

化 学

[問 1] 次の文章を読み，設問 (1)～(8) に答えよ。ただし，原子量は $C = 12$ ， $O = 16$ ， $Si = 28$ ， $\sqrt{2} = 1.4$ ， $\sqrt{3} = 1.7$ ，アボガドロ定数 N_A は $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ とする。

ケイ素は地殻中に酸素に次いで多く存在する元素である。岩石中にはケイ素の酸化物 **A** やケイ酸塩が含まれており，これらは (a) ガラス，陶磁器，セメントなどの原料として用いられている。

(b) 乾燥剤 や吸着剤に用いられるシリカゲルも，**A** を原料として作ることができる。
 (c) **A** に炭酸ナトリウムを加えて加熱すると **B** が生じる。**B** に水を加えて加熱すると，粘性の大きな **ア** となる。**ア** に塩酸を加えると半透明でゲル状の **イ** が生じ，(d) **イ** を加熱して脱水するとシリカゲルが得られる。

一方，ケイ素の単体は自然界には存在しないため，(e) **A** を電気炉で融解し，炭素で還元して得ている。ケイ素の単体は，右図のように (f) ダイヤモンドと同様の単位格子からなる共有結合の結晶 である。ケイ素は半導体であり，集積回路や太陽電池等に用いられている。

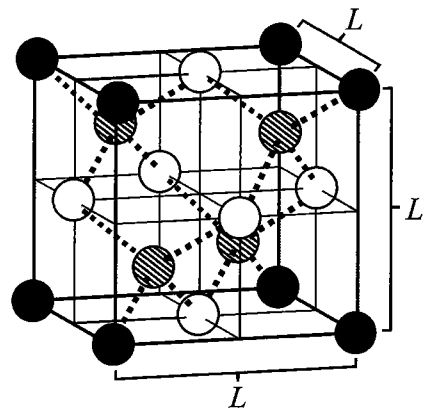


図 ケイ素の単位格子

設 問

- (1) ケイ素の電子配置を(例)にならって書け。
(例) 酸素： K^2L^6 ， カルシウム： $K^2L^8M^8N^2$
- (2) 下線部 (a) について，ガラス製品の表面に模様をつけるには，ガラスの主成分である A とハロゲン化水素の水溶液との反応が用いられている。この反応を化学反応式で書け。
- (3) 下線部 (b) について，シリカゲルが乾燥剤として用いられる理由を簡潔に書け。
- (4) 下線部 (c) の反応を化学反応式で書け。
- (5)

ア

，

イ

 にあてはまる物質の名称を書け。
- (6) 下線部 (d) のように，ゲルから水分を除いたものを一般的に何というか。
- (7) 下線部 (e) について (i)，(ii) に答えよ。
- (i) この反応を化学反応式で書け。
- (ii) A を 96 % の割合で含むケイ砂 125 g を原料として用いた場合，得られるケイ素の単体の質量は何 g か。答えは有効数字 2 桁で書け。
- (8) 下線部 (f) について，(i)～(iii) に答えよ。ただし，図の単位格子は 1 辺の長さが L の立方体であり，破線をつないだ原子は互いに接しているものとする。なお，模様の違う 3 種類の球は全てケイ素原子を表しており，それらに違いはない。
- (i) 図の単位格子の内部に含まれるケイ素原子は何個か。
- (ii) 図の破線で表したケイ素原子の中心間の距離は 2.3×10^{-10} m である。単位格子の 1 辺の長さ L は何 m か。答えは有効数字 2 桁で書き，計算の過程も記すこと。
- (iii) ケイ素の密度は何 g/cm^3 か。答えは有効数字 2 桁で書き，計算の過程も記すこと。

[問2] 次の文章を読み、設問 (1)～(6) に答えよ。ただし、燃焼熱や生成熱はいずれも $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ での値である。また、気体はすべて理想気体としてふるまい、気体定数 R は $8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$ とする。なお、燃焼によって生じた水の体積と蒸気圧は無視でき、メタン、酸素、二酸化炭素は水に溶解しないものとする。

1 mol の物質が完全燃焼するときに発生する熱を燃焼熱という。例えば、メタンの燃焼熱は 891 kJ/mol である。これは、(a) 1 mol のメタン(気)が完全に燃焼して、水(液)と二酸化炭素(気)が生じる際に、891 kJの熱が発生することを意味している。

1 mol の物質がその成分元素の単体から生成するときに発生または吸収する熱を生成熱という。(b) 水素(気)から水(液)が生成するときには 286 kJ/mol の熱が発生し、(c) 炭素(黒鉛)から二酸化炭素(気)が生成するときには 394 kJ/mol の熱が発生する。
(d) メタン(気)の生成熱は、メタン(気)の燃焼熱の値と、水(液)と二酸化炭素(気)の生成熱の値から求めることができる。

容積を変化させることができる容器に、240 mL の酸素とともにメタンを入れた。この混合気体の体積は $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ で $x \text{ mL}$ であったが、混合気体を燃焼させると $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ で $y \text{ mL}$ になった。(e) 240 mL の酸素と様々な体積のメタンを燃焼させて x と y を測定し、その一部をグラフに書くと右図のようになった。このとき、容器に入れたメタンの量に関わらず反応は完全に進行し、常に液体の水と二酸化炭素のみが生成した。

