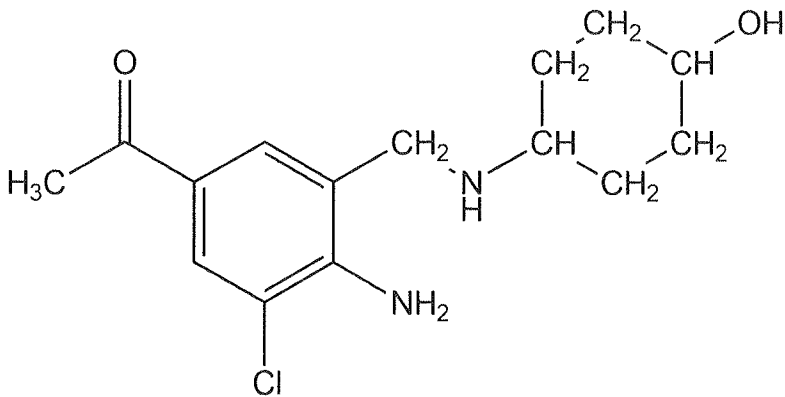


化 学

「解答上の注意」

各問の解答は、解答用紙の指定されたところに記入せよ。指定のない限り、気体定数 R は $8.3 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ とし、原子量には、 $\text{H} = 1.0$, $\text{C} = 12$, $\text{N} = 14$, $\text{O} = 16$, $\text{Cl} = 35$, $\text{Ca} = 40$ を用いよ。

構造式は、指定のない限り、下記の例にならって記せ。



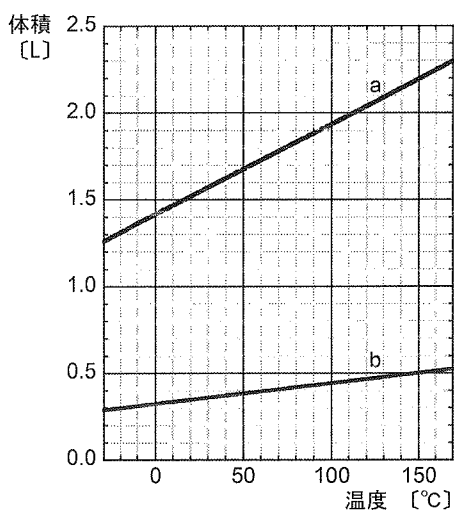
例

第1問

問1

- (1) 次の図は、ある物質 1.0 g が理想気体であるとして、1.0 気圧 (1.0×10^5 Pa) で占める体積 [L] を温度 [$^{\circ}\text{C}$] に対して表した図である。図中の線 a および b に対応する物質を以下のア～オから選び、その記号を記せ。

ア 水素 イ メタン ウ エタン エ 酸素 オ 塩素



- (2) 12 L の密閉容器に 0.10 mol のエチレンと 0.50 mol の酸素を封入し、この混合気体に点火して完全燃焼させた。燃焼前の 27°C における混合気体の全圧 p_1 [Pa] と、燃焼後の 27°C における混合気体の全圧 p_2 [Pa] を計算し、有効数字 2 桁で記せ。なお、気体はすべて理想気体とし、生成した水の体積および水への気体の溶解は無視できるものとする。 27°C における水の飽和蒸気圧は 4.0×10^3 Pa とする。
- (3) 4 つの物質を分子量の小さいものから順に並べた組を、以下のア～エに示す。常圧のもとで、この記載順に沸点が高くなるすべての組を選び、その記号を記せ。

- ア ペンタン, ヘキサン, ヘプタン, オクタン
- イ フッ素, 塩素, 臭素, ヨウ素
- ウ フッ化水素, 塩化水素, 臭化水素, ヨウ化水素
- エ メタン, アンモニア, 水, フッ化水素

