

化学問題 I

次の文章(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, 問題文中のLはリットルを表し, アボガドロ定数は $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$, ファラデー定数は $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$, 気体定数は $8.31 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ とする。また, 気体は理想気体とみなす。

(a) 天然に単体として産出されることのある元素 ア, イ, ウ は, いずれも エ が水素よりも小さく, 塩酸や希硫酸とは反応しない。ア は装飾品によく用いられ, 延性・展性に極めて富んだ金属でありやわらかい。イ は, 室温における電気伝導性・熱伝導性が金属の中で最大であり, そのハロゲン化物は光によって還元されやすいため感光剤としても用いられる。ウ は, 電気伝導性が イ に次いで大きいため電気回路などによく用いられ, 炎色反応では青緑色を示す。また, ウ を希硝酸と反応させると無色の気体が発生する。^①

オ は, エ が水素よりも大きく, 希塩酸と反応してイオンになるが, 濃硝酸中では不動態となる。様々な用途に使われる オ は, 生体必須元素でもあり, 血液中のヘモグロビンにおいて重要な働きをしている。

原子番号 22 のチタンの結晶格子は, 室温においては亜鉛, マグネシウムなどと同じく カ であるが, $880 \text{ }^\circ\text{C}$ で キ に変化する。一方, 同じく温度によって結晶格子が変化する オ は室温において, キ の結晶格子をとることが知られている。また, オ の室温での密度は 7.87 g/cm^3 であるのに対し, チタンの室温での密度は ク g/cm^3 であり, 軽量材料としてチタンが期待されている理由がわかる。

チタンは、表面に酸化被膜を形成する性質があるため、海水中などで極めて優れた耐食性を示す。しかし、高温では十分な耐食性を示さなくなり、例えば $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ で水蒸気と接すると、チタンは気体を発生しながら 4 価のチタン^②酸化物へ変化する。

問 1 ~ に適切な元素または語句を記入せよ。ただし、元素は元素記号で答えよ。

問 2 にあてはまる数値を有効数字 2 けたで記入せよ。ただし、室温において、チタン 1.0 mol の体積は 10.6 cm^3 であり、チタンの原子量は 47.9 である。

問 3 下線部①と②の反応式をそれぞれ示せ。

問 4 炭素電極を用いて、 の硝酸塩を溶かした水溶液の電気分解を行った。 0.50 A の電流を 3 時間 13 分間流したところ、一方の電極には 6.48 g の固体が析出し、他方の電極では気体が発生した。以下の問いに答えよ。

(1) (i)陽極と(ii)陰極で起こる反応のイオン反応式(電子 e^- を含む)をそれぞれ示せ。

(2) このとき生じた気体の体積は、標準状態で何 L であるか、有効数字 2 けたで答えよ。

(b) チタンは固体にもかかわらず水素を吸収するという性質がある。図1に、1000℃での水素分圧とチタンに含まれる水素の量の平衡状態における関係を示す。図1では、チタンに含まれる水素の量はチタン原子数に対する水素原子数の比で表されている。図1から、水素分圧が高いときには、より多くの水素が吸収されることがわかる。この性質を利用して、1000℃におけるヨウ化水素(HI)ガスの分解反応の平衡定数を求める以下の実験を行った。