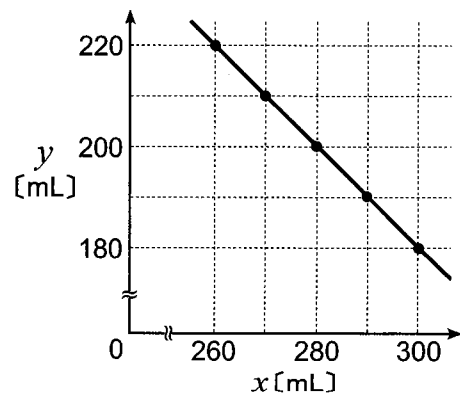


図 混合気体の燃焼前と燃焼後の体積

設 問

- (1) 下線部 (a) ~ (c) を熱化学方程式でそれぞれ表せ。
- (2) 下線部 (d) の値は何 kJ/mol か。
- (3) 下線部 (e) について、燃焼で発生する熱を最も多くするためには、容器に入れるメタンは少なくとも何 mL 必要か。
- (4) (3) の場合に何 kJ の熱が発生するか。答えは有効数字 2 桁で書き、計算の過程も記すこと。
- (5) 容器に入れたメタンの体積が 0 mL から 300 mL の場合について、 x と y の関係を解答欄のグラフに書け。
- (6) 燃焼後の体積 y mL が燃焼前の体積 x mL の $\frac{1}{2}$ になるのは、メタンを何 mL 入れた場合か。すべての場合を答えよ。

[問3] 次の文章を読み、設問 (1)～(6) に答えよ。ただし、原子量は $H = 1.0$, $C = 12$, $N = 14$, $O = 16$, $S = 32$ とする。なお、実験によって不斉炭素原子の立体配置は影響を受けないものとする。

分子内にアミノ基とカルボキシ基をもつ化合物をアミノ酸という。このうち、アミノ基とカルボキシ基が同じ炭素原子に結合したものを特に α -アミノ酸といい、右図に示す示性式で表される。図の R は水素原子あるいは基を表し、アミノ酸は R の種類によって分類されている。

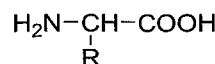
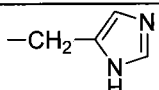



図 α -アミノ酸

グルタチオンは肝疾患、薬物中毒、角膜損傷等に使用される医薬品であり、表に示す 8 種類の α -アミノ酸のうち、3 種類からなる鎖状のトリペプチドである。グルタチオンを用いて、実験 1～実験 4 を行った。

表 α -アミノ酸の種類と略称

R	名称	略称	R	名称	略称
-H	グリシン	Gly		ヒスチジン	His
$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	トレオニン	Thr	$-\text{CH}_2-\text{COOH}$	アスパラギン酸	Asp
$-\text{CH}_2-\text{SH}$	システイン	Cys	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	グルタミン酸	Glu
$-\text{CH}_2-$ 	フェニルアラニン	Phe	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(=\text{NH})-\text{NH}_2$	アルギニン	Arg

実験 1 グルタチオンを部分的に加水分解したところ、 α -アミノ酸 **A**, **B**, **C** とジペプチド **D**, **E** が得られた。**D** は **B** と **C** からなり、1 つの不斉炭素原子を含んでいた。**E** は 2 つの不斉炭素原子と、2 つの窒素原子を含むことが分かった。

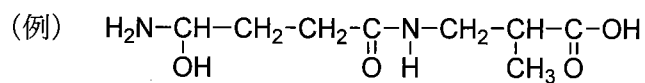
実験 2 **C**, **D**, **E** の水溶液にそれぞれ固体の水酸化ナトリウムを加えて加熱し、酢酸で中和後、酢酸鉛(II)水溶液を加えると、いずれの水溶液からも黒色沈殿が生成した。

実験 3 625 mg の **E** に含まれる窒素原子をすべてアンモニアに変換したところ、その量は標準状態に換算して 112 mL であった。

実験 4 **E** をエタノールに溶解し、少量の酸を加えて加熱するとエステルが生成した。このエステル化された **E** に、ある酵素を作用させてペプチド結合のみを切断したところ、エステル化された **A** とエステル化された **C** が得られた。また、エステル化は、いずれも不斉炭素原子に結合したカルボキシ基で進行していることが分かった。

設 問

- (1) 実験 2 で生成する黒色沈殿の名称と化学式を書け。
- (2) E の分子量を求めよ。計算の過程も記すこと。
- (3) A, B, C に当てはまるアミノ酸をそれぞれ略称で書け。
- (4) pH = 7 の緩衝液で湿らせたろ紙の中央付近に A の水溶液を垂らした後、電気泳動を行うとどうなるか。中性付近の pH で存在する A の構造を書き、それをもとに簡単に説明せよ。
- (5) グルタチオンの構造を例をもとに書け。



- (6) A, B, C 各 1 分子からなり, $\square-\text{A}-\square$ (—はペプチド結合を示す) の順に結合した鎖状のトリペプチドには何種類の異性体が存在するか。ただし, 立体異性体について考える必要はない。