

令和 5 年 度

理 科

問 題 冊 子

# 化 学

[注意] 原子量は、水素 1.0、炭素 12、酸素 16、カリウム 39、リン 31 として計算せよ。また、 $\log_e X = 2.30 \log_{10} X$  とし、必要であれば次の表の数値を用いよ。

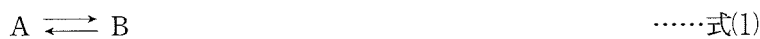
X	1.32	1.38	1.45	1.51	1.58	1.62	2.00	3.00	5.00
$\log_{10} X$	0.121	0.140	0.161	0.179	0.199	0.210	0.301	0.477	0.699

X	7.00	11.0	13.0	17.0	19.0	23.0	29.0	37.0	41.0
$\log_{10} X$	0.845	1.04	1.11	1.23	1.28	1.36	1.46	1.57	1.61

**第 1 問** 以下の問い(問 1 ~ 5)に答えよ。

問 1 次の文中の空欄(ア)~(カ)にあてはまる適切な式、数値、記号、語句を書け。  
 (エ)は有効数字 2 桁で求めよ。ただし、 $R = 8.31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$  とする。(オ)は、あてはまる適切な語句を文中の選択肢から選び記号で答えよ。

式(1)の可逆反応では、正反応(右向き)と逆反応(左向き)は同じ経路を通る。また、その熱化学方程式は、反応熱  $Q$  (J/mol) を用いて式(2)で表される。



式(1)の正反応の反応速度定数を  $k_1$ 、逆反応の反応速度定数を  $k_{-1}$  とし、いずれも一次反応であるとすると、式(1)の平衡定数  $K_{\text{eq}}$  は  $k_1$  と  $k_{-1}$  を用いて(ア)と表される。

一般に、反応速度定数  $k$  は、活性化エネルギー  $E_a$  (J/mol)、絶対温度  $T$  (K)、気体定数  $R$  (J/mol·K)、比例定数  $C_1$  を用いて、式(3)のように表される。

$$k = C_1 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \dots\dots\text{式(3)}$$

すると、 $k_{-1}$  は  $k_1$ 、 $Q$ 、 $R$ 、 $T$  を用いて(イ)と表されるので、 $K_{\text{eq}}$  は  $Q$ 、 $R$ 、 $T$  を用いて(ウ)と表される。したがって、式(1)の温度  $25^\circ\text{C}$  の平衡状態で、A の濃度が B の濃度の 2 倍となるとき、 $Q$  の値は(エ) J/mol である。このとき、平衡に達したのち温度を上げる

と A の濃度は B の濃度の ( オ )。このように、平衡定数と反応熱の間には深い関係があり、 $Q$  の値がゼロのとき  $K_{eq}$  の値は ( カ ) となる。このような  $Q$  の値がゼロの例として、鏡像異性体間の平衡状態があげられる。

