

化 学

答えは、すべて解答用紙に記入せよ。複数の解答が必要な場合には解答の順序は問わない。数値を解答する場合の有効数字の桁数は、特に指示がなければ、問題文にある条件をよく読んで適切な桁数で解答すること。構造式は、問題に現れる構造式にならって記せ。必要ならば、次の数値を用いよ。

原子量：C：12.0，H：1.00，O：16.0，Na：23.0，Al：27.0，S：32.0，Cl：35.5，K：39.0，

気体定数： $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

1. 次の文Ⅰ～Ⅲを読み、下記の問い(問1～問4)に答えよ。

Ⅰ. 気体の状態方程式を厳密に適用できるのは理想気体についてのみである。実際に存在する気体(実在気体)には、状態方程式からのずれが観察される。 pV_m/RT の値を z とすると、理想気体の場合は、 z の値は常に1となる(V_m は気体のモル体積である)。これに対して、実在気体では z の値は1からずれる。このずれの様子を表したのが、図1と図2である。図1では、気体の圧力 p を一定($1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$)とし、温度 T を変化させた場合の z の値の変化を3種の気体について示している。図2は温度 T を273 Kで一定とし、圧力 p を変化させた場合の z の値の変化を示している。

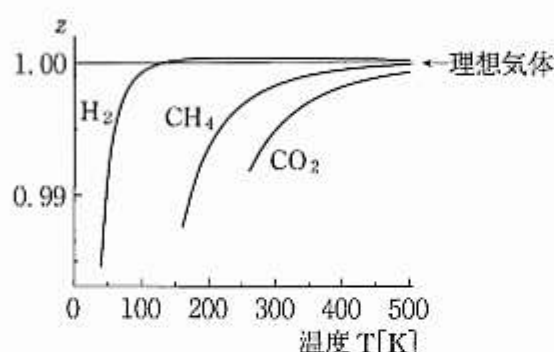


図1 圧力一定($p = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$)で温度 T が変化した場合の z の値

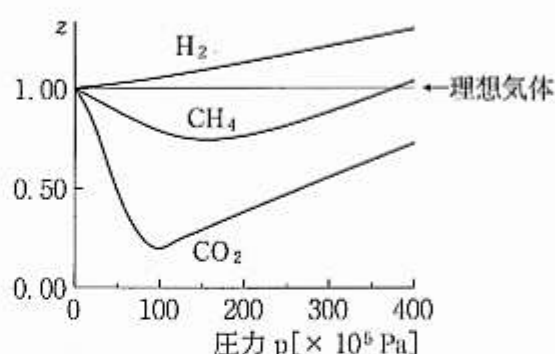


図2 温度一定($T = 273 \text{ K}$)で圧力 p が変化した場合の z の値

図1に示すように、いずれの実在気体においても、高温側では理想気体の $z = 1$ に近い値を示すが、低温ではずれが大きくなる。このずれの理由は、低温では気体分子の熱運動エネルギーが小さくなり、気体分子間の ア の影響が大きくなるためである。 ア には、一般に イ と水素結合などが含まれる。図2において、 H_2 では圧力の増加につれて z が単調に増加するのに対し、 CH_4 の場合は圧力が $0 \sim 150 \times 10^5 \text{ Pa}$ 付近まで z の値が減少しているのは、 CH_4 分子が H_2 に比べて ウ が大きいために イ が大きくなるからである。また、図2では、いずれの気体も $200 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以上で、圧力の増加につれて z が増えるのは、気体分子の エ が無視できないことが理由である。 $\text{H}_2 \cdot \text{CH}_4 \cdot \text{CO}_2$ の中で、 CO_2 が最も理想気体からのずれが大きい理由は、この分子が全体としては無極性であるが、極性の高い オ 基($\text{C}=\text{O}$ 結合)を含むからである。

