

化 学

(4 問題 100 点)

化学問題 I

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。問題文中のLはリットルを表す。

- (a) リンのオキシ酸であるリン酸(図1)は42℃に融点をもつが, 液体のリン酸を冷却したとき, 42℃以下でも しないことがある。このような現象を過冷却という。また, 固体のリン酸は, 空气中に放置しておくとき, 水分を吸収して溶ける。このような性質を 性という。

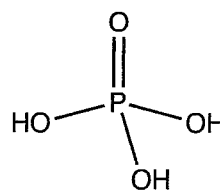
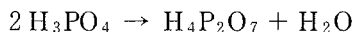


図1

リン酸を加熱すると脱水反応が起こり, ポリリン酸が生成する。たとえば, 2分子のリン酸が縮合すると, 次式に示すようにピロリン酸が生成する。



ポリリン酸が, 別のリン酸あるいはポリリン酸と分子間で縮合すると, 直鎖状ある^① いは枝分かれ構造のポリリン酸(鎖状ポリリン酸)が生成する。さらに, 分子内で縮^② 合すると, 環状構造をもつポリリン酸が生成する。

問1 , に適切な語句を記入せよ。

問2 下線部①に関して, n 分子のリン酸から形成される鎖状ポリリン酸の組成式を, n を用いて記せ。

問 3 下線部②に関して、次の(i), (ii)の問に答えよ。ただし、四員環の生成は起こらないものとする。

(i) 3分子のリン酸から形成されるポリリン酸のうち、分子量が最も小さいものの分子式を記せ。

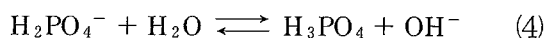
(ii) 4分子のリン酸から形成されるポリリン酸のうち、分子量が最も小さいものの分子式を記せ。

(b) 生物の細胞内では、さまざまな化合物の緩衝作用により、pH が中性付近に保たれている。リン酸二水素塩とリン酸一水素塩の組み合わせもその一例である。以下では、これらのリン酸塩の 25℃ における電離平衡と緩衝作用について考えよう。リン酸は水中で次のように 3 段階で電離する。



K_1 , K_2 , K_3 はそれぞれ(1), (2), (3)式の平衡定数である。また、水のイオン積を $K_w (= 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2)$ とする。

はじめに、0.10 mol/L の NaH_2PO_4 水溶液の平衡について考える。この塩は水中で完全に電離する。生じた H_2PO_4^- イオンに関しては、(2)式の平衡の他に次の平衡が存在する。

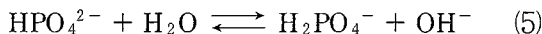


この平衡において、水のモル濃度 $[\text{H}_2\text{O}]$ [mol/L] は一定とみなせるため、(4)式の平衡定数 K_4 は、 H_2PO_4^- , H_3PO_4 , OH^- のモル濃度を用いて、

$$K_4 = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \boxed{\text{A}}$$

と表される。 K_2 と K_4 の値の比較から、この水溶液は $\boxed{\text{ウ}}$ 性を示すことがわかる。

次に、0.10 mol/L の Na_2HPO_4 水溶液の平衡について考える。この塩も水中で完全に電離する。ここで生じた HPO_4^{2-} イオンに関しても、(3)式の平衡の他に次の平衡が存在する。



(5)式の平衡定数 K_5 は、

$$K_5 = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \boxed{\text{B}}$$

と表される。 K_3 と K_5 の値の比較から、この水溶液は $\boxed{\text{工}}$ 性を示すことがわかる。

さらに、この Na_2HPO_4 水溶液の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ [mol/L] を表す式を導いてみよう。そのために、(2)式と(3)式を組み合わせた次の平衡を考える。



(6)式の平衡定数 K_6 は、次式で表される。

$$K_6 = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]^2} = \boxed{\text{C}}$$

リン酸一水素塩の濃度が 0.10 mol/L の場合、(3)、(5)、(6)式のうち、(6)式の平衡が最も大きく右方向に偏る。また、(3)式と(5)式の平衡定数を比較すると、前段の考察から ($\boxed{\text{オ}}$) 式の平衡定数の方が十分に大きいため、もう一方の式の平衡は無視できる。したがって、 $[\text{H}^+]$ を求めるためには、($\boxed{\text{オ}}$) 式と(6)式の2つの平衡を考慮すればよい。($\boxed{\text{オ}}$) 式と(6)式の平衡反応によって消費される HPO_4^{2-} イオンの濃度を、それぞれ x [mol/L] と y [mol/L] とおくと、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} の各イオンのモル濃度は次のように表される。