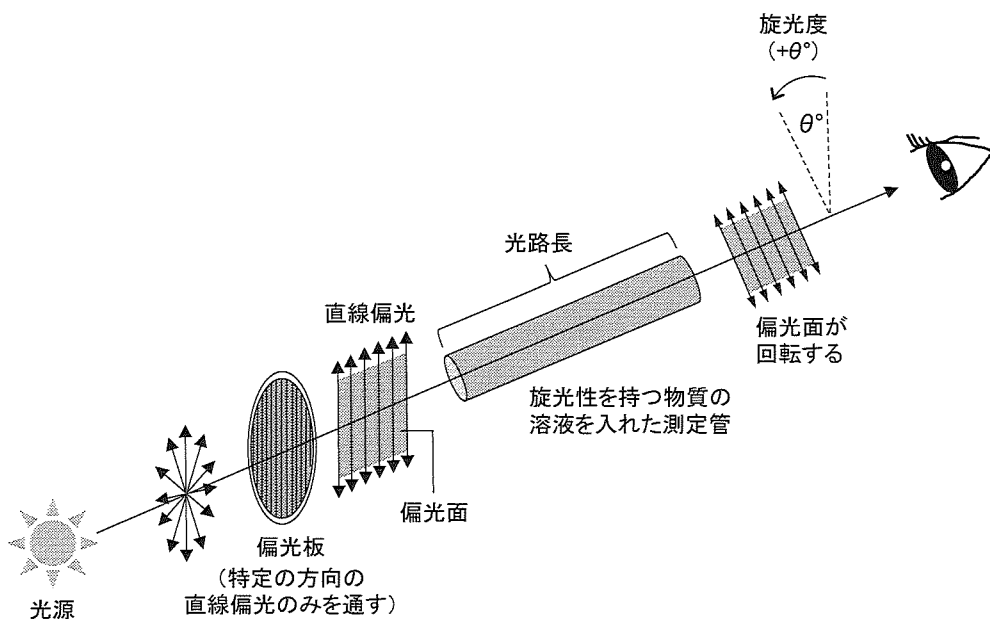
( オ ) の選択肢

- ① 2 倍よりも大きくなる
- ② 2 倍よりも小さくなる
- ③ 2 倍のままである

問 2 次の文中の空欄 ( キ ) にあてはまる数値を有効数字 2 桁で求めよ。( ク ) ~ ( サ ) は適切なグラフを①~⑫の中から選べ。

図に示すように、ある物質中を直線偏光が通過したときに、直線偏光の偏光面が回転する現象を「旋光」といい、この性質を示す物質は「旋光性を持つ」という。右に  $\theta^\circ$  回転することを「 $+\theta^\circ$  回転する」といい、左に  $\theta^\circ$  回転することを「 $-\theta^\circ$  回転する」という。旋光性を持つ物質の溶液が偏光面を回転させる角度を旋光度といい、旋光度はその物質の濃度と光路長に比例する。鏡像異性体どうしは互いに逆の旋光度を持ち、それらの等量混合物の旋光度は相殺されてゼロとなる。

タンパク質を構成するアミノ酸の一種である L-セリンの鏡像体は D-セリンである。L-セリンは旋光性を持ち、濃度  $1 \text{ mg/cm}^3$  の L-セリン溶液の光路長  $10 \text{ cm}$  での旋光度は  $+1.5^\circ$  になる。<sup>(a)</sup> 濃度  $1 \text{ mg/cm}^3$  の L-セリンと濃度  $2 \text{ mg/cm}^3$  の D-セリンの混合物溶液の光路長  $5 \text{ cm}$  での旋光度は ( キ )  $^\circ$  となる。<sup>(b)</sup> なお、旋光度は温度の影響も受けるため、ここでの測定はすべて同じ温度で行った。