II. 医療において用いられる消毒用エタノールは純粋なエタノールではなく、水との混合溶液であり、15℃において、76.9～81.4 vol %のエタノールを含むと日本薬局方に定められている。vol %とは体積パーセント濃度で、溶媒中に加えた液体溶質の体積が溶液体積に占める百分率である。エタノールと水の混合溶液では、エタノール 100 mL と水 100 mL を混合した時の溶液の体積は 200 mL より約 4 % 小さくなることが知られている。

15℃において、エタノールと水を混合して、2種類の溶液 A と溶液 B を以下の手順で調製する。溶液 B は消毒用エタノールとするために調製した。15℃での密度は、純エタノールが 0.794 g/cm^3 、純水が 0.999 g/cm^3 である。溶解熱が発生したり、物質が揮発したりしないものとする。

溶液 A：エタノール 9.20 g を量り取り、水 200 g に溶解させる。

溶液 B：エタノール 50.0 mL を量り取り、水を加えて 54.8 g の溶液とする。

III. 塩化ナトリウム 3.51 g を水 100 g に溶解した溶液を調製し、冷却したところ、 -2.22°C から水が凝固し始めた。さらに冷却を進めると、純粋な氷と溶液が共存する状態が見られた。

問 1 空欄

ア

 ～

オ

 に入る適切な語句を答えよ。

問 2 溶液 A の濃度のうち、文 II に示された値から求められるすべての濃度の値を、単位付きで答えよ。ただし、求められない濃度には解答欄に「×」をつけよ。

(a) 質量パーセント濃度、(b) モル濃度、(c) 質量モル濃度

問 3 (i) 溶液 B の濃度のうち、与えられた条件の値のみからでは求められない濃度はどれか。

下の(a)～(d)から当てはまる濃度の記号をすべて答えよ。

(a) 質量パーセント濃度、(b) モル濃度、(c) 質量モル濃度、(d) 体積パーセント濃度

(ii) 上の(i)で答えた濃度を求めるために、追加して行わなければならない実験操作を、その実験操作によって求められる物性値を含めて 60 字以内で答えよ。実験操作には、使用する具体的な器具・装置名と測定すべき量を含めること。ただし、求めた物性値を用いて溶液濃度を計算するための計算方法を記述する必要は無い。もし、(i)で答えた濃度が複数の場合には、それらすべてが共通して求められるように実験操作・物性値を記述せよ。

問 4 III の溶液を、 -2.74°C まで冷却した時には、まだ、純粋な氷と溶液が共存する状態であるが、この温度に達するまでに凝固した氷は何 g か。

2. 次の文を読み、下記の問い(問1～問9)に答えよ。

制酸薬は、胃腸薬の一種で、胃の粘膜を保護し、胸やけなどの症状を緩和する作用がある。代表的な例として、水酸化アルミニウムや、ハイドロタルサイトがあり、いずれも塩基性の化合物である。水酸化アルミニウムは、水には溶けないが、①酸の水溶液、および、強塩基の水溶液には、ともに溶ける。このような酸とも塩基とも反応する化合物を ア 水酸化物という。ハイドロタルサイトは、天然に産出する炭酸塩の鉱物で、層状の構造をもち、層間に陰イオンを取り込む性質を持つ。ハイドロタルサイトの例として、アルミニウムとマグネシウムを陽イオンとして含む $\text{Mg}_n\text{Al}_{8-n}(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (n は、ある正の整数)が知られている。

②硫酸アルミニウムと硫酸カリウムの混合水溶液から結晶として得られる硫酸アルミニウムカリウムは イ と呼ばれ、染色、製革、食品添加物、医薬品などの様々な用途に用いられている。硫酸アルミニウムカリウム十二水和物は、加熱すると、構成成分の一部が失われ、別の物質に変化する。加熱して温度を 64.5°C に保つと、生成した化合物の質量は、元の化合物の質量に対して 65.8% に減少していた。さらに加熱すると、 120°C で 62.0% 、 200°C で 54.4% に減少した。さらに、強熱すると、③ 650°C 付近から気体 A を放出し始めて 950°C で熱分解が完了し、最終的には、質量が元の化合物に対して 29.1% まで減少することで、硫酸カリウムと酸化アルミニウムに変化していた。