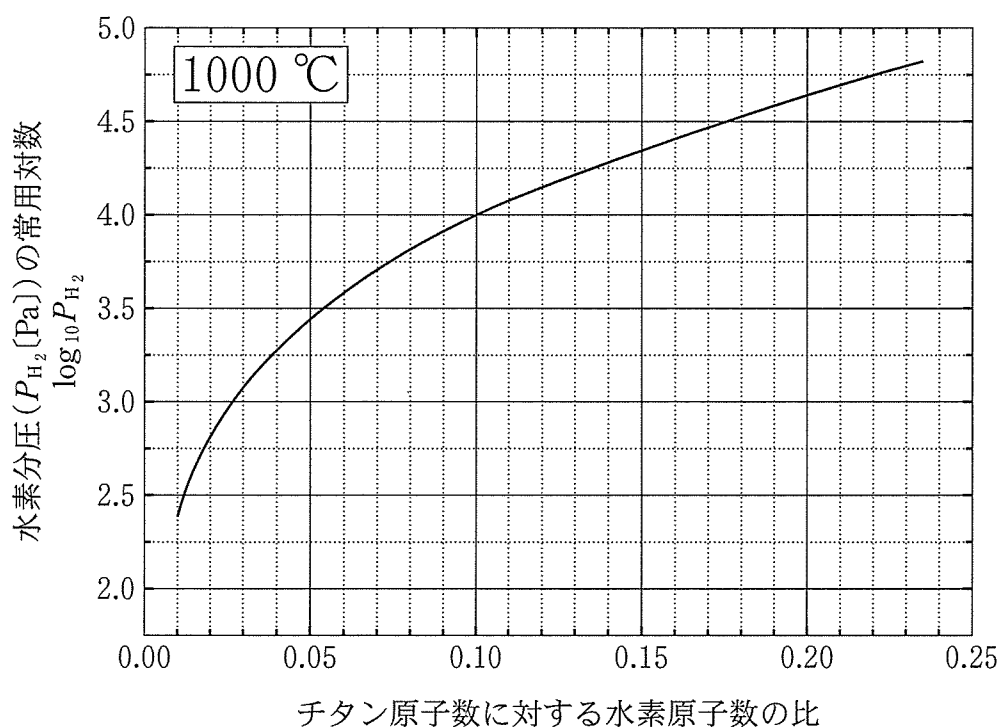


図1

実験 図2に示すように、少量のチタンを容積2.0 Lの容器Aに、HIガス 1.0×10^{-2} molを容積1.0 Lの容器Bに入れ、それぞれを水素のみが透過できる水素透過膜で接続した。装置全体の温度は常に1000℃に保たれている。平衡に到達したことを確認後、チタン中のチタン原子数に対する水素原子数の比を測定したところ、0.10であった。

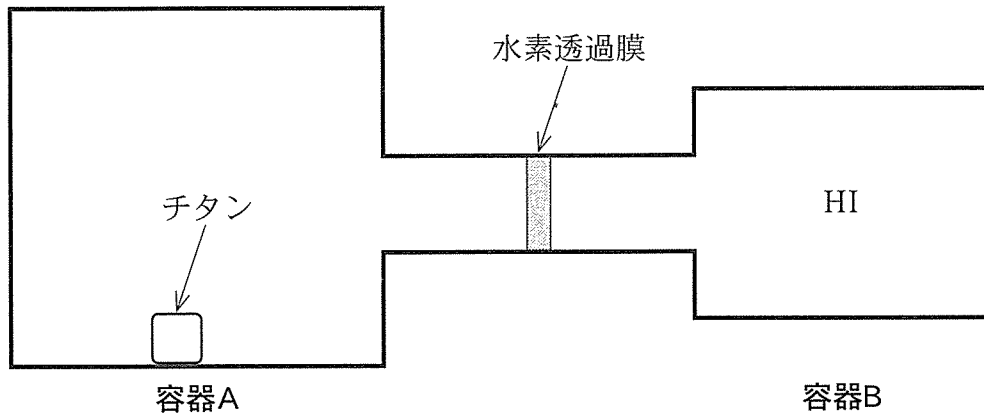


図 2

問 5 1000 °C での HI ガスの分解反応の平衡定数を，導出過程も含めて有効数字 2 けたで答えよ。ただし，HI ガスは， H_2 ガスと I_2 ガスのみに分解すると仮定し，チタンに吸収された水素ならびに水素透過膜中の水素の量は，容器内に気体として残留する水素の量に比べてごくわずかであると考えてよい。また，容器の容積に対してチタンの体積は無視できる。

化学問題 II

次の文章(a), (b)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。なお, 問題文中のLはリットルを表す。

- (a) 図1に示すように, サリチル酸(*o*-ヒドロキシ安息香酸)はベンゼン環に直接結合したヒドロキシ基とカルボキシ基を隣接してもつ化合物であり, 水溶液中では, 分子型(H_2A), 1価の陰イオン(HA^-)および2価の陰イオン(A^{2-})として存在する。

