

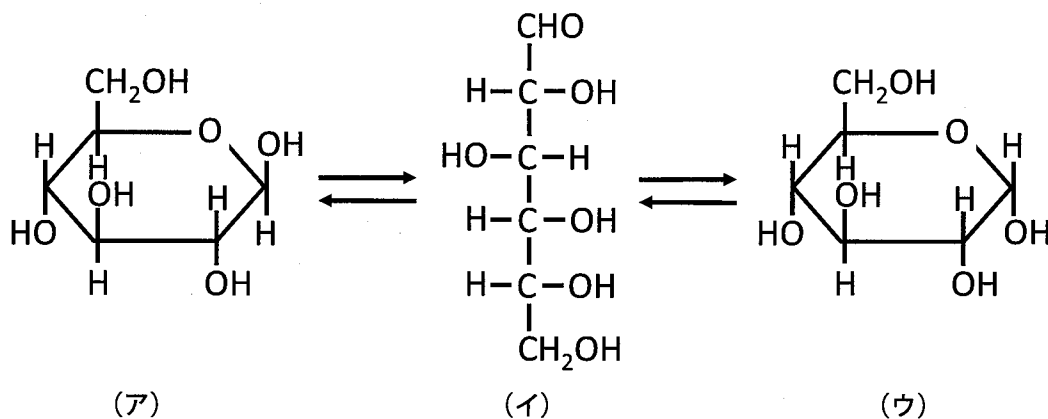
化 学

解答は解答用紙の所定の欄に記入すること。

原子量としては次の値を用いよ。H, 1.00 ; C, 12.0 ; N, 14.0 ; O, 16.0 ; Na, 23.0 ; S, 32.0 ; Cl, 35.5。
気体定数は、 $8.31 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{Pa} / (\text{K} \cdot \text{mol})$ とする。

I 下記の問いに答えなさい。

1. グルコースは水中で、下記の構造をとって平衡になる。以下の問いに答えなさい。



(1) (ア) と (ウ) の立体異性体をそれぞれ何型グルコースというか。

(2) (ア) と (ウ) が水中で二糖を作る場合、何種類の二糖ができるか。但し、構造異性体を考慮するものとする。

(3) 上記 (2) の二糖のうち、還元性を持たない二糖は何種類か。

2. 不飽和炭化水素であるブテン (C_4H_8) に 2 種類の同位体、ヨウ素 127 およびヨウ素 125 をそれぞれ完全に反応させた。これらの反応物各 2.00 g を各々ベンゼン 20.0 g に溶解し、その沸点を測定した。ヨウ素 127 付加反応物とヨウ素 125 付加反応物のそれぞれのベンゼン溶液の沸点には何℃の差が生じるか、導出過程も併せて答えなさい。ただし、ベンゼンの沸点は 80.1°C 、ベンゼンのモル沸点上昇は 2.54 とする。

3. 炭酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムを不純物として含む純度 75.0 % の水酸化ナトリウム 10.0 g を水に溶かして 1000 mL の水溶液を作成した。この水溶液を 10.0 mL 取り、フェノールフタレインを加えた後、 1.90×10^{-1} mol/L の塩酸で滴定したところ、指示薬の変色までに 10.0 mL が必要であった。さらに、メチルオレンジを加えて滴定を続けると、メチルオレンジの変色までに 1.50 mL を要した。上記の実験について、以下の問いに答えなさい。ただし、塩基としての電離定数 K_b は、 CO_3^{2-} ($K_b = 10^{-3.7}$)、 CO_3^- ($K_b = 10^{-7.7}$)、 OH^- ($K_b = 10^{1.7}$) とする。

- (1) フェノールフタレイン変色時までに起こった反応を化学反応式で記しなさい。
- (2) フェノールフタレイン変色後からメチルオレンジ変色時までに起こった反応を化学反応式で記しなさい。
- (3) 水酸化ナトリウム 10.0 g 中に含まれていた不純物である炭酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムはそれぞれ何 g であるか答えなさい。

