

## 化学基礎・化学 (4 問)

### 注 意 事 項

- 1 計算に必要な場合には、次の原子量、定数および数値を用いよ。

H : 1.00      C : 12.0      N : 14.0      O : 16.0      Na : 23.0

S : 32.0      Cl : 35.5      Ar : 40.0      Br : 80.0

気体定数  $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$

- 2 計算問題を解答する場合には有効数字に注意し、必要ならば四捨五入すること。
- 3 字数制限のある設問については、句読点も含めた字数で答えること。

〔 I 〕 次の文章を読み、問 1～問 6 の答えを解答欄に記入せよ。

物質は基本的な粒子である原子から構成されている。原子は、中心にある正の電気を帯びた 1 個の原子核と、原子核のまわりをとりまく負の電気を帯びたいくつかの電子から構成されている。さらに、原子核は正の電気を帯びた  と電気を帯びていない  から構成されている。 の数と  の数をたした数を  という。原子の質量は、ある原子の質量を基準<sup>(a)</sup>にして相対質量で表されている。電子はいくつかの電子殻に分かれて存在しており、それらの電子殻は、原子核に近いものから順に、K 殻、L 殻、M 殻、N 殻…と呼ばれている。原子が他の原子と結合するとき、特に重要な役割を果たす最外殻電子を  <sup>(b)</sup> という。また、原子が電子を失ったり受け取ったりするとイオンになる。

問 1  ～  に当てはまる最も適切な語句をそれぞれ記せ。

問 2 下線部(a)について、基準にする原子を例にならって記せ。例： ${}^1_1\text{H}$

問 3 下線部(b)で記したそれぞれの電子殻に収容される電子の最大数をそれぞれ答えよ。

問 4 天然には相対質量が異なる二種類の安定な塩素原子が存在する。以下の(i)と(ii)の問いに答えよ。

(i) これら二種類の原子を互いに何と呼ぶか。

(ii) 二種類の原子のうち、一方の相対質量が 36.9、存在比が 24.2%であるとして、他方の原子の相対質量を有効数字 3 桁で求めよ。

問 5 フッ素原子は最外殻に電子 1 個を受け取り、1 価の陰イオンになる。フッ素原子とその陰イオンそれぞれの原子核の電荷および電子配置を、図にならって記せ。

問 6 ある典型元素の原子 X は、電子 2 個を失うと 2 価の陽イオン  $X^{2+}$  になる。X のリン酸塩は骨の中に多く存在する。また、X の炭酸塩は水に溶けにくい白色固体であり、天然には鍾乳石として存在する。以下の(i)~(vi)の問いに答えよ。

(i) X の元素記号を記せ。

(ii) X の原子核の電荷および電子配置を図にならって記せ。

(iii)  $X^{2+}$  の原子核の電荷および電子配置を図にならって記せ。

(iv)  $X^{2+}$  と同じ数の電子をもつ原子を、例にならって記せ。例： ${}_1\text{H}$

(v) X の炭酸塩は塩酸に溶解して気体を発生する。この反応を化学反応式で記せ。

(vi)  $X^{2+}$  を多く含む水にセッケンを溶解すると、水に溶解している  $X^{2+}$  の濃度はどうなるか。次の(あ)~(う)から正しいものを一つ選び、記号で答えよ。また、その理由を「 $X^{2+}$  が」で書き始めて、30 字以内で説明せよ。

(あ)増加する

(い)変化しない

(う)減少する

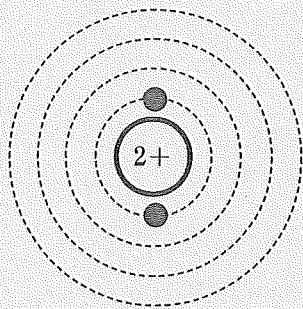


図 ヘリウム原子の原子核と電子配置

(中心の円と数字はそれぞれ原子核とその電荷を示し、同心円状の破線と黒丸はそれぞれ電子殻と電子を表すものとする。)