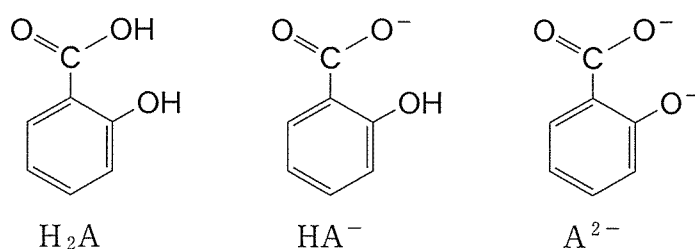


図1

サリチル酸の電離定数(25℃)は, $K_{a1} = 1.0 \times 10^{-2.8}$ mol/L(第一段階), $K_{a2} = 1.0 \times 10^{-13.4}$ mol/L(第二段階)である。これらの値を用いて, 様々なpHの緩衝液(25℃)中における H_2A , HA^- , A^{2-} の存在比率を求めると, 図2のようになる。

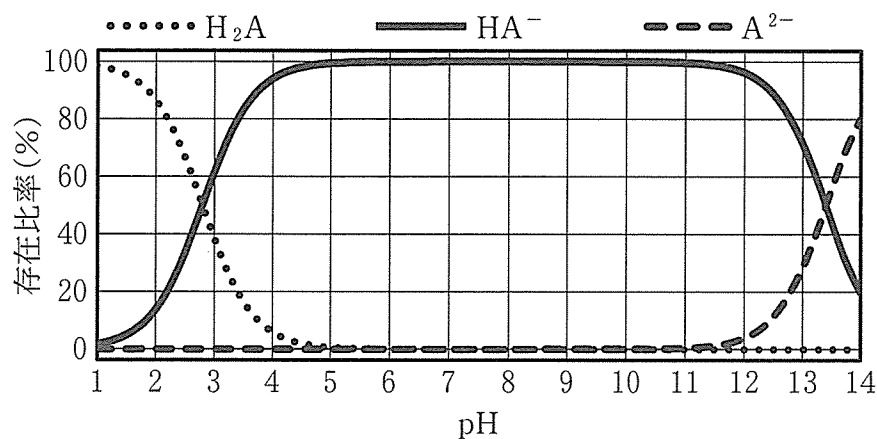


図2

問 1 pH 3.8 の緩衝液(25 °C)中におけるサリチル酸の電離度を有効数字 2 けたで答えよ。

問 2 サリチル酸の異性体 *m*-ヒドロキシ安息香酸の分子型の構造式を図 3 に示す。*m*-ヒドロキシ安息香酸の電離定数(25 °C)は、 $K_{a1} = 1.0 \times 10^{-4.1}$ mol/L (第一段階)、 $K_{a2} = 1.0 \times 10^{-9.8}$ mol/L(第二段階)である。サリチル酸と *m*-ヒドロキシ安息香酸の酸としての強さの違いを構造の違いにもとづいて簡潔に説明せよ。なお、解答には構造式を用いてもよい。

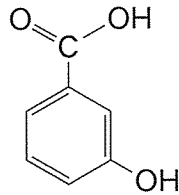


図 3

この問題は、次のページに続いている。

(b) 図4に示すように、毛細管に緩衝液を注入し、その両端を毛細管内と同じ緩衝液で満たした電極槽に浸す。毛細管に緩衝液を溶媒とする少量の試料溶液を注入し、試料ゾーンを形成させたのちに直流電圧をかけると、試料ゾーンは電気泳動により毛細管内を移動する。

ここで、1価の弱酸HZ(電離定数 $K_a = 1.0 \times 10^{-5.0}$ mol/L)を試料溶液として、様々なpHの緩衝液中、一定の電圧下で電気泳動を行う。pHが ア 以下のとき、試料ゾーン中に Z^- はほとんど存在せず、中性のHZだけが存在するため試料ゾーンは移動しない。一方、 Z^- だけがほぼ100%存在するpHでは、試料ゾーンは電気泳動により イ へ向かって移動する。HZとその電離により生じる Z^- が共存するpHでは、試料ゾーン中で常に電離平衡が保たれるため、試料ゾーン全体の電気泳動速度は、HZの電離度すなわち Z^- の存在比率に比例する。

