

化学問題 I

次の文章を読んで、問1～問6に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。

ガリウムは元素記号 Ga で表され、ア 族のアルミニウム(元素記号 Al)と同族の元素であり、イ が周期表を発表した際、エカアルミニウムとして予言した元素である。ガリウムはアルミニウムと同様の反応性を示す。たとえば、空気中^①で加熱すると酸化物となる。また、酸にもアルカリにも溶ける。

単体のガリウムは、^②固体の結晶構造が特異であり、固体の方が液体よりも密度が小さく、融点が低く沸点が比較的高いという特徴をもつ。これらの特徴を、同程度の融点をもつ元素であるセシウム、および同族のアルミニウムと比較する。

まず、固体と液体の密度に関して考えてみよう。

セシウムは元素記号 Cs で表され、アルカリ金属の一種で、**図1**のような結晶構造をとる。この構造はウと呼ばれる。実線で示された単位格子の中には、エ 個分のセシウム原子が含まれている。セシウム原子を球とみなし、最も近いセシウム原子どうしが接しているとする、その^{じゅうてん}充填率は68%である。液体では、原子が乱れた配置をとるため、すきまの多い構造となり、密度は固体よりも小さ

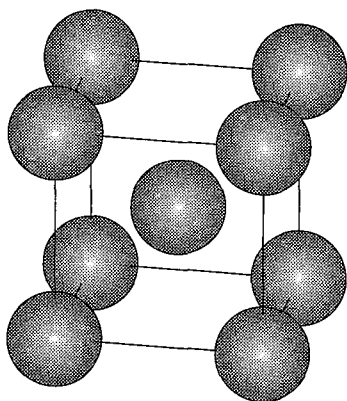


図1 セシウムの結晶構造

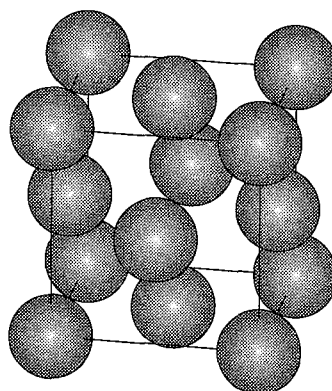


図2 アルミニウムの結晶構造

い。また、アルミニウムは図2のような結晶構造をとる。その充填率は74%である。セシウムと同様に、液体の密度は固体よりも小さい。

一方、ガリウムの固体は、図3のような結晶構造をもつ。この結晶構造では、距離の近いガリウム原子2個ずつが、比較的強く結合してガリウム原子対を形成している。図では、対を形成している原子どうしを棒で結んで示している。ガリウム原子対は隣接する対とは比較的弱い結合で結びついている。この結晶構造では、ガリウム原子対の中心が、直方体の単位格子の頂点と各面の中心に位置しているとみなすことができる。この単位格子中には、

オ

個分のガリウム原子が含まれており、充填率は

A

 % である。このように充填率が小さいことから、ガリウムは液体よりも固体の密度が小さいことが理解できる。

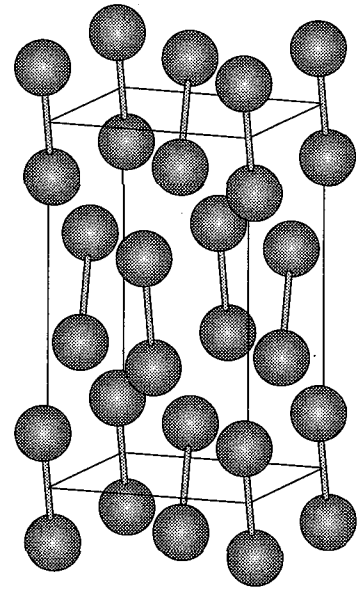


図3 ガリウムの結晶構造

次に、融点と沸点について考えてみよう。

セシウムの融点は28℃、沸点は670℃である。セシウム原子間の金属結合は比較的弱いので、融点が単体の金属の中では低く、沸点も金属としては低い。また、アルミニウムの融点は660℃^③で、沸点は約2500℃である。セシウムに比べて金属結合が強いため、融点と沸点はともに高い。一方、ガリウムは、融点が30℃と低いのに^④対して、沸点は約2400℃と高く、液体として存在する温度範囲が最も広い単体の金属として知られている。

