

化 学 (全2の1)

全問をとおして必要があれば、次の原子量を用いよ。H = 1.0, C = 12, N = 14, O = 16, Na = 23, Cl = 35.5

1 人体を構成している無機質のうち、カルシウム(Ca)、リン(P)、カリウム(K)、硫黄(S)、塩素(Cl)、ナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)の7種は主要ミネラル(マクロミネラル)と呼ばれる。カルシウムは、体内で最も多量に存在するミネラルであり、その大部分はヒドロキシアパタイトとして骨と歯に含まれている。生体内のリンは、リン酸塩⁽¹⁾あるいはリン酸エステル⁽¹⁾の形をとり、体液の緩衝系や、ヌクレオチドやリン脂質の構成成分として重要な役割を果たしている。ナトリウムは細胞外液の主な陽イオンであり、大部分は塩化物イオンと結合した NaCl ⁽²⁾として存在し、浸透圧の維持に重要である。カリウムは細胞内液の主な陽イオンである。マグネシウムはリン酸塩として骨や歯に存在するだけでなく、酵素の補因子として働く。硫黄は主に含硫アミノ酸⁽³⁾の構成成分として存在する。以下の問いに答えよ。

(1) K, Na, Ca, Mgのうちで次の条件に最も適切なものはどれか。

(ア) 冷水とは反応しないもの

(イ) イオン化エネルギーが最も小さいもの

(ウ) 橙赤色の炎色反応を示すもの

(2) 医療用のギプスは、カルシウムの硫酸塩である焼きセッコウを適量の水と練って放置して固めたものである。波線部の現象を示す化学反応式を書け。

(3) 下線部(1)において、リン酸は3価の酸であり、三段階に電離する。リン酸の三段階の電離をイオン反応式で書け。

(4) 下線部(2)において、 NaCl の結晶はナトリウムイオンと塩化物イオンがそれぞれ面心立方格子をつくっている。ナトリウムイオンと塩化物イオンのイオン半径をそれぞれ $1.16 \times 10^{-10} \text{ m}$ および $1.67 \times 10^{-10} \text{ m}$ とすると、塩化ナトリウム1 molの体積は何 m^3 か。アボガドロ定数 $= 6.0 \times 10^{23}$ とする。解答欄には答えのみを有効数字2桁で記すこと。

(5) 下線部(3)において、含硫アミノ酸のうち、ヒトの必須アミノ酸とされているのは何か。名称を答えよ。

(6) 硫黄は複数の酸化数をとることが知られている。硫黄の化合物の中で、硫黄の酸化数が最低のものと、最高のものをそれぞれ1つずつ挙げよ。答えは化学式で書くこと。

2 銀化合物の難溶性塩について次の問いに答えよ。ただし全て標準状態であり、計算結果は有効数字2桁で答えること。また、必要であれば次の値を用いること。臭化銀の溶解度積： $4.9 \times 10^{-13} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ 、ヨウ化銀の溶解度積： $8.3 \times 10^{-17} \text{ mol}^2/\text{L}^2$

(1) 次の操作を行ったときに試験管内で起こっている反応についてその化学反応式を答えよ。

(a) 硝酸銀水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えたところ、褐色の沈殿が生じた。

(b) 硝酸銀水溶液にクロム酸カリウム水溶液を加えたところ、暗赤色の沈殿を生じた。

(2) $1.5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ の硝酸銀水溶液が100 mL入っているビーカーに $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ の塩化ナトリウム水溶液を少しずつ加えていったところ、50 mLで沈殿が生じた。

(a) この沈殿生成についての化学反応式を答えよ。

(b) この沈殿の溶解度積を答えよ。

(3) 塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンが同濃度含まれているハロゲンの混合溶液に硝酸銀水溶液を滴下していった。このとき生じた沈殿を観察したところ、まず最初に沈殿Aが生じ、次に沈殿B、最後に沈殿Cが生じていく様子が見られた。

(a) 沈殿A~Cの化学式をそれぞれ答えよ。

(b) 混合溶液中の各ハロゲン化物イオンの濃度が $3.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ であるとき、混合溶液100 mLに $8.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ の硝酸銀水溶液を滴下していったときに沈殿Aのみが生じる体積の範囲を答えよ。ただし、硝酸銀水溶液を加えたときの体積の増加分は無視するものとする。