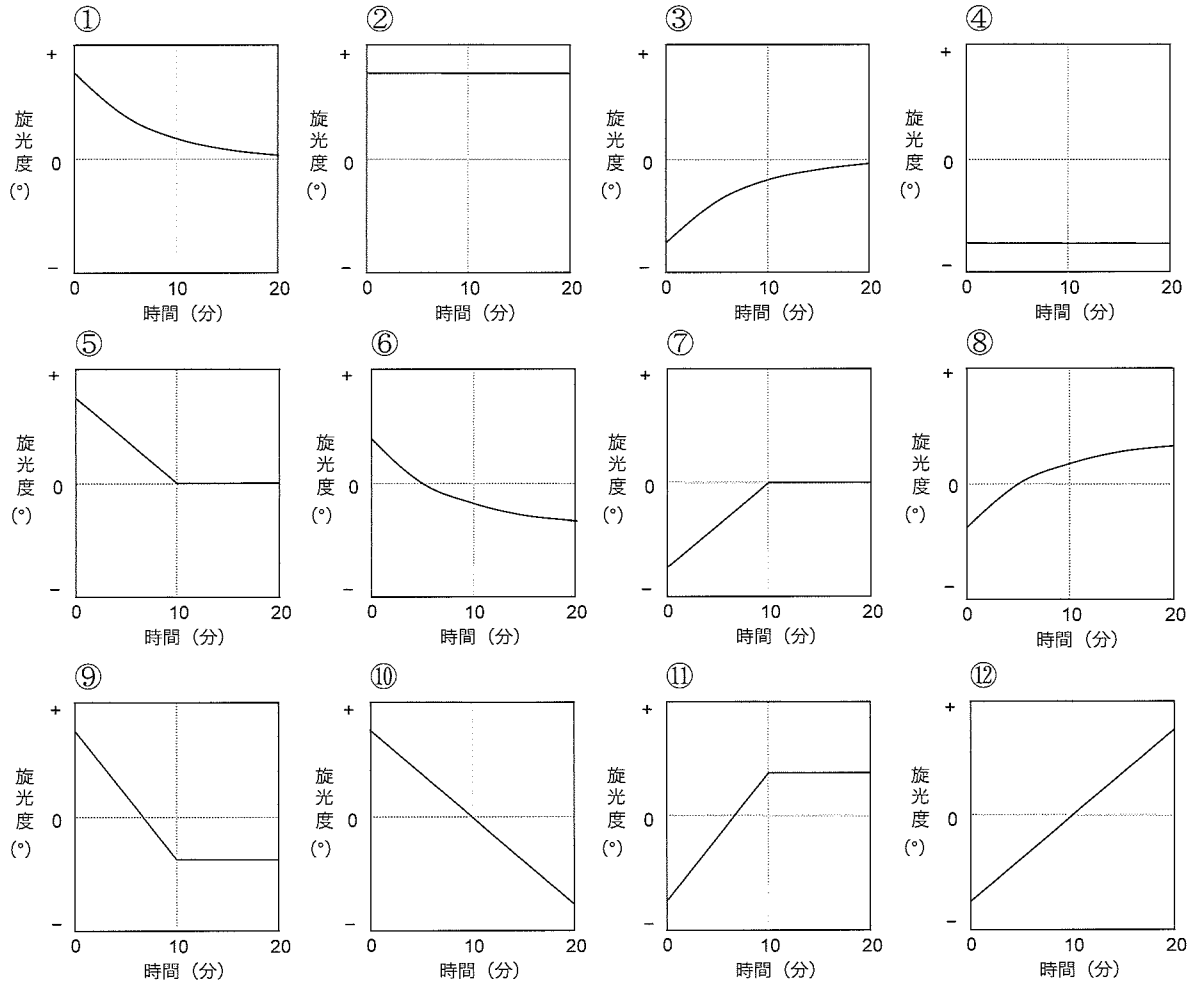
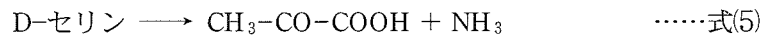
旋光性の図

下線部(a)または下線部(b)に示した溶液に、以下に示す酵素 X または酵素 Y を添加し、溶液の旋光度の経時変化を観察した。

- ・下線部(a)の溶液に酵素 X を添加すると、( ク )のグラフのような変化をした。
- ・下線部(a)の溶液に酵素 Y を添加すると、( ケ )のグラフのような変化をした。
- ・下線部(b)の溶液に酵素 X を添加すると、( コ )のグラフのような変化をした。
- ・下線部(b)の溶液に酵素 Y を添加すると、( サ )のグラフのような変化をした。

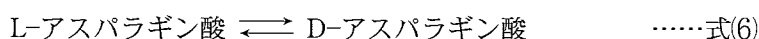
酵素 X は式(4)の反応を触媒し、酵素 Y は式(5)の反応を触媒する。これらの実験条件では、両酵素とも酵素反応速度は基質濃度に比例する。酵素 X では、ある状態から、平衡状態のちょうど中間の状態に達するのに5分を要する。酵素 Y では、ある状態から、基質濃度が半分になるまでに5分を要する。なお、式(5)の生成物はいずれも旋光性をもたない。