問 1 ～ に適切な語句あるいは数字を記入せよ。

問 2 下線部①の化学反応式を記せ。

問 3 下線部②に関連して、ガリウムが希硫酸に溶ける化学反応式と、水酸化ナトリウム水溶液に溶ける化学反応式を、それぞれ解答欄の a, b に記せ。

問 4 に適切な数値を答えよ。ただし、ガリウム原子は球とみなす。ガリウム原子対においては、原子どうしが接しており、原子の中心間距離は 0.250 nm である。単体格子の体積は 0.157 nm^3 とする。円周率は 3.14 とし、有効数字 2 けたで答えよ。

問 5 下線部③に関連して、単体の金属の中で、融点が最も低い元素は何か。その元素名を答えよ。

問 6 下線部④に関連して、ガリウムの融点が極めて低い理由を、融解時のガリウム原子間の結合状態の変化に着目して考察し、50 字以内で説明せよ。

化学問題 II

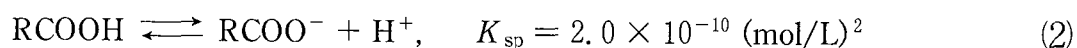
石けんの水溶液に関する次の文章を読んで、問1～問4に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。ただし、温度は25℃であり、気体が水に溶解する際の水溶液の体積変化、水の蒸発、および水面での石けん分子の吸着は無視する。Lはリットルを表し、[X]はmol/Lを単位とした分子またはイオンXの濃度を表す。また、水のイオン積は $[H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2$ とする。計算の過程で $\frac{y}{x} \leq 0.01$ であるとき、 $x + y = x$ と近似せよ。

ヤシ油などを原料とする天然石けんの主成分はラウリン酸ナトリウム(分子量222)で、炭素数11のアルキル基($C_{11}H_{23}$ -)を **ア** 部分、カルボキシル基(-COOH)を **イ** 部分とする飽和脂肪酸のナトリウム塩である。このアルキル基をRと書いて、ラウリン酸ナトリウムをRCOONaと表す。

ラウリン酸ナトリウムを水に溶かすと、すべて電離したのち、ラウリン酸イオンが水と反応して、



という平衡状態になりpHが大きくなる。飽和脂肪酸は総炭素数が12以上のとき水に溶けにくくなる性質があり、実際、ラウリン酸(RCOOH)は水溶液中で微結晶となって析出して浮遊し、水溶液が濁って見える一因となる。この溶解平衡は、次の式(2)で表される。



ここで、 K_{sp} は溶解度積である。

ラウリン酸ナトリウムの濃度を高くすると、微結晶とは別の分子集合体である **ウ** が生じる。**ウ** は、**ア** 部分を内側に向けたコロイド粒子で、水と接する部分が **イ** 部分となるため、水中で分散して安定に存在できる。

いま、大気と十分な時間接触させたラウリン酸ナトリウム水溶液について考えてみよう。

まず、水を十分な時間大気と接触させた。水のpHは、大気中から水に溶けた二酸

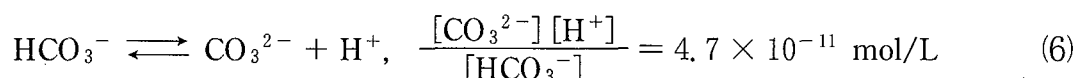
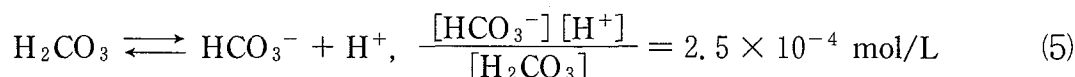
化炭素に影響される。水に溶けた二酸化炭素は、式(3)のように炭酸を生じる。



この反応に化学平衡の法則をあてはめると、水の濃度は一定とみなせるので、式(4)のように書ける。

$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2]} = 1.8 \times 10^{-3} \quad (4)$$

生じた炭酸が電離する2段階の電離平衡は、次の式(5)および式(6)で表される。



十分な時間大気と接触させた水の pH は 5.5 であった。酸性条件では炭酸の2段階の電離は無視できるので、このときの濃度 $[\text{CO}_2]$ は mol/L である。