問 2

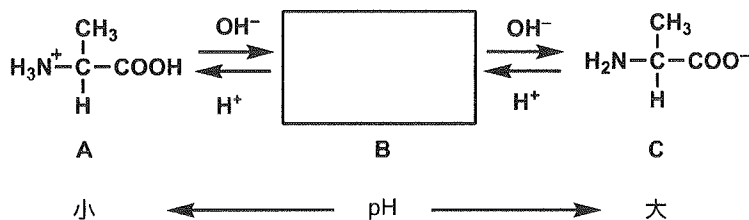
ある温度で液体の ${}^4\text{He}$ を加圧すると, 体心立方格子の固体 **A** に変化した後, さらに六方最密構造の固体 **B** へと変化した。ここで, 固体 **A** から固体 **B** への変化にともなう密度の変化を考える。

結晶中の原子を球と仮定し, 原子どうしが接するときの球の半径を原子半径 r [cm] とし, 球が空間に占める体積の割合を充填率 p [%] とする。体心立方格子の充填率は 68.0%, 六方最密構造の充填率は 74.0% である。1 個の原子の質量を m [g] とすると, 結晶の密度 d [g/cm³] は, 球の体積と充填率より (あ) と表される。実験では, ${}^4\text{He}$ の固体 **A** が固体 **B** へ変化するとき, 密度が 1.01 倍になることが観測された。この結果から, 固体 **A** から固体 **B** への変化において, 1 個の原子に接する他の原子の数 (配位数) が (い) から (う) へ変化するとともに, 充填率は (え) 倍, 原子半径は (お) 倍になったことがわかる。

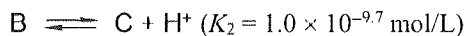
- (1) (あ) にあてはまる適切な式を r , p , m と円周率 π を用いて記せ。
- (2) (い), (う) にあてはまる適切な値を記せ。
- (3) (え), (お) にあてはまる適切な値を有効数字 3 桁で記せ。ただし, 3 乗根を求める必要がある場合は, 近似式 $(1+x)^3 \approx 1+3x$ を利用せよ。

第2問

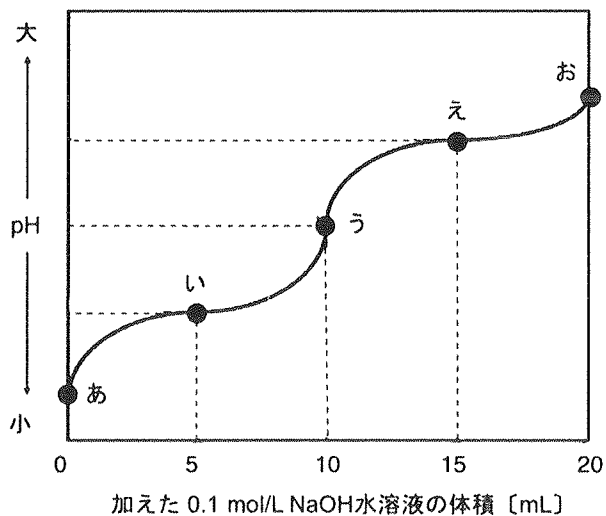
α -アミノ酸であるアラニンは水溶液中で下図のような状態にあり、それらの比率は pH に依存する。



アラニンは水溶液中で次のような平衡状態にあり、その電離定数 K を平衡式の右に示す。



0.1 mol/L のアラニン塩酸塩水溶液 10 mL を 0.1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ、下記のような曲線が得られた。