問 1 空欄 ア ・ イ に適する語句を答えよ。

問 2 下線部①に関して、水酸化アルミニウムが、(1)塩酸水溶液、および、(2)水酸化ナトリウム水溶液と反応するときの化学反応式を記せ。

問 3 ハイドロタルサイトの組成式 $[\text{Mg}_n\text{Al}_{8-n}(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ に適する正の整数 n の値を記せ。

問 4 下線部②の操作によって、硫酸アルミニウムカリウム十二水和物が結晶として得られる。この反応の化学反応式を記せ。

問 5 硫酸アルミニウムカリウムのような、2 種以上の塩からなる化合物は何と呼ばれるかを答えよ。

問 6 硫酸アルミニウムカリウム十二水和物に関して、室温から 200°C までの加熱による質量の減少は結晶水と呼ばれる水分子を失うことに起因する。 64.5°C で生じる化合物の組成式を記せ。

問 7 下線部③の気体 A の物質名を記せ。

問 8 下線部③に相当する反応の化学反応式を記せ。

問 9 948 g の硫酸アルミニウムカリウム十二水和物を 950°C で完全に熱分解させたときに発生する気体の体積は、 $1.01 \times 10^5\text{ Pa}$ 、 950°C で何 L になるか。有効数字 2 桁で示せ。ただし、発生する気体は、理想気体であるとして扱い、さらなる反応が起こらないと仮定する。

3. 次の文を読み、下記の問い(問1～問6)に答えよ。

1900年、高峰譲吉と助手の上中啓三は動物の副腎から抽出したアドレナリン(構造式A)を精製、^①結晶化した。それ以前にも、副腎の抽出物には血圧上昇等の作用があることは知られていて、米国のエイベルは、副腎抽出物の完全な単離精製には至らなかったが、すでに、有効成分をエピネフリンと名付けて報告していた。現在では、アドレナリンとエピネフリンは同一の物質であることがわかっているが、今でも米国ではエピネフリンと呼ばれている。アドレナリンは、その構造式からわかるように、弱酸性の a 価の ア (ピロカテコールと呼ばれる)・弱塩基性の脂肪族アミン・中性の第 b 級 イ の3種類の官能基を含んでいる。エイベルは、エピネフリンの精製のために、安息香酸との ウ に誘導した。例えば、アドレナリンと無水酢酸の同様な反応では、上の3種類の官能基すべてに反応する可能性があるので、すべての反応速度が等しければ、合計、最大 c 種類の生成物が考えられる。しかし、アミンとの反応速度が最も大きいので、使用する無水酢酸の物質質量に注意すれば ア や イ との反応生成物である エ は、ほとんど生成せず、ウ の生成にとどまると考えられる。アドレナリンの精製から3年後には、アドレナリンの合成が、3,4-ジヒドロキシスチレン(構造式B)を出発物質として報告された。この合成では、まずBを臭素と反応させて生成物Cを得た後(反応式1)、Cを水と、さらにはメチルアミンとの2段階の置換反応により、化合物C・Dを経てアドレナリンを得ている(反応式2・3)。

アドレナリンは弱塩基性化合物であるので、塩酸と中和させてアドレナリン塩酸塩(A・HCl、式量：219.5)に変換することができる。アドレナリン塩酸塩2.2gを5.0mol/L水酸化ナトリウム水溶液10mLに溶解し、水を加えて100mLとした後、この全水溶液を2.0mol/L塩酸水溶液でpHを測定しながら滴定すると、図1のようにⅠ～Ⅳの4か所の中和点をもつ滴定曲線が得られた。ただし、^③pH12～6の範囲では沈殿が生成し、その水溶液のpHは不安定に上下したが、pH6以下では再び透明な水溶液となり、そのpHも安定して減少した。