次に、ラウリン酸ナトリウム 4.66 g を水に溶解して 1.00 L とし、この水溶液を十分な時間大気に触れさせると pH = 8.0 になった。このとき、式(2)の溶解平衡が成り立ち、 は生じていなかった。この水溶液のラウリン酸イオンの濃度 $[\text{RCOO}^-]$ は mol/L である。また、水溶液が塩基性になると、式(6)で示した炭酸の2段階の電離は無視できない。水溶液中での陽イオンと陰イオンの電荷量が等しいことから、次の式(7)が成り立つ。

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = \text{A} \quad (7)$$

以上のことから、水溶液中の濃度 $[\text{CO}_2]$, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$ は、それぞれ mol/L, mol/L, mol/L と求められる。

問 1 ~ に適切な語句を記入せよ。

問 2 および に適切な数値を有効数字 2 けたで記入せよ。

問 3 に入る適切な式を記せ。

問 4 ~ に適切な数値を有効数字 2 けたで記入せよ。

1 個有する化合物 B に、水銀(II)塩を触媒として、希硫酸中で水を付加させて得られる生成物は、カルボニル基を有する構造異性体に直ちに變化し、ヨードホルム反応に陽性を示した。メチル基を 2 個もつ化合物 C に白金触媒の存在下で水素 2 分子を付加させると、メチル基を 4 個もつアルカンが得られた。また、化合物 C は、付加重合反応により二重結合を主鎖に含む高分子化合物 E になった。化合物 D のオゾン分解により得られる化合物 F にアンモニア性硝酸銀水溶液を加えると、銀鏡反応が進行した。また、化合物 F を還元したところ、二価アルコール G が得られた。化合物 G に濃硫酸を加えて分子内の縮合反応を行って得られた化合物は、 α -グルコースのすべてのヒドロキシ基が水素原子に置き換わった化合物と同一であった。

問 1 下線部の事実をもとに化合物 A の分子式を決定せよ。導出過程も含めて解答欄の枠内で記せ。

問 2 化合物 A, B, D, E および G の構造式を記せ。

(b) 不斉炭素原子を1個もつ化合物H(分子式 $C_{27}H_{28}O_8$, 分子量 480)に白金触媒の存在下で水素を付加させると, 不斉炭素原子をもたない化合物I(分子式 $C_{27}H_{30}O_8$)が得られた。一方, 化合物Hに含まれる4個のエステル結合を完全に加水分解すると4種類の化合物J, K, L, Mが得られた。化合物Jは一価カルボン酸であり, 触媒を用いてトルエンを空気酸化しても得られる。分子式 C_3H_8O の化合物Kは酸化によりカルボニル基を有する化合物Nになった。化合物Nの水溶液は中性であった。化合物Nをフェーリング液に加えて沸騰水中で温めても赤色沈殿は生成しなかった。化合物Lは粘性の高いアルコールであり, 高級脂肪酸とのエステルは油脂と呼ばれる。分子式 $C_7H_8O_4$ の化合物Mは同一炭素に2個のカルボキシル基が結合した二価カルボン酸である。化合物Mのカルボキシル基を2個とも水素原子に置き換えると, 五員環構造を有するアルケン(シクロペンテン)になる。

問 3 化合物JとLの化合物名を記せ。

問 4 化合物KおよびNに関する記述として正しいものを(ア)~(オ)の中からすべて選び, 記号で答えよ。

- (ア) 化合物KとNをそれぞれ完全燃焼させると, 生成する二酸化炭素と水の物質量の比はともに3 : 4となる。
- (イ) 化合物Kに金属ナトリウムを加えると水素が発生し, 炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると二酸化炭素が発生する。
- (ウ) 化合物Kとエチルメチルエーテルは互いに構造異性体の関係にあり, 前者の沸点は後者の沸点よりも高い。
- (エ) 1リットルの水に0.1 molの化合物Kと0.1 molのアニリン塩酸塩を一緒に溶かすと, その溶液は中性となる。
- (オ) 化合物KとNはともにヨードホルム反応に陽性を示す。

問 5 48.0 g の化合物 H を完全に加水分解すると、化合物 J は何 g 生成するか。

有効数字 2 けたで答えよ。

問 6 化合物 H の構造式を記せ。

化学問題 IV

α -アミノ酸(以下、アミノ酸と呼ぶ。)とペプチドに関する文章(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。なお、原子量は $H = 1.00$, $C = 12.0$, $N = 14.0$, $O = 16.0$ とし、各アミノ酸の構造は図1を参照せよ。