- 問 1** B の構造式を A もしくは C にならって記せ。
- 問 2** pH が 1 から 3 に変化すると、水溶液中の水素イオン濃度 $[H^+]$ と水酸化物イオン濃度 $[OH^-]$ はそれぞれ何倍に増えるか、記せ。
- 問 3** アラニン塩酸塩水溶液を水酸化ナトリウム水溶液で滴定すると、以下のア、イ、ウの状態になる点が存在する。それぞれの状態を図中の あ～お から選び、その pH を小数点第 1 位まで求め記せ。
- ア A と B のモル濃度が等しい
 - イ B と C のモル濃度が等しい
 - ウ A と C のモル濃度が等しい
- 問 4** アラニンの $-CH_3$ が $-CH_2-CH_2-COOH$ に置換された α -アミノ酸をグルタミン酸とよび、水溶液中で 4 つの電離状態をとることができる。グルタミン酸塩酸塩水溶液を水酸化ナトリウム水溶液で滴定した際のグルタミン酸 1 分子あたりの電荷の総和の変化を記せ。
- 問 5** グリシン (等電点 6.0)、グルタミン酸 (等電点 3.2)、およびリシン (等電点 9.7) を混合し、pH 9.7 の緩衝溶液を用いて電気泳動した際、陽極に移動する α -アミノ酸の名称を記せ。移動する α -アミノ酸が複数ある場合は該当するすべての α -アミノ酸の名称を、ない場合は「なし」と記すこと。
- 問 6** グリシン 1 分子とアラニン 1 分子が縮合したジペプチドには、光学異性体も含め何種類の異性体があるか、その数を記せ。

第3問

温泉のうち特に治療目的に利用されるものは「療養泉」とよばれ、溶存物質の種類により、「塩化物泉」、「硫黄泉」や「含鉄泉」などに分類される。

問1

塩化物泉中の塩化物イオンを定量する方法の一つに、試料中の塩化物イオンを pH 6.5～10.5 でクロム酸カリウムを指示薬として標準硝酸銀溶液で滴定する「モール法」があげられる。モール法では、試料中の塩化物イオンが硝酸銀と全て反応したことを、硝酸銀とクロム酸カリウムの反応で生じる赤褐色沈殿により判定する。

(1) 下線の反応について、化学反応式を記せ。

(2) 下線で発生する赤褐色沈殿物の化学物質名を記せ。

問2

硫化水素を含む硫黄泉が地上に沸き出した時は、無色透明なものが多い。しかし、温泉が空気と接触している部分では硫化水素が酸化され、それによって硫黄が生成し白濁する。固体として析出した硫黄は「硫黄華（いおうか）」とよばれ、いわゆる「湯の花」の主成分の一つである。

(1) 下線の反応について、化学反応式を記せ。

(2) 「湯の花」には炭酸カルシウムを主成分とする「石灰華（せっかいか）」も知られる。炭酸カルシウムの 27 °C における飽和水溶液の浸透圧 [Pa] を有効数字 2 桁で求め記せ。ただし、27 °C における炭酸カルシウムの溶解度積を $3.6 \times 10^{-9} \text{ (mol/L)}^2$ とし、水溶液中で炭酸カルシウムは全て電離しているとする。

問 3

含鉄泉も地上に沸き出した時は無色透明のものが多いが、空気に触れることで鉄分が酸化し、茶褐色や赤色の濁った湯になる。

(1) 白濁した硫黄泉や、濁った含鉄泉にレーザー光線を照射すると、光の通路が輝いて見える。この現象名を記せ。さらに、この現象の見られる溶液を一般に何とよぶかを記せ。

(2) 上述の現象が見られるのはなぜか。その理由を20～40字で記せ。ただし、句読点も字数に含める。

問 4

アルミニウムを含有する温泉は、鉄を含むことが多く、かつては含明礬・緑礬泉(がんみょうばん・りょくばんせん)とよばれた。「礬(ばん)」はアルミニウムの和名であるが、緑礬は $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ である。

(1) ミョウバン $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ の水溶液に少量の水酸化ナトリウム水溶液を加えると白い凝乳状の沈殿を生じる。さらに、水酸化ナトリウム水溶液を過剰に加えるとこの沈殿は溶ける。下線の反応について、化学反応式を記せ。

(2) 緑礬は、赤い染料や顔料、建造物の外壁塗装材料に用いられる「ベンガラ」の原料として知られる。岡山県吹屋地区は、ベンガラの量産化に成功した地域で、「国産ベンガラの発祥の地」ともいわれる。ベンガラについて、その組成式を記せ。

