問 1 化合物AおよびCの構造式をそれぞれ記せ。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。

問 2 化合物Bについては複数の構造の可能性が考えられる。問題文の条件に合致する化合物の構造式をすべて示せ。なお、幾何異性体は区別するものとする。

問 3 化合物Dを特定の条件で反応させると、次々と付加反応が起こり、高分子化合物が得られる。この高分子化合物の構造式を下記の記入例にしたがって記せ。

高分子化合物の構造式の記入例：



問 4 下線部①に示した混合物中の化合物A、B、Cの物質量のモル百分率はそれぞれ何%か。有効数字2けたで答えよ。

(b) 1 mol の有機化合物 E のエステル結合を完全に加水分解したところ、2 mol の芳香族化合物 F と 1 mol の分子式 $C_8H_6O_4$ で表される芳香族化合物 G が得られた。1 mol の化合物 G を加熱すると、1 mol の酸無水物と 1 mol の H_2O が得られた。また、化合物 G は、分子式 C_8H_{10} で表される芳香族化合物 H を酸化することによって合成できる。一方、化合物 F は、化合物 H の構造異性体である別の芳香族化合物 I を原料として以下のように合成できる。化合物 I に、濃硫酸を加えて加熱すると、ベンゼン環上に存在していた水素原子の 1 つが官能基に置換された化合物 J が得られた。なお、この際、化合物 J の他の構造異性体は全く生成しなかった。この化合物 J をアルカリ融解後、酸で処理すると化合物 F が得られた。

問 5 化合物 G および I の構造式をそれぞれ記せ。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。

問 6 53 g の化合物 I を原料として、下線部②に示した反応が完全に進行した場合、化合物 J は何 g 生成するか。有効数字 2 けたで答えよ。

問 7 化合物 E の構造式を記せ。

化学問題 IV

以下の文(a), (b)を読んで, 問1～問3に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。

- (a) 水溶液中のタンパク質分子は立体構造をとり, 水と接しやすい表面と, 接しにくい内部からなる。タンパク質分子表面には, 親水性と疎水性の領域が存在し, 水分子が水和している。水分子は, 親水性領域では安定に水和しているが, 疎水性領域では水和が不安定ではずれやすい。高い塩濃度下では, タンパク質分子表面の疎水性の領域から, 水和している水分子が奪われる。その結果, 露出したアミノ酸側鎖を介して, タンパク質分子間で弱い結合が起こり, 多くの場合, タンパク質はその機能を保持したまま沈殿する。このような現象を「塩析」という。