様々なpH条件下における電気泳動速度は、イオンの存在比率だけではなく、そのイオンの価数にも依存する。一般的に、2価の酸 H_2Y の電離により生じる Y^{2-} は HY^- の2倍の速さで移動するため、試料ゾーンの電気泳動速度は、符号を付けたイオンの価数にその存在比率を乗じて算出される平均荷電数に比例すると考えてよい。なお、電圧をかけている間の溶液温度は一定(25℃)とし、電気泳動以外で試料ゾーンは移動しないものとする。また、電極槽における電気分解の影響は無視できるものとする。

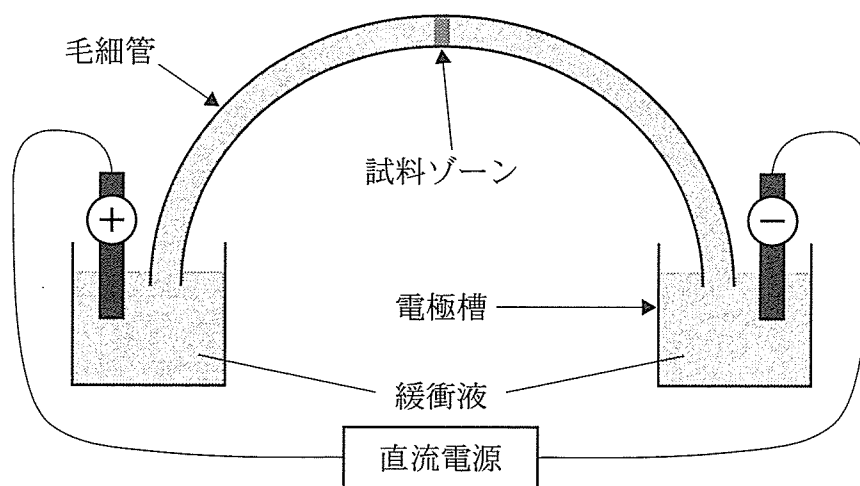


図4

問 3 , に最も適切な語句または数字を下記から選び、記入せよ。

問 4 ある pH におけるサリチル酸 H_2A 、 HA^- 、 A^{2-} の存在比率(%)がそれぞれ x 、 y 、 z であるとき、サリチル酸の平均荷電数を表す式を記せ。

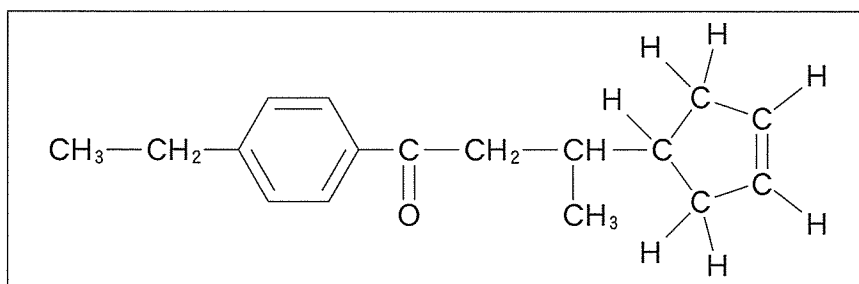
問 5 様々な pH 条件下における(i)サリチル酸および(ii) m -ヒドロキシ安息香酸の平均荷電数を示す曲線の概要をそれぞれグラフに示し、平均荷電数が -0.5 および -1.5 となる pH の値をそれぞれのグラフ内に記せ。ただし、横軸は pH (図 2 のように 1 マスを 1 単位とし、1 ~ 14 を範囲とする)、縦軸は平均荷電数(1 マスを 0.5 単位とし、 $-2 \sim 0$ を範囲とする)とすること。

問 6 サリチル酸と m -ヒドロキシ安息香酸を、電気泳動速度の差を利用して分離したい。最も適した pH を下記から選び、記入せよ。ただし、平均荷電数が等しい場合、サリチル酸と m -ヒドロキシ安息香酸の電気泳動速度は等しいものとする。

化学問題 III

次の文章(a), (b)を読んで, 問1～問8に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。構造式を記入するときは, 記入例にならって記せ。なお, 構造式の記入に際し, 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。また, 原子量は $H = 1.0$, $C = 12.0$, $O = 16.0$ とする。

構造式の記入例:



