

化 学

(注意) 必要であれば次の原子量と数値を用いなさい。

H = 1.00, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0, Na = 23.0, Al = 27.0, S = 32.0, Cl = 35.5, K = 39.1,

Mn = 54.9, Fe = 55.8, Cu = 63.5, Zn = 65.4, $\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$

ファラデー定数: $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$, アボガドロ定数: $N_A = 6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$,

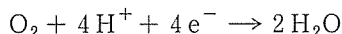
気体定数: $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K})$, 標準状態 (0°C , $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$) で 1 mol の気体の体積: 22.4 L

1. 次の文章を読み、(ア) には適切な語句、(イ)(ウ) には化学式、(エ)(オ)(カ)(キ)(ク)
(ケ)(コ)(サ) には有効数字 3 桁の数値を入れなさい。

- (1) アルミニウムの原料は、(ア) と呼ばれる鉱石である。(ア) を濃水酸化ナトリウム水溶液中で加熱し、ろ過によって不溶な物質を除いた。得られた水溶液中でアルミニウムは、(イ) として存在する。この水溶液に水を加えていくと、(ウ) が沈殿として得られた。この沈殿物を高温で強熱することにより、酸化アルミニウムを得た。この酸化アルミニウムを加熱・融解した氷晶石に溶かし、炭素電極を用いて融解塩電解した。陽極側では電極との反応により、炭素が (エ) g 消費され、標準状態に換算して 11.2 L の気体が発生した。この気体は、一酸化炭素と二酸化炭素のみを物質質量比 4 : 1 で含んでいた。このとき、陰極側ではアルミニウムが (オ) g 得られた。この融解塩電解では、電流 12.0 A を 3.00 時間流す必要があった。したがって、流れた電気量のうち、電気分解に使われた割合は (カ) % となる。ただし、氷晶石は電気分解されないものとする。

- (2) 過マンガン酸カリウムは赤紫色をした化合物であり、酸化還元滴定に利用される。過マンガン酸カリウム水溶液の濃度を求めるために、以下の操作を行った。コニカルビーカーに 0.200 mol/L のシュウ酸ナトリウム水溶液 10.0 mL をとり、水 20.0 mL を加え、さらに 3.00 mol/L の硫酸 5.00 mL を加えた。この溶液を加熱し、濃度のわからない過マンガン酸カリウム水溶液をビュレットから少しずつ滴下していくと、7.50 mL 滴下したところで赤紫色が消えなくなった。したがって、この過マンガン酸カリウム水溶液の濃度は、(キ) mol/L と求まる。

河川や湖などの水に含まれる有機物は、水を汚染する原因の一つとなる。水中の有機物を完全に酸化するために必要とされる酸素の量 (mg/L) の数値を、化学的酸素要求量 (COD) という。グルコース 1.80 g を完全に酸化するために必要な酸素の体積は、標準状態で (ク) L である。60.0 mg/L のグルコース水溶液 1.00 L 中のグルコースを完全に酸化したときの COD は、(ケ) mg/L と求まる。COD は、過マンガン酸カリウムとの酸化還元反応を利用して求めることもできる。有機物を完全に酸化したときの過マンガン酸カリウムの消費量を求め、酸素を酸化剤とした次式を用いて酸素の消費量に換算する。



河川で採取した水 100 mL に希硫酸を加えて酸性とした。 $5.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ の過マンガン酸カリウム水溶液 10.0 mL を加えて、この溶液を加熱し、水中の有機物を完全に酸化した。次に、この溶液中に残存する過マンガン酸カリウムを完全に還元するために、 $10.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ のシュウ酸ナトリウム水溶液 20.0 mL を加えたところ、途中で赤紫色が消えた。次に、この溶液に $5.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ の過マンガン酸カリウム水溶液を滴下していくと、7.30 mL 滴下したところで赤紫色が消えなくなった。これより、この河川水 100 mL に含まれる有機物を酸化するために消費された過マンガン酸カリウムの物質量は、(コ) mol である。したがって、この河川水の COD は、(サ) mg/L と求まる。

2. 次の文章を読み、(ア) (イ) (ケ) には適切な語句、(ウ) には有効数字 2 桁の数値、(エ) (オ) (カ) (コ) (サ) には有効数字 3 桁の数値、(キ) (ク) には整数を入れなさい。