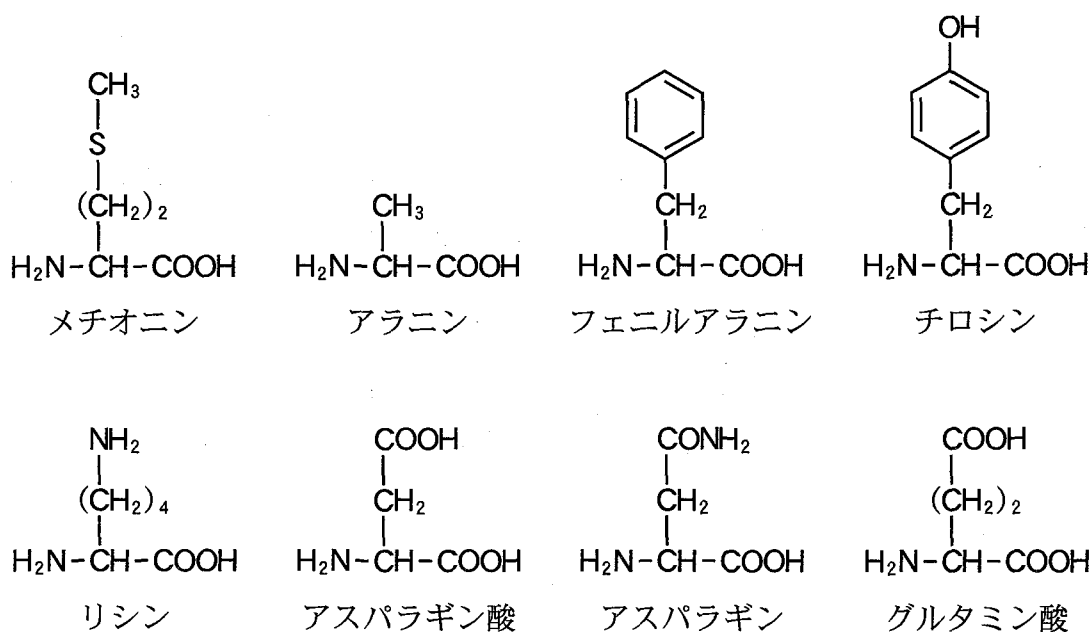


図1

- (a) タンパク質を構成するアミノ酸の示性式は、一般に $\text{H}_2\text{N}-\text{CHR}-\text{COOH}$ で表される。ただし、R は水素原子、もしくは各種置換基を有するアルキル基である。アミノ酸には、周囲の pH によって図2で示される電離状態が存在する。

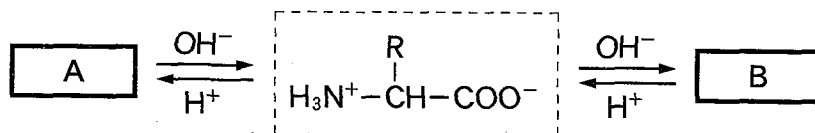


図2

一方、ペプチドはアミノ酸がペプチド結合(アミド結合)で連結した化合物の総称であり、2～5分子のアミノ酸が結合してできたペプチドは、含まれるアミノ酸の

数に応じて表1のように呼ばれる。

表1

アミノ酸の数	名 称
2	ジペプチド
3	トリペプチド
4	テトラペプチド
5	ペンタペプチド

例として、図3にグリシンのみからなる鎖状のトリペプチドの構造を示す。このとき、左端をN末端のグリシン、右端をC末端のグリシンと呼ぶ。

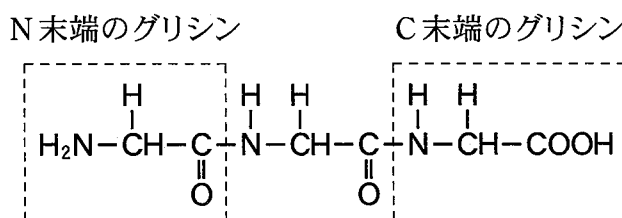


図3

問1 図2で示されるアミノ酸の電離状態について、酸性水溶液中で多く存在するアミノ酸の構造 A と塩基性水溶液中で多く存在するアミノ酸の構造 B を、図2の破線の枠内のアミノ酸の構造にならって記せ。