(a) 化合物 A と B は, 炭素, 水素, 酸素から構成され, 同じ分子式で表される。化合物 A と B の分子中には, それぞれ 1 個ずつ不斉炭素原子がある。1 mol の化合物 A を水酸化ナトリウム水溶液中で完全に加水分解したのち中和したところ, 化合物 C, D, E がそれぞれ 1 mol ずつ生成した。一方, 1 mol の化合物 B を水酸化ナトリウム水溶液中で完全に加水分解したのち中和したところ, 化合物 F, G, H がそれぞれ 1 mol ずつ生成した。化合物 C を二クロム酸カリウムの希硫酸水溶液に加えて温めると化合物 I が生成した。化合物 I は, クメン法における 2 つの最終生成物のうちの一方と同じであった。また, 化合物 I は酢酸カルシウムを乾留することによっても合成できる。

化合物 D の分子量は 100 以下であり, 18.5 mg の化合物 D を完全燃焼させたところ, 二酸化炭素 43.9 mg と水 22.5 mg が生成した。互いに幾何異性体である化合物 E および F は分子式 $C_4H_4O_4$ で表される。また, 触媒の存在下, 1 mol の化合物 E および F にはそれぞれ 1 mol の水素 (H_2) が付加した。化合物 F を加熱すると分子内で脱水反応が起こり, 化合物 J が生じた。化合物 G は分子式 C_2H_6O で表

される化合物であり，ブドウ糖のアルコール発酵によっても得られる。化合物Hに水酸化ナトリウム水溶液とヨウ素を加えて加熱したが，ヨードホルム(CHI_3)は生成しなかった。

問 1 化合物 E, G, I の化合物名を記せ。

問 2 化合物 A の分子式を記せ。

問 3 化合物 A, H, J の構造式を記せ。

この問題は，次のページに続いている。

- (b) 植物由来の資源を有効活用することを目指して、エーテル結合をもつ芳香族化合物の炭素-酸素結合を切断する反応が研究されている。基礎的な研究の例として、図1に示すようにベンゼン環を酸素原子でつないだエーテルKを触媒の存在下、水素と反応させてフェノールとベンゼンを得る反応があげられる。

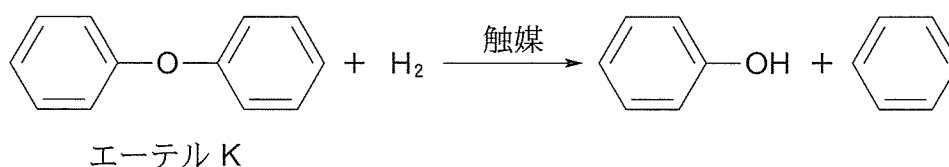


図1

ここで、図1に示すKのように2つのベンゼン環が酸素原子でつながった構造をもつエーテルLについて考える。化合物L(分子式 $C_{14}H_{14}O$)は、図1と同様に水素と反応すると炭素-酸素結合が切断され、化合物M(分子式 C_7H_8O)と化合物Nだけが生成する。化合物Mに十分な量の臭素(Br_2)を反応させると化合物O(分子式 $C_7H_5Br_3O$)が生成した。この反応は、フェノールと十分な量の臭素から化合物P(分子式 $C_6H_3Br_3O$)が生成する反応と同様に、化合物Mに含まれるヒドロキシ基に対して 配向性を示した。

問4 化合物M, Nの構造式を記せ。

問5 にあてはまる適切な語句を記入せよ。

問6 化合物Lの構造異性体のなかで、2つのベンゼン環を酸素原子でつないだ構造をもち、化合物Lと同様に水素との反応で化合物Nが生じる構造異性体の数を記せ。なお、化合物Lは含めない。

問7 化合物Lの構造式を記せ。

問 8 化合物 M の構造異性体のうち、ベンゼン環を含む化合物は 4 つある。化合物 M とこれら 4 つの化合物のなかで、沸点が最も低い化合物の構造式を解答欄(i)に記せ。また、沸点が最も低い化合物とそれ以外の化合物を化学反応によって区別するための判定方法を、解答欄(ii)の枠の範囲内で説明せよ。なお、以下の試薬の中から適切なものを 1 つだけ選び必ず用いること。