- (1) 理想気体 n mol では、圧力 p 、体積 V 、温度 T の間に状態方程式 $pV = nRT$ が成り立つ。実在気体ではこの理想気体の状態方程式が成り立たないため、 $\frac{pV}{nRT}$ の値を Z で表すと、 Z は 1 からずれる。図 1 に二酸化炭素と水素について、400 K におけるそれぞれの圧力と Z の値の関係を示す。二酸化炭素の場合に Z の値が圧力の増加とともに 1 より小さい方にずれるのは、(ア) による影響である。一方、水素の場合に Z の値が 1 より大きい方にずれるのは、(ア) の影響が小さく、分子自身の(イ) による影響が現れるためである。図 1 にもとづけば、 70×10^5 Pa における二酸化炭素 1.0 mol の体積は、(ウ) L となる。一方、二酸化炭素を十分に冷却すると固体（ドライアイス）になる。ドライアイスの結晶構造における単位格子が、図 2 に示すような一辺の長さが 0.560 nm の立方体であるとすれば、ドライアイス 1.00 mol の体積は、(エ) cm^3 となる。ドライアイスと金属マグネシウムの粉末を混合して点火すると、気体の二酸化炭素と金属マグネシウムが反応して炭素と酸化マグネシウムになることが知られている。この反応で気体の二酸化炭素 1.00 mol が反応するときの反応熱は、(オ) kJ となる。ただし、この反応で生成する炭素はすべて黒鉛であるとし、二酸化炭素の生成熱を 394 kJ/mol および酸化マグネシウムの生成熱を 602 kJ/mol とする。

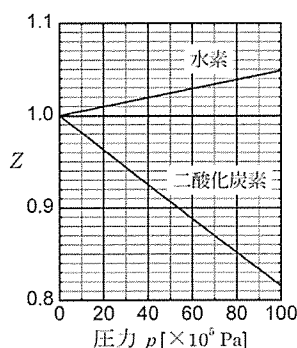


図 1

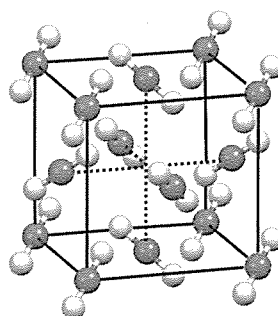


図 2

- (2) 銅の単体は面心立方格子の結晶構造をとる。銅の原子半径の 2 倍の長さを D nm とすれば、銅の単位格子の一辺の長さは、(カ) $\times D$ nm となる。銅の結晶の内部に位置する原子の配位数は、(キ) である。一方、銅の結晶の表面に位置する原子では配位数が減少し、触媒としての活性をもつ。例えば、結晶の表面に位置する原子の中心が図 3 の面 S 上にある場合、原子 A の配位数は、(ク) である。銅の結晶を塊状から粉末状にすると、表面に位置する原子の割合が(ケ) なるので、銅の表面で進む触媒反応の反応速度は、(ケ) なる。また、銅は亜鉛と合金を作ることが知られている。亜鉛の原子半径は銅の原子半径の 1.04 倍である。銅と亜鉛の原子の個数比が 1 : 1 の合金を考える。この合金は、塩化セシウム型の配列で銅原子と亜鉛原子が互いに接した構造をとるものとする。このとき、合金の単位格子の一辺の長さは、(コ) $\times D$ nm となる。銅と亜鉛の合金中の銅の含有量は、合金を酸で溶解して Cu^{2+} 濃度を測定することにより求まる。銅と亜鉛の原子の個数比が 2 : 1 である銅と亜鉛からなる合金 50.0 mg を酸ですべて溶解した。この溶液全量を 100 mL のメスフラスコに移し、標線まで水を加えてよく振り混ぜた。この溶液の Cu^{2+} 濃度は、(サ) mol/L となる。

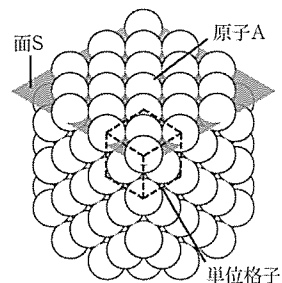
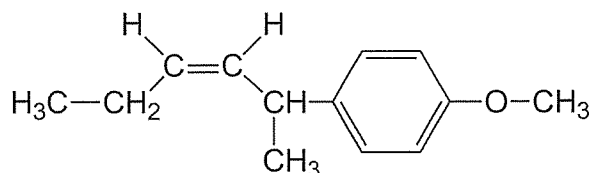