第4問

穴を空けたアルミ箔で包んだ炭化カルシウムを水中に入れ、発生した気体を水上置換法によって収集し、気体 **A** を得た。気体 **A** を赤熱した鉄に接触させるとベンゼンが生成した。ベンゼンに濃硝酸と濃硫酸の混酸を作用させると2つの置換基を有する *m*-置換体 **B** が得られた。ニッケルを触媒として常圧下で化合物 **B** に十分な量の水素を作用させると、化合物 **C** が生じた。低温で化合物 **C** に塩酸と亜硝酸ナトリウム水溶液を加え、高温にすることにより化合物 **D** と気体 **E** と塩化水素が生じた。

次に白金を触媒として化合物 **B** に高圧下で水素を作用させると、分子式が $C_6H_{14}N_2$ である立体異性体の混合物 **F** が生成した。混合物 **F** に過剰量の無水酢酸を加えて加熱すると混合物 **G** が生じた。

問1 気体 **A** および気体 **E** の化合物名を記せ。

問2 化合物 **B**, **C**, **D** および混合物 **F**, **G** の構造式を記せ。なお、混合物については立体異性体を区別して記す必要はない。

問3 化合物 **B** から混合物 **F** を得た下線部の反応で、合計 1 モルの混合物 **F** を得るために消費した水素は何モルか。整数で記せ。

問4 混合物 **F** は3種類の立体異性体からなる。この3種類の立体異性体に関する記述**ア**~**オ**のうち、正しいものをすべて選び、記号で記せ。

ア すべて異なる融点を示す。

イ すべて異なる密度を示す。

ウ すべてアニリンより強いアルカリ性を示す。

エ 偏光に対してすべて異なる性質を示す。

オ 一对の鏡像異性体を含む。

第5問

天然高分子化合物として、デンプン、セルロース、タンパク質、天然ゴムなどが存在する。

デンプンとセルロースはともにグルコースが縮合重合して生成する多糖である。デンプンはヒトの体内で消化され、おもにエネルギー源となる。セルロースはヒトの消化酵素では加水分解されにくく、このような多糖は、(ア)とよばれる。デンプンは α -グルコースが脱水縮合して、らせん状の構造をとるため、(イ)デンプン反応において、その内部に(イ)分子が取り込まれて青～青紫色に発色する。

タンパク質は α -アミノ酸のアミノ基とカルボキシ基が(ウ)結合で結合した天然高分子化合物である。タンパク質は、その形状から繊維状タンパク質と球状タンパク質に分けられる。天然のタンパク質を構成する α -アミノ酸には(エ)元素を含むものが2種類あり、そのうちの1つは繊維状タンパク質の代表例である羊毛中のケラチンに多く含まれている。

天然ゴムはイソプレンが付加重合して得られるポリイソプレンであり、そのイソプレン単位にある二重結合は(オ)形であるため、ゴムには(カ)がある。それに(エ)を加えて加熱すると、(カ)の高いゴム製品が得られる。

イソプレンのメチル基を水素原子に置き換えた1,3-ブタジエンを付加重合させると合成ゴムであるブタジエンゴムが得られる。また、2種類の化合物を共重合させて作られる合成ゴムもあり、1,3-ブタジエンにアクリロニトリルを混合して共重合すると、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)が得られる。

- 問 1** ア～カ にあてはまる語句を記せ。
- 問 2** α -グルコースの構造式をその立体構造がわかるように記せ。
- 問 3** 下線部の α -アミノ酸の名称と構造式を記せ。なお、立体異性体を区別して記す必要はない。
- 問 4** イソプレン，1,3-ブタジエン，アクリロニトリルの構造式を記せ。
- 問 5** 1,3-ブタジエンとアクリロニトリルを 3 : 2 の物質質量比で用いて，分子量 8.04×10^4 の NBR を合成した。この NBR に含まれる二重結合の数を有効数字 2 桁で記せ。