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \boxed{\text{I}}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 0.10 - x - y$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \boxed{\text{II}}$$

ここで、($\boxed{\text{オ}}$) 式と(6)式の平衡定数は非常に小さいので、 $0.10 - x - y \approx 0.10$ と近似できる。よって、 x 、 y 、平衡定数を含む2つの関係式から、 $[\text{H}^+]$ [mol/L] は、

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_2 K_3 + \boxed{\text{D}}}$$

と導かれる。

問 4 ～ にあてはまる語句または数字を記入せよ。

問 5 , にあてはまる数式を, x , y を用いて記せ。

問 6 ～ にあてはまる数式を, K_1 , K_2 , K_3 , K_w を用いて記せ。

問 7 0.10 mol/L の NaH_2PO_4 水溶液 10 mL と 0.10 mol/L の Na_2HPO_4 水溶液 10 mL を混合して緩衝液を調製した。この緩衝液に関して, 次の(i), (ii)の問に答えよ。ただし, この緩衝液については, (2)式の電離平衡のみを考慮すればよい。数値は有効数字 2 けたで答えよ。

(i) この緩衝液の水素イオン濃度 [mol/L] を求めよ。

(ii) この緩衝液に 0.10 mol/L の塩酸を pH が 7.0 になるまで加えた。加えた塩酸の体積 [mL] を求めよ。また, この値を用いて, 塩酸の添加による水素イオン濃度の増加量 ($\Delta[\text{H}^+]$) と塩化物イオン濃度の増加量 ($\Delta[\text{Cl}^-]$) の比 $\frac{\Delta[\text{H}^+]}{\Delta[\text{Cl}^-]}$ を求めよ。計算過程も含めて, 解答欄の枠内で記せ。

化学問題 II

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。問題文中のLはリットルを表す。気体は理想気体として振る舞うとし、溶媒中の物質Aは常に飽和状態にあると考えよ。物質Aの溶解度はヘンリーの法則に従い、その他の溶解物質に影響されないものとする。また、溶媒体積は圧力によって変化しないものとする。原子量は $H = 1.00$ 、 $C = 12.0$ とし、絶対零度は $-273\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、気体定数 R は $0.082\text{ atm}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ として、数値で答える必要がある箇所では有効数字2けたで答えよ。atmは圧力の単位である。

図1の化学構造をもつ気体物質A(プロピレン)に関する実験1～実験3を行い、気体の圧力と溶液の浸透圧に関する測定を行った。浸透圧 Π は溶液中の半透膜を透過しない溶質成分のモル濃度 m を用いて次式で表される。

$$\Pi = mRT$$

T は絶対温度を示す。すべての実験、測定は温度 $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ で行った。

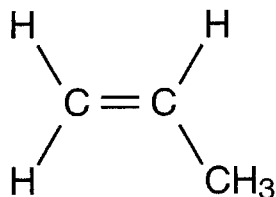


図1

実験1

- (1) 体積 1.0 L の空の容器に物質Aを圧力が 10 atm に達するまで加えた。
- (2) 次に、図2に示すように、この容器に 300 mL の溶媒B(蒸気圧は無視できるものとする)を入れたところ、溶媒の体積は変化せず、容器内の圧力は 8.0 atm になった。