〔Ⅱ〕 次の問1～問3の答えを解答欄に記入せよ。

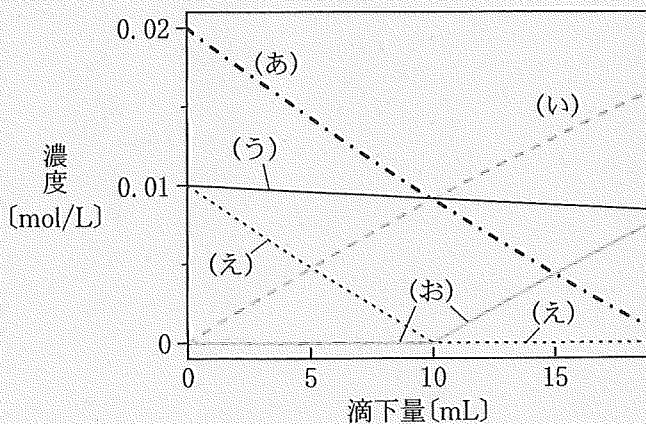
問1 次の文章(1)～(3)を読み、ア～ウに当てはまる最も適切な語句を、選択肢①～⑬のうちから一つ選び、それぞれ番号で答えよ。

- (1) アは空気より軽く不燃性の気体であり、飛行船の浮揚ガスとして用いられている。
- (2) 刺激臭のあるイは、メタノールの蒸気に、加熱した銅線を熱いうちに接触させると生成する。
- (3) 気体のエタノールの生成熱は、気体のジメチルエーテル(エタノールの異性体)の生成熱より大きい。したがって、気体のエタノールの燃焼熱は気体のジメチルエーテルの燃焼熱ウ。

選択肢

- ①アンモニア ②過酸化水素 ③キセノン ④酢酸 ⑤アセトアルデヒド  
 ⑥水素 ⑦二酸化炭素 ⑧ヘリウム ⑨ホルムアルデヒド ⑩メタン  
 ⑪より大きい ⑫より小さい ⑬と等しい

問2 0.01 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液100 mLに、0.1 mol/Lの塩酸を滴下した。このときの溶液中の $\text{Na}^+$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ の濃度変化を示す線を、図中の(あ)～(お)から選び、それぞれ記号で答えよ。



図

問 3 次の文章は、19 世紀末のレイリーとラムゼーによる報告の要約である。文章を読み、以下の(i)~(iv)の問いに答えよ。なお、気体はすべて理想気体とする。

著作権保護の観点から、公開していません。

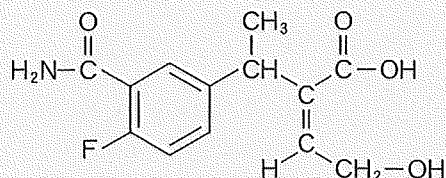
(Rayleigh と Ramsay, *Phil. Trans. Roy. Soc. A* 186, 187-241 (1895)を参考に作成)

- (i) 上の文章中に記されている「化学窒素」は純粋な窒素である。下線部(a)のガラス球中の気体の物質量[mol]を有効数字3桁で求めよ。
- (ii) 下線部(a)のガラス球の容積[L]を有効数字3桁で求めよ。測定は温度300.0 K、圧力  $1.00 \times 10^5$  Pa で行われたものとする。
- (iii) 「大気窒素」は純粋な窒素とアルゴンだけの混合物であったとして、「大気窒素」中のアルゴンのモル分率を有効数字2桁で求めよ。計算過程も示すこと。
- (iv) 下線部(b)の気体の精製方法をもとにして、下線部(c)について、「アルゴン」に混入していたと考えられる気体を、次の(あ)~(く)からすべて選び、記号で答えよ。

(あ) CH <sub>4</sub>	(い) CO	(う) CO <sub>2</sub>	(え) H <sub>2</sub>
(お) Kr	(か) Ne	(き) SO <sub>2</sub>	(く) H <sub>2</sub> S

- 〔Ⅲ〕 化合物 A は、炭素、水素、酸素からなる分子量 300 以下の芳香族化合物である。化合物 A ～ G に関する文章(1)～(8)を読み、問 1 ～問 8 の答えを解答欄に記入せよ。ただし、構造式は例にならって記せ。鏡像異性体(光学異性体)が存在する場合、それらを区別する必要はない。