3 サリチル酸は芳香族化合物の一種であり、ベンゼンの水素原子がヒドロキシ基及びカルボキシル基で置換された化合物である。このためフェノールとカルボン酸の性質をあわせ持ち、その水溶液は酸性を示す。サリチル酸は医薬品の合成中間体として非常に重要な化合物である。サリチル酸に濃硫酸と(ア)を作用させるとアセチルサリチル酸が合成され、サリチル酸に濃硫酸と(イ)を作用させたときはサリチル酸メチルが合成される。

また、サリチル酸のように二つの基を持つ芳香族化合物には構造異性体が存在し、その化学的性質はそれぞれ異なる。

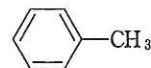
(1) 上の文の()に当てはまる語句を答えよ。

(2) サリチル酸の構造式を例にならって答えよ。

(3) 次の化合物を酸性の強い順に並べよ。

サリチル酸, サリチル酸メチル, アセチルサリチル酸

例 トルエン



(4) フェノールを穏やかな条件でニトロ化すると2種類のニトロフェノールA, Bが生じ、これらはお互いに構造異性体であった。この2種類のニトロフェノールの融点を測定したところ、Aは44℃、Bは113℃であった。それぞれの構造式からニトロフェノールAは分子内 [] を形成し、Bは分子間 [] を形成すると考えられ、融点の違いはその構造の違いに起因しているのではないかと推測された。

(a) ニトロフェノールA, Bの構造式を例にならって答えよ。

(b) 文中の2か所の [] には同一の語句が入る。その語句を答えよ。

(c) この反応で生じたニトロフェノールを元素分析にかけたとき、炭素、水素、酸素の元素分析値はそれぞれ何%になるか、有効数字3桁で答えよ。

4 タンパク質やペプチドは、酸を加えて加熱することで、アミノ酸に加水分解される。aとbの2種類のアミノ酸を含むトリペプチドXに6 mol/Lの塩酸を加えて加熱し、完全に加水分解した。純水を加えてこの溶液を6倍希釈し、(i)を詰めたガラス管に通した。溶出液のpHを2→7→13と順次変化させたところ、(ii)の溶出液中にbが、(iii)の溶出液中にaがそれぞれ溶出していた。aの等電点は9.7、bの等電点は5.7であった。また、トリペプチドXに濃硝酸を加えて加熱したところ、黄色に呈色した。以下の問いに答えよ。ただし、トリペプチドXは直鎖状で、ペプチド中での側鎖の特殊な化学修飾などはないものとする。また、aとbはともに以下の5種類のアミノ酸のうちのいずれかであり、括弧内の数字はそれぞれのアミノ酸の分子量を示している。

グリシン(75)、アラニン(89)、リシン(146)、グルタミン酸(147)、チロシン(181)

(1) 下線部の反応名を答えよ。また下線部の操作後、溶液にアンモニア水を加えて塩基性になると何色になるか。

(2) この実験ではイオン交換クロマトグラフィーによりaとbを分離している。文章中の操作で(i), (ii), (iii)に入る組合せとして最も適当なものは次のうちどれか。番号で答えよ。

1. (i) 陽イオン交換樹脂 (ii) pH = 2 (iii) pH = 7
2. (i) 陽イオン交換樹脂 (ii) pH = 7 (iii) pH = 13
3. (i) 陰イオン交換樹脂 (ii) pH = 2 (iii) pH = 7
4. (i) 陰イオン交換樹脂 (ii) pH = 7 (iii) pH = 13

(3) 上記5種のアミノ酸のうち、トリペプチドXに含まれるアミノ酸a, bとして最も適切なものをそれぞれ選べ。

(4) トリペプチドXに含まれる窒素1原子をアンモニア1分子に変換して、適当な方法で分析したところ、5.90gのトリペプチドXから0.85gのアンモニア分子が生じた。トリペプチドXの窒素含有率は何%か。有効数字2桁で答えよ。

(5) トリペプチドXの分子量はいくらか。整数で答えよ。