問1 水溶液中のタンパク質が沈殿する現象には, 「塩析」以外に「変性」がある。タンパク質の「変性」が, 「塩析」と異なる点を記せ。

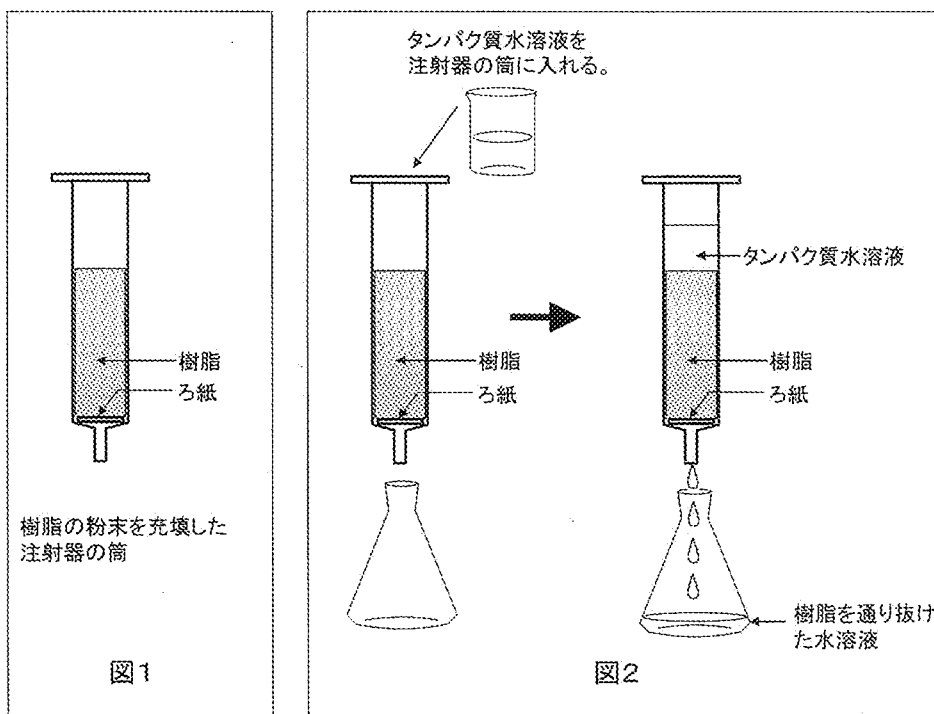
- (b) アミノ酸は水溶液中で双性イオンになる。アミノ酸分子中の正負の電荷がつりあい, 正味の電荷が0になるときの水溶液のpHを, アミノ酸の「等電点」という。タンパク質にもアミノ酸同様, 等電点があり, タンパク質のアミノ酸組成によって等電点は様々な値をとる。等電点の違いを利用して複数のタンパク質の混合水溶液から, 目的のタンパク質を精製することができる。

2種類のタンパク質A, Bの混合水溶液がある。タンパク質Aの等電点は5.0であることがわかっている。まず, このタンパク質混合水溶液の入ったビーカーに高い濃度の硫酸アンモニウム水溶液を十分量加えて, 塩析によりタンパク質AとBを沈殿させた。この沈殿をろ過により集め, 少量の蒸留水で完全に溶かし, 濃縮液を得た。なお, この濃縮液中には硫酸アンモニウムが残存していた。

濃縮液の一部を半透膜であるセロハンの袋に入れ, 液が漏れないように口を
①縛った。これをpH 7.0の緩衝液の入ったビーカーに入れ, 一定時間ごとに数回

ビーカーの緩衝液を交換した。その後、セロハンの袋からタンパク質水溶液を回収した。このような操作を「透析」という。残りの濃縮液は、pH 3.0の緩衝液を用いて同様の操作で透析を行った。

ある樹脂は、正味の電荷が負のタンパク質とは結合するが、正味の電荷が正のタンパク質とは結合しないという性質を持つ。この樹脂の粉末を図1のように、注射器の筒に充填した。このとき、樹脂の粉末が漏れないように注射器の筒の底にろ紙を敷いた。次に、pH 7.0の緩衝液で透析したタンパク質水溶液を図2のように注射器の筒に入れると、タンパク質 A、Bのうち一種類は樹脂と結合したが、もう一種類は結合せずに樹脂を通り抜けた。また、同じ樹脂をつめた別の注射器の筒を用意し、pH 3.0の緩衝液で透析したタンパク質水溶液を注射器の筒に入れる実験を行った。



問 2 下線部①の透析操作を行った結果、セロハン袋中の濃縮液はどのように変化したか、半透膜の役割も含めて簡潔に記せ。

問 3 下線部②の実験結果として最も可能性の高いものを以下の(あ)～(え)から選び、解答欄(1)にその記号を記せ。また、その理由を解答欄(2)に簡潔に記せ。ただし、緩衝液中のイオンと樹脂の相互作用は、タンパク質と樹脂との結合には影響しないものとする。また、pH 3.0でタンパク質 A, B はどちらも変性せず、樹脂の性質も変化しなかったとする。

(あ) タンパク質 A は樹脂と結合し、タンパク質 B は樹脂を通り抜けた。

(い) タンパク質 A は樹脂を通り抜け、タンパク質 B は樹脂と結合した。

(う) タンパク質 A, B ともに樹脂と結合した。

(え) タンパク質 A, B ともに樹脂を通り抜けた。

化学問題は、このページで終わりである。