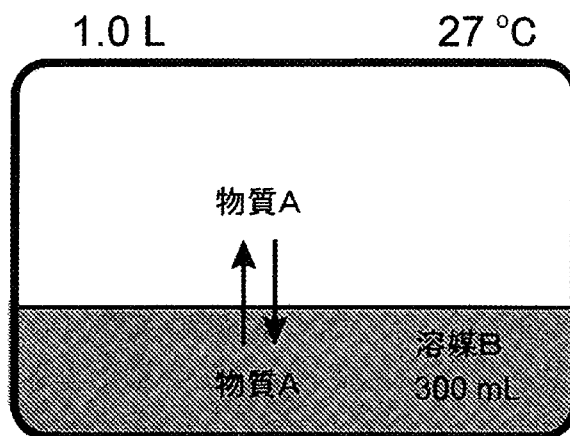


図 2

問 1 実験 1 における溶媒 B 中の物質 A のモル濃度 [mol/L] を求めよ。

この問題は次のページに続いている。

実験 2

- (1) 実験 1 と同様に、体積 1.0 L の空の容器に物質 A を圧力が 10 atm に達するまで加えた。
- (2) この容器に、溶媒 B 中に物質 C を少量含む溶液を 300 mL 注入し、よくかくはんしたところ化学反応が起こり、ポリプロピレンのみが生じた。溶媒中にポリプロピレンは完全に溶解した。
- (3) 反応開始より一定時間おきに一定量の溶液を抜き出し、ポリプロピレンのみを透過しない半透膜を用いて浸透圧を測定したところ、一定であった。
- (4) 反応開始より 6 時間後までの、容器内の圧力の時間変化は図 3 のようになった。

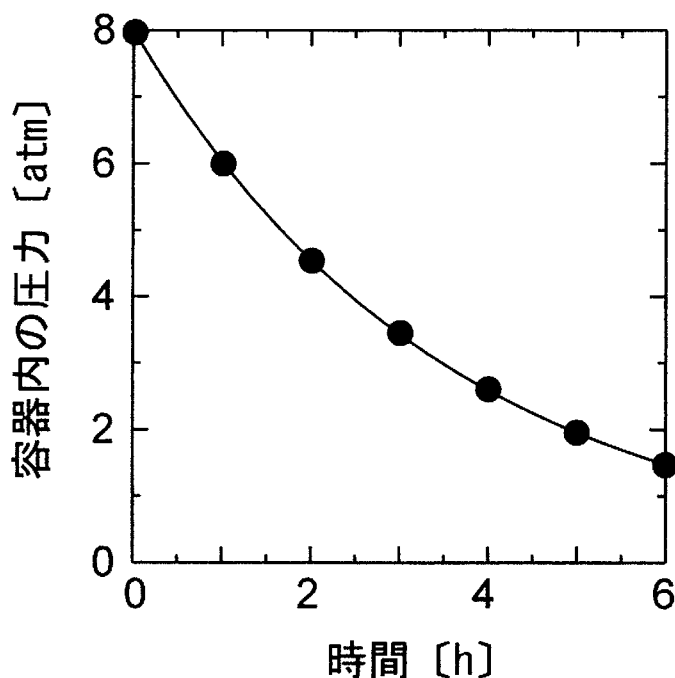


図 3

問 2 実験 2 において反応開始より 1.0 時間後に生成しているポリプロピレンは何 g か。計算過程も含めて、解答欄の枠内で記せ。ただし、物質 C の質量および体積、ポリプロピレンの体積、抜き出した溶液の量は無視できるものとする。なお、図 3 に示すように、反応開始から 1.0 時間後の容器内の圧力は 6.0 atm である。

問 3 実験 2 において、反応容器中の気体および溶液中に含まれる物質 A の総物質量は時間とともに減少する。容器 1.0 L あたりの物質 A の総物質量の減少速度を v [mol/(h·L)] で表すと、反応は溶液中で起こるため、 v は溶媒 B 中の物質 A のモル濃度 $[A]$ に比例する。つまり、次式で表される。

$$v = k[A]$$

k [h⁻¹] は定数である。反応開始直後の v を反応開始から 1.0 時間後までの物質 A の減少量より計算し、その値を用いて k [h⁻¹] を求めよ。その際、 $[A]$ として反応開始時の値を用いよ。

実験 3

- (1) 体積 10 L の空の容器に、溶媒 B 中に物質 C を含む溶液を 3.0 L 注入した。物質 C の濃度は実験 2 と同じとした。容器内をよくかくはんしながら物質 A を圧力が常に 10 atm を保つよう、10 時間注入し続けた。
- (2) 反応開始より一定時間おきに一定量の溶液を抜き出し、ポリプロピレンのみを透過しない半透膜を用いて浸透圧を測定したところ 0.082 atm で一定であった。

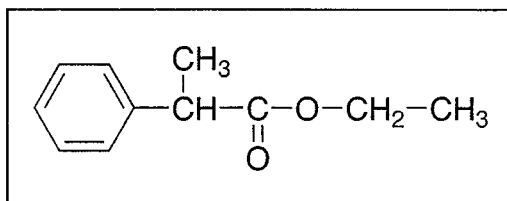
問 4 実験 3 において、反応開始から 10 時間後に生成したポリプロピレンについて次の(i)、(ii)の間に答えよ。ただし、物質 C の質量および体積、ポリプロピレンの体積、抜き出した溶液の量は無視できるものとする。