4. 金属 A, B, C, D がある。A および B は熱水と反応して水素を発生する。A の水酸化物は水に難溶性であるが、硫酸塩は水に良く溶ける。アルカリ金属元素である B は冷水や空気とも激しく反応して水素を発生するが、その反応性は金属ナトリウムよりも大きい。また、酸化数 II と IV を取ることができる C は酸にも強塩基の水溶液のいずれにも溶ける両性元素である。C と D の合金は、先史時代に石器の次に利用が進み、人類の生活、文化を育んだ。D は水とは反応せず、熱硫酸に溶ける。D は熱・電気の伝導性に優れ、水と二酸化炭素の存在下で、金属表面に炭酸水酸化物を生じる。

- (1) 金属 A, B, C, D の元素記号をそれぞれ答えなさい。
- (2) 金属 A, B, C, D をイオン化傾向の高い順に元素記号で並べなさい。
- (3) 下線部を化学反応式で表しなさい。また、下線部の水溶液から結晶を析出させると、(ア) 色の水和物が得られ、これを加熱すると水和水を失った (イ) 色の粉末状の無水物が得られる。この (ア) および (イ) の色を答えなさい。

II 水に関する以下の問いに答えなさい。

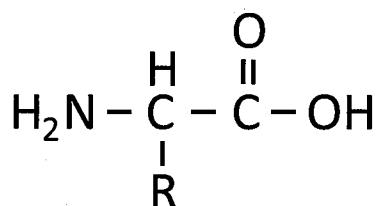
1. 水 (H_2O) の密度を 1.00 g/cm^3 とする時、水のモル濃度を答えなさい。
2. 水素 H の同位体 D (^2H) を含む水は、重水素重水 (D_2O) あるいは半重水 (DHO) と呼ぶが、これら重水の密度はいくらになるか答えなさい。ただし、D の原子量は 2.00 とし、 D_2O および DHO は H_2O と同じ構造を取るものとする。
3. 水だけを通す半透膜と U 字管を用い、半透膜の一方に通常の水 (H_2O) を、他方に $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ の NaCl 水溶液を等量加えた。この時、 NaCl 水溶液側の水位が、水側の水位よりも $h \text{ cm}$ だけ高い位置に達して平衡となった。この実験を重水とこの重水を用いて調製した $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ の NaCl 重水溶液で行った場合、水位はどのようなになると予想されるか、(ア)～(ウ) の中より選び、その理由を簡潔に答えなさい。
(ア) $h \text{ cm}$ より高い (イ) $h \text{ cm}$ (ウ) $h \text{ cm}$ より低い
4. 海水の淡水化法のひとつとして、半透膜の両側に海水と真水を置き、海水側に圧力を掛けることによって真水を製造する方法がある。

(1) この方法の名称を答えなさい。

(2) 海水が重量濃度 3.00 % の NaCl 水溶液 (密度 1.00 g/cm^3) のみで構成されているとして、淡水化に必要な最低圧力を答えなさい。ただし、浸透圧 (Π) はファンツホッフの式： $\Pi = cRT$ (ただし、 c は水溶液のモル濃度、 R は気体定数、 T は温度) により与えられるものとする。

- Ⅲ 以下の表に示したアミノ酸の1～3種類を用いてできたトリペプチドがある。このトリペプチドについて以下の問いに答えなさい。ただし、このトリペプチドは環状にはなっていないものとする。

アミノ酸の構造式



アミノ酸	— R
グリシン	— H
アスパラギン酸	$-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$
システイン	$-\text{CH}_2-\text{SH}$
チロシン	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$