図 3

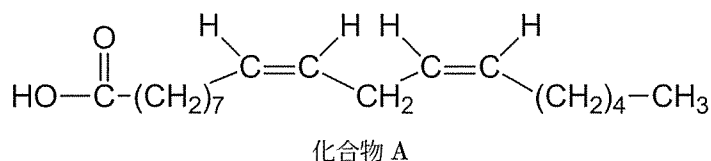
3. 次の文章を読み、〔ア〕〔カ〕には整数、〔イ〕には化合物名、〔ウ〕には有効数字3桁の数値、〔エ〕〔オ〕〔ケ〕〔コ〕には構造式、〔キ〕には化学式、〔ク〕〔サ〕〔シ〕〔ス〕には適切な語句を入れなさい。なお、構造式は例にならって書きなさい。

構造式の例：



- (1) 化合物 A は下記に示した構造をもつ脂肪酸である。1 分子中に、化合物 A 由来のエステル結合を 2 か所と、未知の脂肪酸である化合物 B 由来のエステル結合を 1 か所含む油脂（トリグリセリド）がある。このトリグリセリドは、鏡像体を区別しなければ、エステル結合の位置の違いにより〔ア〕種類の異性体が存在する。このトリグリセリドを用いて、以下の反応を行った。なお、各反応は完全に進行するものとする。トリグリセリドをオゾン分解し、それらの生成物の中から沸点が 25℃以下の化合物 C を集めてカルボン酸へと酸化し、化合物 D を得た。化合物 D は銀鏡反応を示したことから、化合物 D は、〔イ〕である。一方、オゾン分解により得られた生成物のうち、化合物 C 以外のものを用いて、エステル結合部分を加水分解した。その結果、グリセリン 1.84 g とその他の生成物が 4 種類得られた。それら 4 種類の生成物を完全にアルコールへと還元したところ、1-ヘキサノールが〔ウ〕g、〔エ〕が 6.40 g および 1,3-プロパンジオールが 4.56 g 得られた。したがって、化合物 B の構造式は、〔オ〕である。

化合物 A の幾何異性体は 3 種類ある。1 分子中に、これら 3 種類の幾何異性体由来のエステル結合を 2 か所と、化合物 B 由来のエステル結合を 1 か所含むトリグリセリドを合成した。このトリグリセリドには、鏡像体を区別しなければ〔カ〕種類の異性体が存在する。



- (2) あるタンパク質を加水分解して、分子量 399 のトリペプチドである化合物 E を得た。化合物 E は、アミノ酸 F、アミノ酸 G およびアミノ酸 H から構成されている。化合物 E を水酸化ナトリウム水溶液に溶解させたのち、〔キ〕を添加すると錯体を形成して赤紫色を呈した。また、化合物 E を分子内で脱水反応させたところ、生成物としてアミノ酸 F に由来する五員環の酸無水物が得られた。化合物 E の水溶液に酸素を通じると、化合物 E の N 末端側（アミノ基側）にあるアミノ酸 G 由来の部分が〔ク〕結合により分子間で共有結合を形成した。また、化合物 E の水溶液に臭素水を加えて反応させ、得られた生成物を加水分解したところ、アミノ酸 H 由来の化合物 I は、ヒドロキシ基のオルト位が 2 か所臭素化されていた。したがって、この化合物 I の構造式は、〔ケ〕である。これらの結果から、化合物 E の構造式は、〔コ〕であることがわかった。

タンパク質の構造には、アミノ酸の配列である一次構造に加えて、ペプチド結合部分に由来する分子内の〔サ〕結合によって形成される α -〔シ〕や β -シートなどの二次構造がある。また立体的な三次構造は、アミノ酸 G の〔ク〕結合などによって形成される。さらに、アミノ酸 F やアミノ酸 H などの側鎖部分の間で形成される弱い結合により、各タンパク質特有の立体構造が保たれている。これらの高次構造を形成する結合は化学処理や熱により切断され、タンパク質の立体構造は失われる。これをタンパク質の〔ス〕という。