ただし、グラフの縦軸の大きさは同じとは限らない。そのため、ここでは縦軸の数値は記入していない。



問 3 次の空欄(シ)にあてはまる式と(ス)にあてはまる整数を書け。

私たちの体の中で、L-アスパラギン酸はゆっくとD-アスパラギン酸へと変化することが知られている。一般に、D-アミノ酸は新陳代謝によって新たなL-アミノ酸と入れ替わる。しかし、歯の象牙質では、この新陳代謝による入れ替わりが起こらないため、加齢とともにD-アスパラギン酸が蓄積する。そのため、D-アスパラギン酸とL-アスパラギン酸の存在比から年齢を推定することができる。L-アスパラギン酸とD-アスパラギン酸の変換は、式(6)のような可逆反応である。



式(6)の正反応の反応速度定数を  $k_L$ 、逆反応の反応速度定数を  $k_D$ 、L-アスパラギン酸のモル濃度を  $[L]$ 、D-アスパラギン酸のモル濃度を  $[D]$  とし、正逆いずれも一次反応であるとする、L-アスパラギン酸の消失速度は  $k_L$ 、 $k_D$ 、 $[L]$ 、 $[D]$  を用いて(シ)と表される。

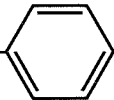
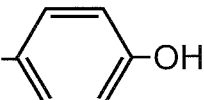
また、象牙質が完成したときの  $[D]$  は  $[L]$  よりもはるかに低いことを考慮すると、年齢  $t(\text{year})$ 、速度定数  $k$ 、定数  $C_2$  を用いて、 $t$  と  $\frac{[D]}{[L]}$  との関係を表(7)で表すことができる(ここで、 $k = k_L = k_D$  である)。

$$\log_e \left( \frac{1 + \frac{[D]}{[L]}}{1 - \frac{[D]}{[L]}} \right) = 2kt + C_2 \quad \text{……式(7)}$$

試料提供者 A および B の歯の象牙質からアスパラギン酸を単離し、L-アスパラギン酸とD-アスパラギン酸の存在比を調べたところ、A は 20 : 1、B は 40 : 1 であった。また、式(7)において、 $k$  の値は  $k = 7.0 \times 10^{-4} \text{ year}^{-1}$  であった。式(7)を用いると、A と B の年齢差は(ス)歳となる。ただし、生後、象牙質が完成した年齢に個人差はないものとする。

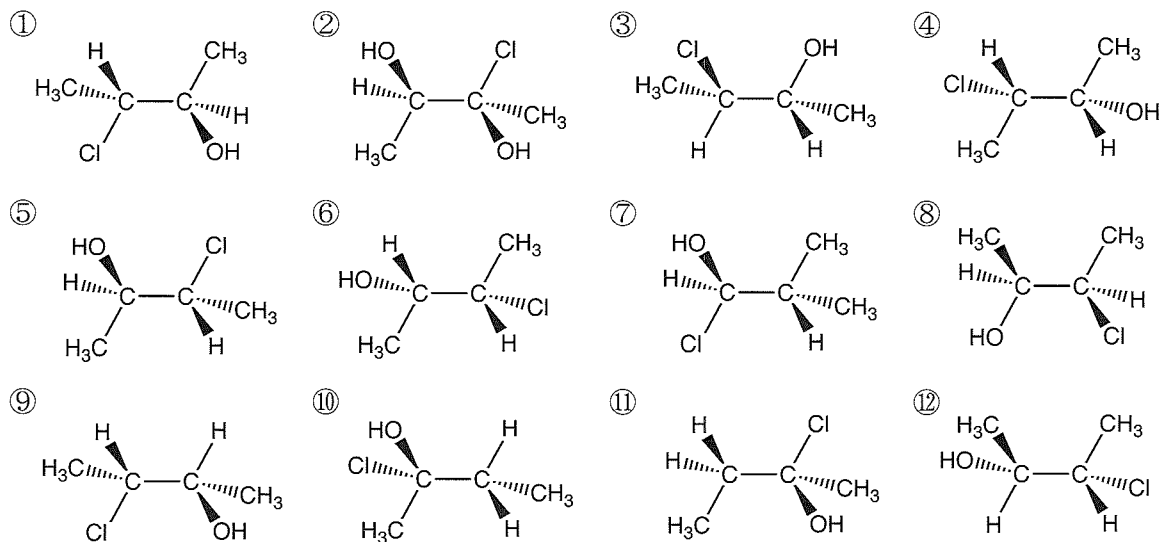
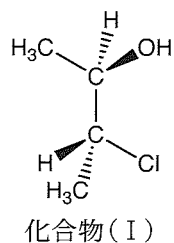
問 4 タンパク質を構成するアミノ酸(別表)のうち、不斉炭素の数が1個でないものを全て選べ。