希塩酸，塩化ナトリウム，塩化鉄(Ⅲ)水溶液，
ナトリウム，フェノールフタレイン溶液

化学問題 IV

次の文章(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, 原子量は $H = 1.0$, $C = 12.0$, $O = 16.0$ とする。

(a) A~Hは, 異なる8種類の化合物である。すべての化合物は甘味に関連しており, グルコース, フルクトース, スクロース, マルトース, セロビオース, マルトトリオース, ネオテーム, クルクリンのいずれかである。なお, マルトトリオースとは三糖の一種で, 三糖とは単糖と二糖が脱水縮合したものである。また, ネオテームはジペプチドをもとに合成した甘味料であり, クルクリンは植物から抽出されたタンパク質である。

以下の実験(あ)~(か)にもとづいて, A~Hのそれぞれがどの化合物であるかを判別した。

(あ) A~Hにニンヒドリン水溶液を加えて加熱したところ, BとEが 色に変化した。

(い) 水酸化ナトリウム水溶液でA~Hの水溶液を塩基性にしたのちに, 硫酸銅(II)水溶液を添加したところ, Eだけ 色に変化した。

(う) Eの水溶液を加熱したところ, 熱によって し, $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ くらいから徐々に甘さを失っていった。

(え) アミロースをある酵素で加水分解するとAとGが得られた。一方, セルロースをある酵素で加水分解するとCが得られた。

(お) 239.4 mg のAを完全燃焼させると, 376.2 mg の二酸化炭素と 136.8 mg の水が得られた。一方, 239.4 mg のCとGを完全燃焼させると, 両者からともに 369.6 mg の二酸化炭素と 138.6 mg の水が得られた。

(か) A, C, Gをそれぞれ希硫酸で加水分解するとHだけが得られ, Dを同じように加水分解するとFとHが得られた。

問 1 ア ~ ウ に入る最も適切な語句の組み合わせを以下の 1 ~ 8 の選択肢から選び、数字で答えよ。

選択肢	ア	イ	ウ
1	橙黄	赤紫	変性
2	橙黄	赤紫	転化
3	橙黄	橙黄	変性
4	橙黄	橙黄	転化
5	赤紫	赤紫	変性
6	赤紫	赤紫	転化
7	赤紫	橙黄	変性
8	赤紫	橙黄	転化

問 2 A~H の化合物名を答えよ。

問 3 グルコース、フルクトース、スクロース、マルトース、セロビオース、マルトトリオースのうち、フェーリング液を加えて加熱しても赤色沈殿を生じないものをすべて答えよ。

(b) ペプチドはアミノ酸がペプチド結合によってつながった化合物である。ヒトの体の中には多様なペプチドが存在し、血圧や食欲、睡眠などの調節に関わっている。このようなペプチドの中にはすでに薬として工業的に生産されているものもある。一方、薬の効き目がより強い、または効き目がより持続する人工ペプチドを作る試みもなされている。ペプチドの機能はそれを構成するアミノ酸の配列によって決まるため、一部のアミノ酸を別のアミノ酸に置換することにより、構造を改変し、機能を変えることができる。例えば、疎水性の高いアミノ酸を親水性の高いものに置換することによって、そのペプチドの水溶性を高めることができる。

天然のペプチドを構成するアミノ酸のほとんどはL型であるが、その鏡像異性体であるD型に置換したペプチドを作ることも可能である。この他に、ペプチドの両端をペプチド結合で連結することによってペプチドを環状にすることもできる。図1は、免疫抑制薬であるシクロスポリンを改変して作製した人工環状ペプチドIの構造を表記したものである。図中に示す結合のうち、◀で示す結合は紙面の手前側に、◌◌◌◌は紙面の奥側に伸びていることを表す。