1. グリシン2個とアスパラギン酸1個でできるトリペプチドは何種類あるか。そのうち、アスパラギン酸のアミノ基が遊離しているトリペプチドの構造式を上記アミノ酸の構造式の描き方に従って中性分子の形ですべて描きなさい。ただし、不斉炭素原子には*を付せ。
2. このトリペプチド水溶液に、水酸化ナトリウム水溶液を加えた後、硫酸銅(Ⅱ)水溶液を少量加えると赤紫色になった。この呈色はジペプチド水溶液では生じない。その理由を答えなさい。
3. 表中の異なる3種のアミノ酸からなる、あるトリペプチドに以下の実験を行った。

＜実験＞このトリペプチド水溶液に水酸化ナトリウムを加えて加熱した。その後酢酸によって中和し、酢酸鉛(Ⅱ)水溶液を加えたが変化は起こらなかった。

- (1) このトリペプチドは何種類存在するか。ただし、光学異性体は考慮しないものとする。
- (2) このトリペプチドの水溶液は、酸性、中性、アルカリ性のいずれを示すか。また、その理由を答えなさい。
4. 上記3のトリペプチド2.00 gに濃硫酸、硫酸銅(Ⅱ)、および硫酸カリウムを入れ加熱し、含有される窒素原子をすべて硫酸アンモニウムとした。これに濃水酸化ナトリウム水溶液を加えて蒸留し、発生した気体を 1.00×10^{-2} mol/Lの希硫酸40.0 mLに完全に吸収させた。この後、残った硫酸を 2.00×10^{-1} mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定した。この時に要した水酸化ナトリウム水溶液は何 mLか答えなさい。

IV 互いに混じり合わない溶媒への溶解度の違いを利用して、水溶液に溶解した化合物を有機溶媒相へ抽出することができる。この操作について、以下の問いに答えなさい。

化合物 X は水にも有機溶媒にも溶解し、これらが十分に攪拌されて平衡に達した際、その溶解度の比は、分配係数 $P = (\text{有機溶媒相の濃度}) / (\text{水相の濃度})$ で表すことができる。化合物 X が $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ の濃度で溶解した水溶液 A が 100 mL ある。この水溶液 A から化合物 X を有機溶媒相に抽出する実験を行う。

1. このような水溶液からの物質の抽出操作に用いる有機溶媒として不適当と考えられるものはどれか。記号で答えなさい。

- (ア) クロロホルム (イ) ヘキサン (ウ) ベンゼン (エ) エタノール
(オ) ジエチルエーテル

2. 100 mL の水溶液 A に有機溶媒を 100 mL 加え、良く攪拌した後静置し、有機溶媒相と水相を分離させた。有機溶媒相に含まれる化合物 X の物質量を、分配係数 P を用いて答えなさい。

3. 上記 2 の操作の代わりに 100 mL の水溶液 A に有機溶媒を 50.0 mL 加えて 1 回目の抽出を行い、有機溶媒相を分取した後、残った水相に新たに有機溶媒 50.0 mL を加えて 2 回目の抽出を行った。これら 1 回目、2 回目の抽出操作によって有機溶媒相に回収される化合物 X の物質量を、分配係数 P を用いて答えなさい。

4. 分配係数 P が 2.00 であった場合、上記 3 の 2 段階の抽出作業を行うことによって、上記 2 の 1 段階の抽出作業のみの場合に比して、化合物 X の抽出量は何%増加するか答えなさい。

5. 実際の抽出操作では、水相の混入を防ぐために、水相、有機溶媒相共に、各操作において全量は回収しなかった。分配係数 2.00 の化合物 X は、上記 3 の 50.0 mL の 2 回の抽出操作を行った場合、回収率が何%以上あれば、上記 2 の 100 mL の 1 回の抽出操作による収量を超えることができるか、導出過程も併せて答えなさい。但し、各操作において、水相および有機溶媒相の回収率は同じであるものとする。

2013(平成25)年度 医学部 問題訂正

教科・科目	誤	→	正
化学		→	p.15 II 4. (2) 25℃として計算しなさい。 ↑ この一文を本文に追加
	p.16 III 4. 1行目 トリペプチド2.00g	→	p.16 III 4. 1行目 トリペプチド 2.00×10^{-2} g