問2 アラニン(分子量 89.0)とアスパラギン(分子量 132)からなる、ある鎖状のペプチドを一定量はかりとり、これを完全に加水分解すると、水 18.9 g が消費されるとともに、アラニン 26.7 g とアスパラギン酸(分子量 133) 53.2 g が得られた。このペプチド1分子に含まれるアラニンの数(ア)とアスパラギンの数(イ)をそれぞれ求めよ。

(b) 鎖状のペプチドPを用いて、以下の**実験1**～**実験7**を行った。ただし、アミノ酸 $\text{H}_2\text{N}-\text{CHR}-\text{COOH}$ の置換基Rは、ペプチド中のアミノ酸の連結には関与していないものとする。

実験1 Pを温和な条件で加水分解すると、**図4**に示すような4種類の切断が進行した。(ただし、**図中**のa～eはアミノ酸を表す。)これにより得られたテトラペプチドをX1, X2, トリペプチドをY1, Y2, ジペプチドをZ1, Z2, アミノ酸をA1, A2とする。

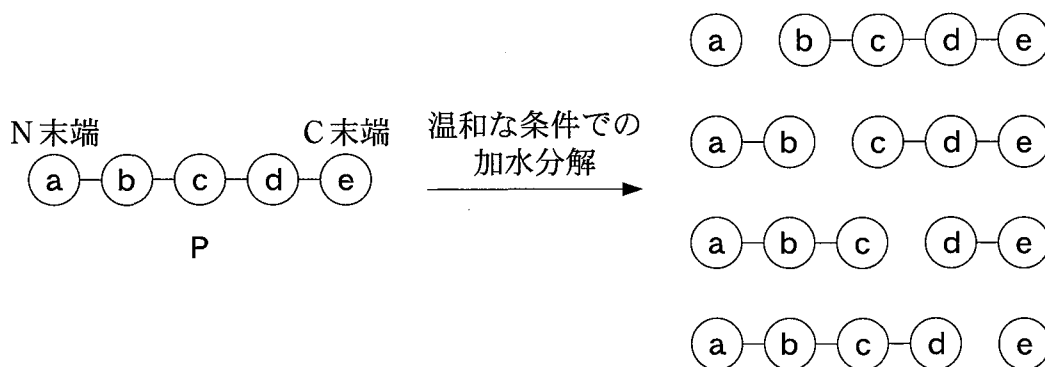


図4

実験2 Pを完全に加水分解すると、アミノ酸A1, A2, A3, A4のみが得られた。A1～A4はそれぞれ異なり、**図1**に示したアミノ酸のいずれかであった。

実験3 P, X1, Y1, Y2のそれぞれについて、N末端のアミノ酸のカルボキシル基側のペプチド結合だけを切断する酵素で処理すると、最初に得られたアミノ酸はA1であった。

実験4 X2を**実験3**と同じ酵素で処理すると、最初に得られたアミノ酸はA3であった。A3の等電点は9.7であった。

実験5 X1, X2, Y1, Z1, A4のそれぞれに、塩化鉄(III)水溶液を加えると、すべてが紫色になった。

実験6 X2, Y1, Z1, A2のそれぞれに、水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱し、冷却後、酢酸鉛(II)水溶液を加えると、いずれの場合も黒色沈殿が生成した。

実験7 P, X1, X2, Y1, Y2, Z1, Z2, A1, A4のそれぞれに, 濃硝酸を加えて加熱後, アンモニア水を加えて塩基性になると, いずれの場合も橙～橙黄色になった。

問3 A1～A4にあてはまるアミノ酸を図1から選択し, その名称を記せ。

問4 X1, X2, Y1, Y2, Z1, Z2のうち, 水酸化ナトリウム水溶液を加えて塩基性にした後, 少量の硫酸銅(Ⅱ)水溶液を加えたときに青紫～赤紫色になるものをすべて選択し, それらを記せ。

問5 Pを構成するa～eに該当するアミノ酸を, A1～A4を使って答えよ。

化学問題は, このページで終わりである。