- (i) 生成したポリプロピレンは何 g か。問 3 で求めた k の値を用いて答えよ。
- (ii) 生成したポリプロピレンの分子量を求めよ。ただし、生成した分子はすべて等しい分子量をもつとする。

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。なお, 構造式を記入するときは, 記入例にならって記せ。

構造式の記入例：



(a) 分子内に2つ以上の官能基をもつ有機化合物の反応では, その官能基の反応速度の差を利用して, 特定の官能基を反応させることができる。たとえば, 第一級, 第二級および第三級アルコール部位をもつ多価アルコールと同じ物質量の無水酢酸との反応では, 第一級アルコール部位の反応が速いため, 第一級アルコール部位のヒドロキシ基を選択的にアセチル化することが可能である。

化合物A(分子式 $C_{26}H_{22}O_4$)を完全に加水分解したところ, 物質量の比2:1で化合物Bと化合物Cの混合物が得られた。化合物Bは, 化合物Dの水素原子の1つがカルボキシル基に置き換わった芳香族カルボン酸である。化合物Dは昇華しやすい固体であり, これを酸化すると化合物Eが生じた。化合物Eは, 分子内での脱水反応により酸無水物Fに変換される。化合物Eは, *o*-キシレンを過マンガン酸カリウムで酸化することでも得られる。一方, 化合物Cの組成式は C_2H_5O であり, 化合物Cは不斉炭素原子を1つ有する。1 molの化合物Cを過剰量のナトリウムと反応させると molの水素が生成した。化合物Cを同じ物質量の無水酢酸と反応させると, 化合物Gが選択的に得られた。化合物Gを酸化すると分子量が2減少した化合物Hが得られ, 化合物Hを加水分解すると化合物Iと酢酸が生じた。化合物Iに水酸化ナトリウム水溶液とヨウ素を加えて温めると黄色沈殿(ヨードホルム)が生じた。

問 1 化合物 B については、2 種類の異性体の可能性が考えられる。その 2 つの構造式を記せ。

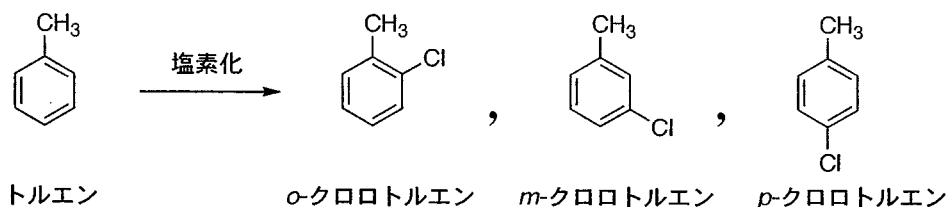
問 2 化合物 C, G, I の構造式をそれぞれ記せ。なお、鏡像異性体は区別しないものとする。

問 3 ア に適切な数字を記入せよ。

問 4 1 mol の化合物 F と 1 mol のメタノールが反応することで生成する化合物の構造式を記せ。

(b) 一置換ベンゼンの置換反応は、ベンゼン環上の置換基によって影響を受ける。置換基の種類によって、反応がオルト位およびパラ位で起こりやすい場合と、メタ位で起こりやすい場合がある。また、置換基の種類によって、反応が無置換ベンゼンに比べて促進される場合と抑制される場合がある。ベンゼン環上の置換基が反応に与える影響は、置換基効果と呼ばれる。

ある反応条件下、ベンゼンとトルエンに塩素分子を作用させたところ、トルエンはベンゼンよりも 335 倍速く反応した。トルエンからは 3 つの構造異性体の混合物が得られ、その組成は *o*-クロロトルエン 59.7 %、*m*-クロロトルエン 0.5 %、*p*-クロロトルエン 39.8 % であった。