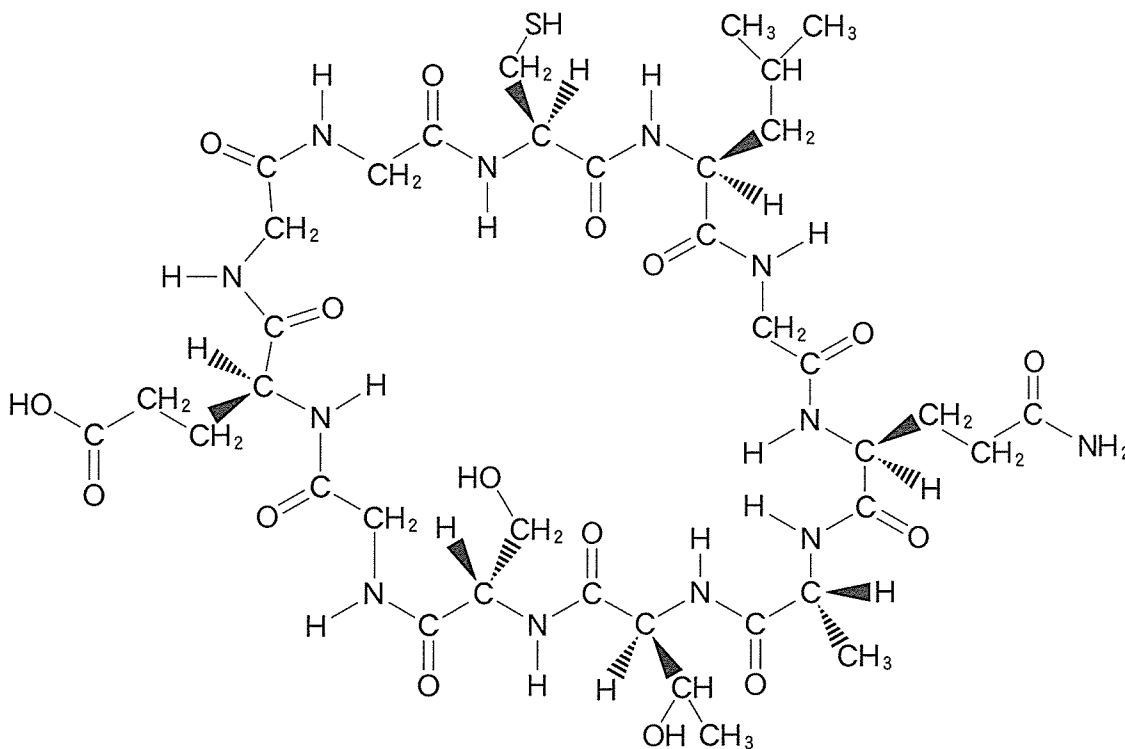


図1 環状ペプチド I

問 4 環状ペプチド I を構成するアミノ酸の総数を答えよ。

問 5 環状ペプチド I を構成するアミノ酸には D-アミノ酸が 1 つ含まれている。
その構造を図 2 の書き方で記す場合、工 と オ に入る原子または原子団を答えよ。

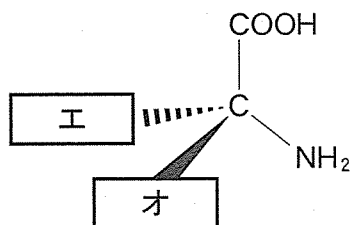


図 2

問 6 一般に、環状ペプチドは、同じアミノ酸組成をもつ直鎖状のペプチドと比べると、水に溶けにくい傾向がある。その理由を簡潔に述べよ。

問 7 環状ペプチド I の水溶性を高める工夫として、このペプチドに含まれるアミノ酸の中で最も疎水性の高いものを選び、それを図 3 に示すアスパラギン酸に置換したところ、構造異性体の関係にある 2 種類の環状ペプチドが得られた。それぞれのペプチドについて、改変した部分をアスパラギン酸とそれに連結する前後のアミノ酸を含めて抜き出し、トリペプチドの構造として記せ。ただし、不斉炭素原子の立体化学は考慮しないものとする。

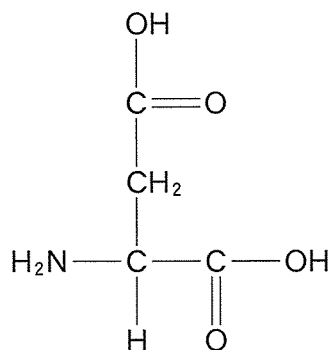


図 3 アスパラギン酸

化学問題は、このページで終わりである。

平成28年度

補足説明（化学）

下記の補足説明があります。

記

補 足 説 明

理科 問題冊子

28ページの化学問題Ⅳ

問4の文章の後に次の文を補足する。

ただし、重複するアミノ酸もすべて数えること。