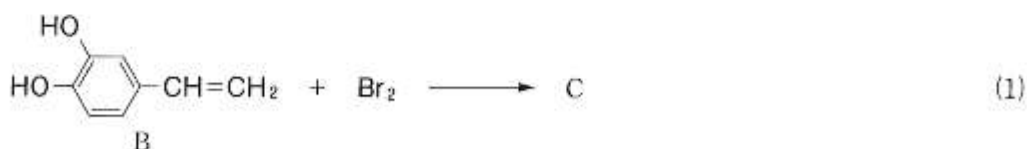
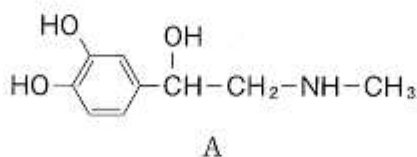
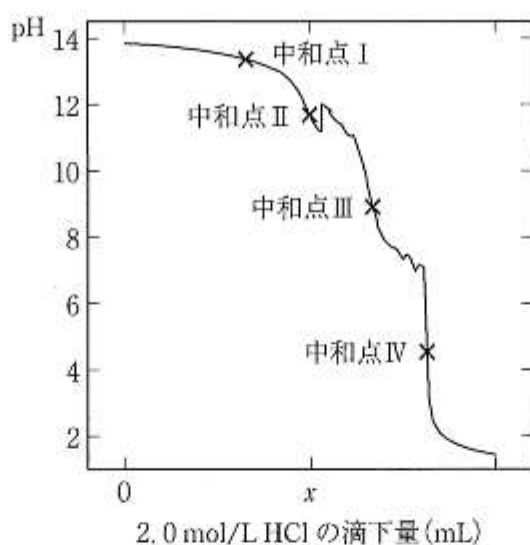


図1 アドレナリンの滴定曲線



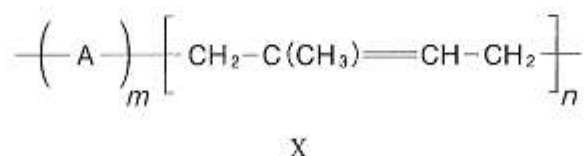
- 問 1 下線部①の精製過程では、高峰らは、副腎からの粗抽出物を真空中で加熱し、発生した蒸気を冷却することで純粋な結晶を得ている。この精製操作に利用された状態変化を何というか。
- 問 2 空欄 ～ に適する官能基の種類(その官能基を含む化合物群の一般名)、および空欄 ～ に適する数字を答えよ。
- 問 3 期待される下線部②の反応生成物の構造式を書け。
- 問 4 化合物 C の構造式を書け。
- 問 5 図 1 の中和点 II での水溶液中のアドレナリンの構造は、二つのイオン構造の化学平衡にあると考えられる。
- (1) 考えられる二つのイオン構造式を書いて平衡反応式を完成させよ。
 - (2) このときの、2.0 mol/L 塩酸の滴下量 x (mL) の値を答えよ。
- 問 6 下線部③の pH 12 ～ 6 の pH 範囲で沈殿が生成する理由を 40 字以内で説明せよ。

4. 次の文を読み、下記の問い(問1～問7)に答えよ。

天然ゴムは、バラゴムノキの樹皮を傷つけて得られる乳白色の液体である。ラテックスから製造される。天然ゴムラテックスは、やや粒子径の大きい高分子物質の疎水コロイド水溶液であるが、コロイド粒子表面に種々の疎水的な分子と、親水コロイドであるタンパク質が結合して ア コロイドになっている。生ゴムの製造は、ラテックスから水を蒸発させることで可能であるが、コロイド溶液に酢酸のような酸を加えると、コロイド粒子の凝析が起こりやすい。タンパク質を含むため、天然ゴムラテックスから製造されたゴム手袋にはアレルギー反応を起こす場合があり、製品からタンパク質を除く必要がある。多分子との水素結合が可能な物質を利用して、結合しているタンパク質を イ ② させて水溶化することで天然ゴムから除くことができる。