この実験結果を反応速度の観点から考えてみよう。ベンゼンには6つの等価な反応点があり、1ヶ所あたりの反応速度定数を k とすると、分子全体としての反応速度定数は $6k$ と表すことができる。一方、トルエンの反応速度定数は、計5つの反応点の反応速度定数の総和として表される。すなわち、メチル基から見てオルト位、メタ位およびパラ位について、それぞれ1ヶ所あたりの反応速度定数を k_o , k_m , k_p とすると、トルエン分子全体としての反応速度定数は、

$$\boxed{\text{イ}} + \boxed{\text{ウ}} + k_p$$

と表すことができる。よって、トルエンに1個の塩素原子が導入される反応(一塩素化反応)における構造異性体の組成は、トルエンのオルト位、メタ位およびパラ位の反応速度定数である $\boxed{\text{イ}}$, $\boxed{\text{ウ}}$, k_p をそれぞれ分子全体の反応速度定数で割ることによって、次のように表される。

$$\text{オルト体の組成: } 0.597 = \frac{\boxed{\text{イ}}}{\boxed{\text{イ}} + \boxed{\text{ウ}} + k_p}$$

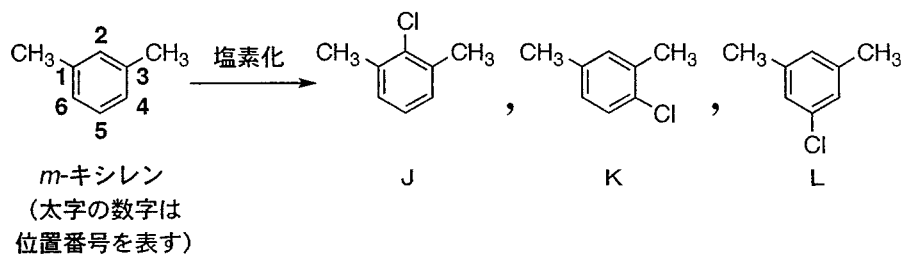
$$\text{メタ体の組成: } 0.005 = \frac{\boxed{\text{ウ}}}{\boxed{\text{イ}} + \boxed{\text{ウ}} + k_p}$$

$$\text{パラ体の組成: } 0.398 = \frac{k_p}{\boxed{\text{イ}} + \boxed{\text{ウ}} + k_p}$$

トルエンがベンゼンよりも335倍速く反応したことを考慮すると、トルエン分子全体の反応速度定数は、 k を用いても表すことができ、 $2010k$ に等しい。したがって、 $\frac{k_o}{k}$, $\frac{k_m}{k}$, $\frac{k_p}{k}$ の値は、それぞれ600, 5, $\boxed{\text{エ}}$ と計算される。これらの値は、メチル基の置換基効果によって、トルエンの反応性がベンゼンよりも高く、特にオルト位とパラ位で反応が起こりやすいことを示している。

問 5 イ と ウ には式, エ には整数値を記入せよ。

問 6 2つの置換基からの影響を考えることにより、二置換ベンゼンの反応を予測することができる。たとえば、*m*-キシレンの4位は、3位のメチル基から見るとオルト位であり、また1位のメチル基からはパラ位である。よって、*m*-キシレンの4位の反応速度定数を k_4 とすると、 $\frac{k_4}{k}$ の値は、 $\frac{k_o}{k}$ と $\frac{k_p}{k}$ の積として近似できることがわかっている。*m*-キシレンの一塩素化反応では、3つの構造異性体 J, K, L の混合物が得られると予想される。置換基効果から予想される生成量が多い順に化合物 J, K, L を並べよ。なお、解答欄には、化合物の記号 J, K, L と不等号(>)を用いて順序を記せ。



問 7 *m*-キシレンの一塩素化反応は、ベンゼンの場合に比べて何倍速く進行すると予想されるか。有効数字2けたで答えよ。計算過程も含めて、解答欄の枠内で記せ。

化学問題 IV

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。問題文中のLはリットルを表す。

- (a) 遺伝子の本体であるデオキシリボ核酸(DNA)は, デオキシリボースにリン酸および核酸塩基が結合したヌクレオチドが縮合重合した直鎖状ポリマーである。DNAに含まれる核酸塩基はアデニン, グアニン, シトシン, チミンの4種類である。DNAはヌクレオチド鎖二本が, アデニンとチミン, グアニンとシトシンの間に 結合を形成することで塩基対をつくり, 二重らせん構造をとっている。アデニンのアミノ基を考えると, 原子の電気陰性度は, 原子の電気陰性度に比べて大きいので, 原子側に の電荷が偏り, 原子側に の電荷が偏っている。これを結合の という。一方, チミンのカルボニル基も同様の理由により, 原子側に の電荷が偏り, 原子側に の電荷が偏っている。こうして, アデニンのアミノ基の 原子とチミンのカルボニル基の 原子の間に 結合が形成される。