別表 タンパク質を構成するアミノ酸の名称と側鎖

名称	-R (側鎖)
アラニン	-CH <sub>3</sub>
アルギニン	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -NH-C(NH <sub>2</sub> )=NH
アスパラギン	-CH <sub>2</sub> -CONH <sub>2</sub>
アスパラギン酸	-CH <sub>2</sub> -COOH
システイン	-CH <sub>2</sub> -SH
グルタミン	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CONH <sub>2</sub>
グルタミン酸	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COOH
グリシン	-H
ヒスチジン	$  \begin{array}{c}  \text{-CH}_2 \\    \\  \text{N} \quad \text{NH} \\  \diagdown \quad / \\  \text{C} \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{N} \quad \text{C}  \end{array}  $
イソロイシン	-CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
ロイシン	-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>3</sub>
リシン	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub>
メチオニン	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -S-CH <sub>3</sub>
フェニルアラニン	-CH <sub>2</sub> - 
プロリン	$  \begin{array}{c}  \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH-COOH} \\  \diagdown \quad / \quad   \\  \text{C} \quad \text{C} \quad \text{N} \\  \diagup \quad \diagdown \quad   \\  \text{H} \quad \text{H} \quad \text{R}  \end{array}  $
セリン	-CH <sub>2</sub> -OH
トレオニン	-CH(OH)-CH <sub>3</sub>
トリプトファン	$  \begin{array}{c}  \text{-CH}_2 \\    \\  \text{N} \quad \text{H} \\  \diagdown \quad / \\  \text{C} \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{N} \quad \text{C}  \end{array}  $
チロシン	-CH <sub>2</sub> - 
バリン	-CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>3</sub>

-R は、アミノ酸を H<sub>2</sub>N-CH(COOH)-R と表した時の基(側鎖)である。

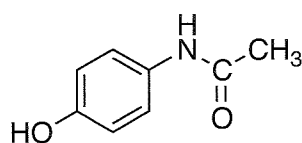
問 5 化合物(I)と、鏡像異性体の関係にあるものを、①~⑫の選択肢からすべて選べ。ただし、 $A \rightarrow B$ はA原子よりもB原子が紙面の手前にあることを示し、 $A \cdots \cdots B$ はA原子よりもB原子が紙面の奥にあることを示し、 $A-B$ はA原子とB原子が同じ紙面上にあることを示す。なお、単結合は自由に回転できるものとする。



## 第2問 以下の問い(問1～7)に答えよ。

問1 次の文中の空欄(ア)～(カ)にあてはまる適切な語句を書け。

フェノールは、多くの化合物の原料として用いられる。例えば、pH指示薬であるフェノールフタレインの原料であり、解熱鎮痛作用を示す医薬品であるアセトアミノフェン(下図)や、フェノール樹脂の原料でもある。



アセトアミノフェン

医薬品アセトアミノフェンは、フェノールをニトロ化し、得られた

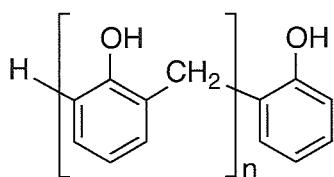
(a)

p-ニトロフェノールを塩酸とスズで還元し、次いでアセチル化させる工程を経て、得ることができる。

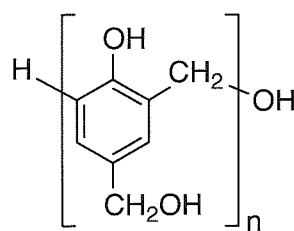
(b)

(c)