構造式の例：



- (1) 乾燥した酸素を通気させながら 13.4 mg の化合物 A を完全燃焼させると、二酸化炭素 35.2 mg と水 5.40 mg が生じた。
- (2)  $1.00 \times 10^{-3}$  mol の化合物 A を完全に加水分解すると、化合物 B と C が生じた。
- (3) 化合物 B は  の希塩酸溶液を冷やしながら、亜硝酸ナトリウム水溶液を加えたのち、ゆっくりと加熱すると、窒素とともに生成する。また、工業的な合成法には、ベンゼンと  を反応させて得られるクメンを酸化したのち、硫酸を加えて分解し、化合物 B と  を得る方法がある。
- (4) (2)で得られたすべての化合物 B の水溶液に十分な量の臭素水を加えると、化合物 D の沈殿が 662 mg 生じた。<sup>(a)</sup>なお、反応は完全に進行したものとする。
- (5) アラニンのメチル基の水素原子の一つをカルボキシ基に置き換えたものを、アス<sup>(b)</sup>パラギン酸という。また、アスパラギン酸のアミノ基をヒドロキシ基に置き換えたものを、リンゴ酸という。
- (6) 1分子のリンゴ酸から1分子の水が失われると、互いに幾何異性体(シス-トランス異性体)の関係にある化合物 C と E が得られる。化合物 C を 160 °C に加熱すると、1分子の水が失われ化合物 F になるが、化合物 E を 160 °C に加熱しても反応は起こらない。
- (7) 化合物 F に化合物 B を加えて加熱すると、エステル結合をもつ化合物 G (分子式  $C_{10}H_8O_4$ ) になる。
- (8) 化合物 G に炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると、二酸化炭素が発生するが、化合物 A に炭酸水素ナトリウム水溶液を加えても、二酸化炭素は発生しない。



問 1 化合物 A の分子式を記せ。

問 2 化合物 B と化合物 F の名称をそれぞれ答えよ。

問 3 

ア
---

 ~ 

ウ
---

 に当てはまる最も適切な化合物名をそれぞれ答えよ。

問 4 下線部(a)で起こる反応の化学反応式を記せ。有機化合物は構造式で記せ。

問 5 下線部(b)について、アスパラギン酸の構造式を記せ。

問 6 化合物 C と化合物 E の構造式をそれぞれ記せ。

問 7 化合物 G に関する正しい記述を、次の①～⑥のうちからすべて選び、番号で答えよ。

- ① 幾何異性体(シス-トランス異性体)をもつ。
- ② 不斉炭素原子がある。
- ③ 臭素が付加する。
- ④ 水酸化ナトリウムと反応して、塩が生成する。
- ⑤ フェーリング液を加えて加熱すると、赤色沈殿が生じる。
- ⑥ ニンヒドリン水溶液を加えて加熱すると、赤紫色に呈色する。

問 8 化合物 A の構造式を記せ。

[IV] 次の文章を読み、問1～問5の答えを解答欄に記入せよ。鏡像異性体(光学異性体)が存在する場合、それらを区別する必要はない。なお、RおよびR<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>は側鎖を表す。

$\alpha$ -アミノ酸は図1に示す構造式で表される。Rが水素原子である $\alpha$ -アミノ酸の名称は  である。タンパク質は、多数の $\alpha$ -アミノ酸がカルボキシ基とアミノ基の部分で縮合し、ペプチド結合を形成したものである(部分構造：図2)。タンパク質のポリペプチド鎖が  結合を形成し、ジグザグ構造をとるものがある。この二次構造を  という。加水分解すると $\alpha$ -アミノ酸のみを生じるタンパク質を  といい、加水分解すると $\alpha$ -アミノ酸のほかに、糖類、核酸、リン酸などを生じるタンパク質を  という。生体内で起こるいろいろな化学反応に対して触媒としてはたらくタンパク質を酵素といい、酵素が作用する物質を基質という。たとえば、酵素の一つであるインベルターゼは  を加水分解し、マルトースを加水分解しない。酵素は反応の  を下げて反応を起こしやすくする。

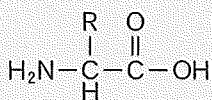


図1

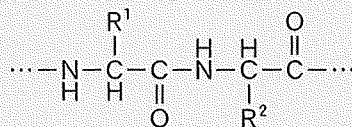


図2



4個の $\alpha$ -アミノ酸が図3のように結合したペプチドAの構造を決定する実験(1)~(5)を行った。

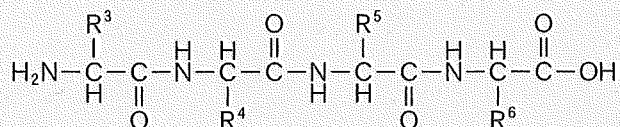
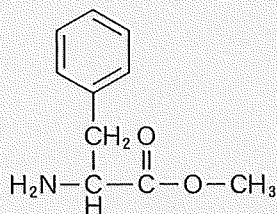