問1 文中の ～ に適切な語句を記せ。ただし, 重複して同じ語句を用いてもよい。

問2 水中でリボースは六員環構造, 鎖状(鎖式)構造, および五員環構造の平衡混合物として存在する。リボースの2種類ある六員環構造の1つを図1に, 鎖状(鎖式)構造を図2に示す。DNAの構成成分であるデオキシリボースは, リボースの(2)の位置のヒドロキシ基が水素原子に置換された五炭糖である。水中ではデオキシリボースも同様の平衡混合物として存在するが, DNAにおいては五員環構造をとっている。五員環構造の β -デオキシリボースを, 図1の表し方にならって記せ。炭素の位置番号を示す数字は省略してよい。

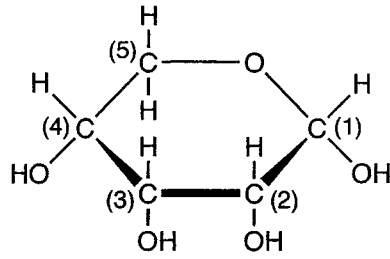


図 1

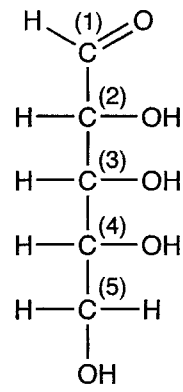


図 2

この問題は次のページに続いている。

(b) 細胞の成分として、グリセリンに2分子の脂肪酸 R-COOH (R は炭化水素基を表す) とリン酸、糖、アミンなどが結合した複合脂質が多種類存在している。図3は複合脂質の一種であるグリセロリン脂質に共通の構造 A である。グリセロリン脂質のリン酸基には、いろいろな化合物 X が脱水縮合して結合している。動物の細胞には、図4に示した化合物 B がそのヒドロキシ基を介して A のリン酸基に脱水縮合した化合物 C が普遍的に存在している。グリセロリン脂質を構成している脂肪酸のうち、二重結合を2個以上もつ脂肪酸の多くをヒトは食品から摂取している。C では、A の(1)の位置に炭素数が14の飽和脂肪酸がエステル結合しており、(2)の位置には食品から摂取した脂肪酸 D がエステル結合しているとする。(2)の位置のエステル結合だけを加水分解する酵素を15.5 g の C に作用させると、6.04 g の D が得られた。D を、触媒の存在下で水素付加すると、分子量312の飽和脂肪酸が得られた。これらの実験における反応はすべて完全に進行し、操作での損失はないものとする。

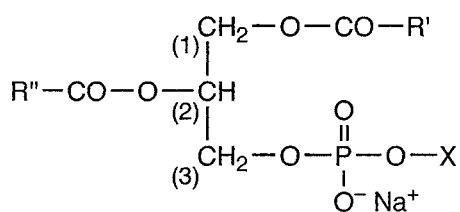


図3 グリセロリン脂質の共通構造 A
(R' と R'' は炭化水素基を表す)

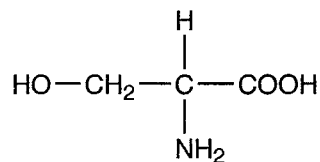


図4 化合物 B の構造

問3 図5は0.10 mol/Lの酢酸水溶液10 mLを0.10 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液で滴定したときの滴定曲線である。aは中和点、bは中和反応が50%完了する滴定点を示している。0.10 mol/Lの化合物Bの水溶液10 mLを0.10 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液で滴定したときの滴定曲線を、図6の(あ)~(え)の中から1つ選び、解答欄1にその記号を記せ。また、その滴定曲線を選んだ理由を解答欄2の枠内で記せ。