天然ゴムは、タンパク質やデンプンと同様に ウ 重合で生合成され则认为られているが、その分子構造は、イソプレン[CH₂=C(CH₃)-CH=CH₂]の付加重合生成物と同じである。天然ゴムでは、イソプレン1単位当たり、一つの炭素炭素二重結合をもち、ポリマー主鎖がシス形配置をもつため、弾力に富むといわれる。しかし、同種の原子や原子団の結合配置方向から定義される。シス形・トランス形という立体異性体の表現方法からいえば、炭素炭素二重結合に結合している同種の原子や原子団がない天然ゴムの分子構造では、幾何異性体の構造は存在するが、どちらがシス形かトランス形かは、正しくいえない。合成ゴムでは、1,3-ブタジエン(CH₂=CH-CH=CH₂)やイソプレンを、種々のモノマーと混合して共重合させると性質の異なる製品が得られる。例えば、ブチルゴムは、イソプテン[(CH₃)₂C=CH₂]とイソプレンの共重合化合物で、その組成比から、構造式は式Xのように書かれる。

天然ゴムの弾性を強めるために加硫すると、ポリマー分子鎖間に架橋構造が形成される。これにより加硫したゴム廃棄物を再資源化する際には注意が必要になり、加熱しても軟化するだけで融解しないので、完全なマテリアルリサイクルは不可能である。また、架橋しているのもので、原料に戻す完全なケミカルリサイクルを行うことも不可能で、廃自動車タイヤでは、最終的には、製鉄やセメント工業で、サーマルリサイクルが実施される。しかし、有毒ガスが発生するので注意しなければならない。⑤



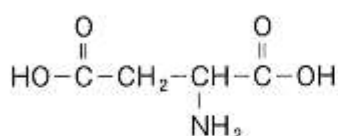
問 1 空欄 ア ～ ウ に適する語句を答えよ。

問 2 下線部①のような性質は、結合しているタンパク質に含まれるアミノ酸により生じる。

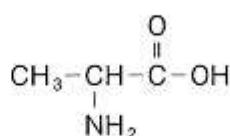
(1) 以下のアミノ酸 B～E のうち、下線部①のような性質の原因となると考えられるものはどれか、一つ選び記号で答えよ。

(2) 天然ゴムラテックスには、コロイド粒子を凝析させないように安定化させるため、下線部①の性質を打ち消す性質をもつ別のタンパク質も溶解している。このタンパク質の性質の原因となると考えられるアミノ酸を同様に B～E のうち一つ選び記号で答えよ。

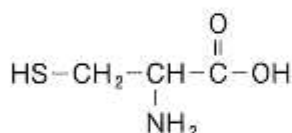
B アスパラギン酸



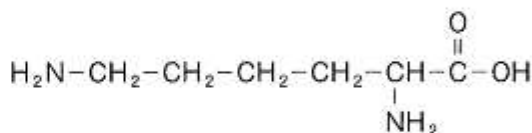
C アラニン



D システイン



E リシン



問 3 下線部②の処理に使うとき、最も多分子と水素結合できる溶質は、次の F～I のうちどれが適切か、一つ選び記号で答えよ。

F アセトン

G 酢酸ビニル

H 尿素

I エタノール

問 4 下記の不飽和化合物 J～O に、下線部③の定義を適用して、(a)ブタジエンゴムのように定義通りにシス形・トランス形の幾何異性体を区別できるもの、(b)天然ゴムのように幾何異性体は存在するが、シス形・トランス形どちらともいえないもの、(c)幾何異性体が存在しないもの、に分類し、J～O の記号で解答せよ。

J: $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$, K: $\text{CH}_3\text{CCl}=\text{CHBr}$, L: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_3$,

M: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCCl}=\text{CHOCH}_3$, N: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$, O: $\text{Br}_2\text{C}=\text{CCl}_2$

問 5 構造式 X の A の部分構造式を記せ。

問 6 下線部④で形成される架橋結合はタンパク質の構造とも関係している。タンパク質で同様な架橋結合を形成するアミノ酸は、問 2 のアミノ酸 B～E のうちどれか、記号で一つ答えよ。

問 7 下線部⑤のサーマルリサイクルについて、加硫していないブタジエンゴムを完全にサーマルリサイクルする場合の化学反応式を書け。ただし、末端基は無視せよ。