図3

- (1) ペプチドAを完全に加水分解したところ、異なる四種類の $\alpha$ -アミノ酸を得た。このうち二種類は表に示すものであった。

表		
$\alpha$ -アミノ酸	分子量	-R
ア	75	-H
リシン	146	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$

- (2) ペプチドAのすべてのカルボキシ基をメチルエステル( $-\text{COOCH}_3$ )に変換したのち、酵素を用いてペプチド結合のみを加水分解したところ、メチルエステルBとメチルエステルCを得た。メチルエステルBは図4に示す構造であった。一方、メチルエステルCの分子式は $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4$ であり、その側鎖は直鎖状であった。



メチルエステルB

図4

(3) 塩基性アミノ酸のカルボキシ基側のペプチド結合を選択的に加水分解する酵素を用いて、ペプチド A からペプチド D とペプチド E を得た。

(4) 図 5 に示す以下の [操作 1] ~ [操作 4] を順次行った。

[操作 1] : ペプチド D を完全に加水分解したのち、pH を 2.5 に調整した水溶液を、スルホ基をもつイオン交換樹脂を詰めた円筒容器に流した。

[操作 2] : [操作 1] ののち、円筒容器に pH 4.0 の緩衝液を流し、溶出液をビーカー L に集めた。

[操作 3] : [操作 2] ののち、円筒容器に pH 7.0 の緩衝液を流し、溶出液をビーカー M に集めた。

[操作 4] : [操作 3] ののち、円筒容器に pH 11.0 の緩衝液を流し、溶出液をビーカー N に集めた。

三つのビーカーのうち、ビーカー L に  $\alpha$ -アミノ酸 F、ビーカー N に  $\alpha$ -アミノ酸 G がそれぞれ含まれていることがわかった。

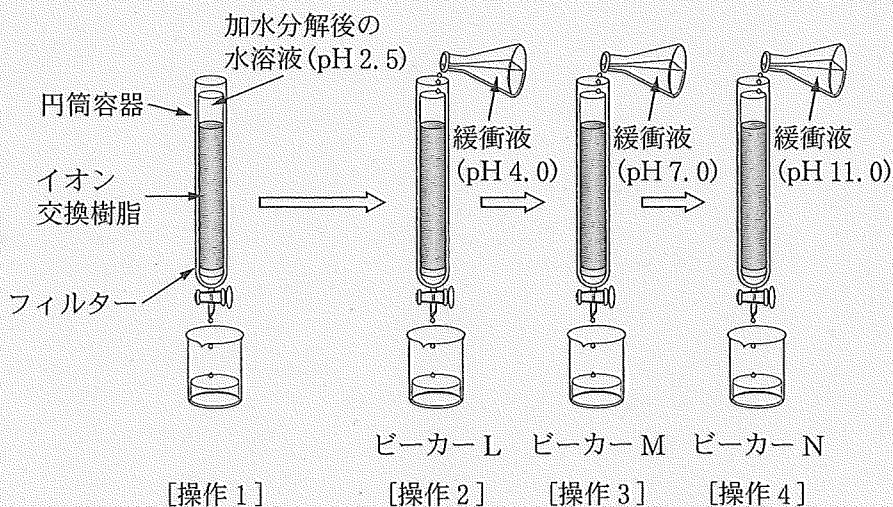


図 5

(5) ペプチド A を完全にペプチド D とペプチド E に変換し、ペプチド D を取り出した。そのペプチド D に含まれる窒素をすべてアンモニアに変え、発生したアンモニアを 0.100 mol/L の硫酸 25.0 mL に吸収させた。この操作後の硫酸を中和するためには、0.100 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 23.0 mL を要した。

問 1  ~  に当てはまる最も適切な語句をそれぞれ記せ。

問 2  以外の二次構造の名称を記せ。

問 3 メチルエステル C とペプチド E の構造式を図 4 にならってそれぞれ記せ。

問 4 実験(4)のピーカー N に含まれる  $\alpha$ -アミノ酸 G の構造式を図 1 にならって記せ。必要に応じて正・負の電荷を記せ。

問 5 実験(5)について、以下の(i)と(ii)の問いに答えよ。答えの数値は有効数字 3 桁で求めよ。なお、ペプチド A の分子量は 479 である。

(i) 発生したアンモニアの物質量 [mol] を求めよ。

(ii) この実験で用いたペプチド A の質量 [mg] を求めよ。



このページは白紙です。