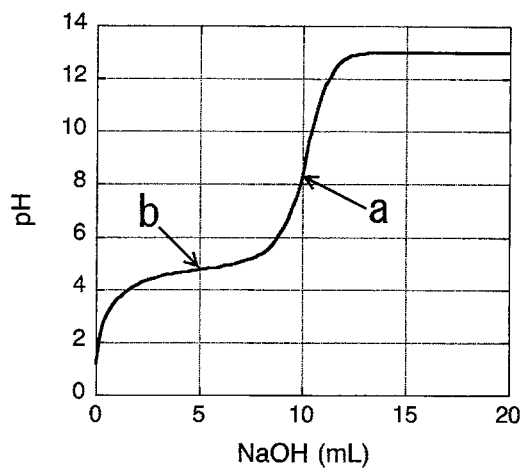


図 5

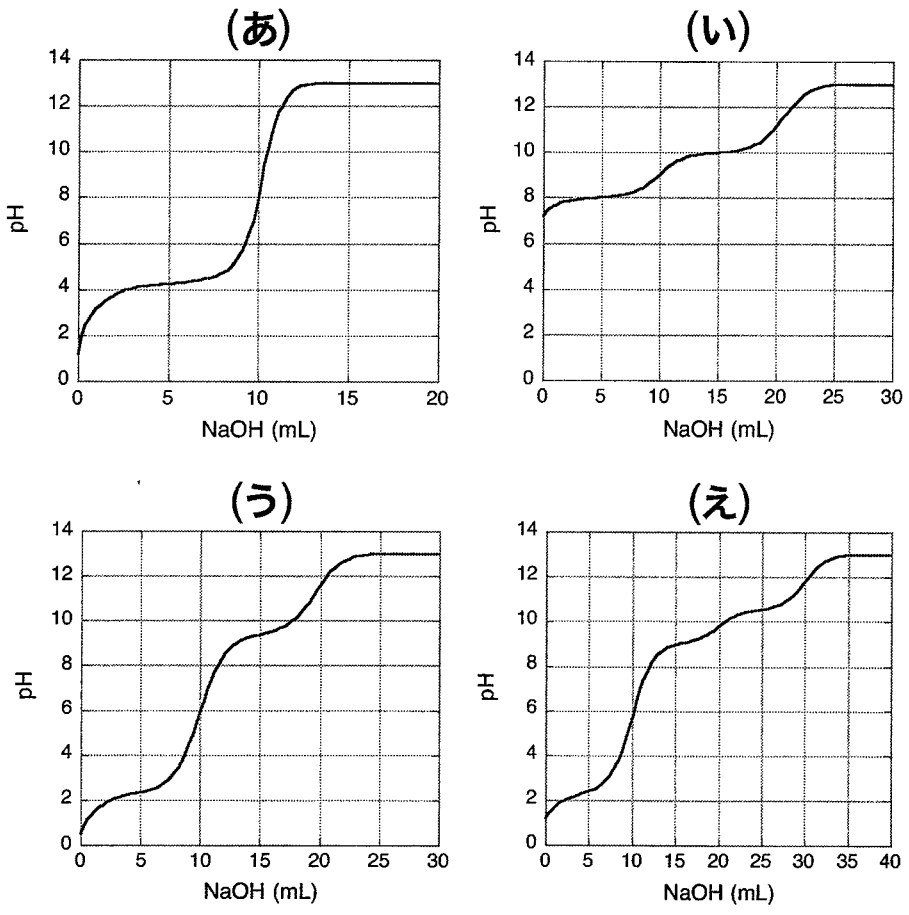


図 6

問 4 以下の記述(あ)~(お)のうち正しいものをすべて選び、記号で答えよ。

- (あ) 化合物 C は油脂である。
- (い) 化合物 C には不斉炭素原子が 1 個だけ存在する。
- (う) 化合物 C に水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱すると、1 分子の C から 2 分子のセッケンが生成する。
- (え) 同じ炭素数の脂肪酸を比較したとき、飽和脂肪酸の方が不飽和脂肪酸よりも空気中の酸素により酸化されやすい。
- (お) 飽和脂肪酸の融点は炭素原子の数が多いものほど高く、同じ炭素数の脂肪酸の融点を比較したときは二重結合の数が多いものほど低い。

問 5 脂肪酸 D について、次の(i), (ii)の間に答えよ。

(i) D の分子量を記せ。なお、化合物 B の分子量は 105、炭素数 14 の飽和脂肪酸の分子量は 228 である。また、原子量は、 $H = 1.00$ 、 $C = 12.0$ 、 $O = 16.0$ 、 $Na = 23.0$ 、 $P = 31.0$ とする。

(ii) D の分子式を記せ。

化学問題は、このページで終わりである。