フェノール樹脂は世界で初めての合成樹脂であり、(ア)ともいう。フェノール樹脂の合成では、フェノールへの(イ)の付加反応と縮合反応が繰り返して進行する。このような重合を付加縮合という。(ウ)触媒を用いた場合、速やかに縮合反応が起こるため、中程度の重合度の(エ)と呼ばれる中間生成物を生じる。一方、(オ)触媒を用いた場合、縮合反応は付加反応より遅く、重合度の小さい(カ)と呼ばれる中間生成物を生じる。これら中間生成物に硬化剤を加えたり加熱したりすると硬化し、熱硬化性樹脂が得られる。



(エ)の一例



(カ)の一例

ベンゼン環への置換反応は、初めに結合した置換基の種類によって、次に置換が起こりやすい位置が決まる。これを配向性といい、初めに結合した置換基が、カルボキシ基やニトロ基、スルホ基の場合、メタ位で次の置換反応を起こしやすくなり、メタ配向性があるという。メチル基、アミノ基、ヒドロキシ基などは、オルト-パラ配向性である。

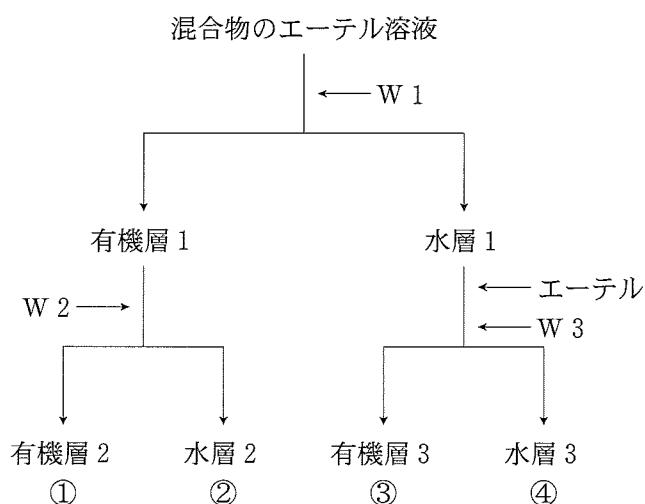


問 2 問 1 の下線部(a)の反応では、反応に用いる混酸中でニトロニウムイオン( $\text{NO}_2^+$ )が生じ、これがフェノールと反応する。混酸からニトロニウムイオン( $\text{NO}_2^+$ )が生じる化学反応式(式 1)を答えよ。また、下線部(b)の還元反応の化学反応式(式 2)を答えよ。なお、ベンゼン環を含む化合物は、アセトアミノフェンの例にならって構造式を答えよ。

問 3 問 1 の下線部(c)の工程で得られた反応後の生成物には、未反応の *p*-アミノフェノールおよび *p*-アミノフェノールの 2 つの官能基がアセチル化された化合物が不純物として混入している可能性が考えられた。そのため、希塩酸あるいは水酸化ナトリウム水溶液、エーテルを用いて、下図の抽出操作でアセトアミノフェンと不純物を分離したいと考えた。次の(i)と(ii)に答えよ。ただし、これらの抽出操作において化合物の分解は起こらないものとする。

(i) 反応後の生成物のエーテル溶液に W 1 として希塩酸を加え、良く振り混ぜた後に有機層 1 と水層 1 に分けた。得られた有機層 1 に W 2 として水酸化ナトリウム水溶液を加え、同様の操作を行い有機層 2 と水層 2 に分けた。一方、水層 1 にはエーテルを加えた後、W 3 として水酸化ナトリウム水溶液を十分にアルカリ性に変化するまで加えて、同様の操作を行い有機層 3 と水層 3 に分けた。アセトアミノフェンはどの層に溶けているか。①~④の番号で答えよ。ただし、アセトアミノフェンと不純物を分離できない場合は、×と答えよ。

(ii) (i)とは逆に W 1 に水酸化ナトリウム水溶液、W 2 および W 3 に希塩酸を用いて同じ分離操作を行った場合、アセトアミノフェンはどの層に溶けているか。①~④の番号で答えよ。ただし、アセトアミノフェンと不純物を分離できない場合は、×と答えよ。また、水層 1 に加える W 3 (希塩酸)は、十分に酸性に変化するまで加えることとする。



抽出操作の図

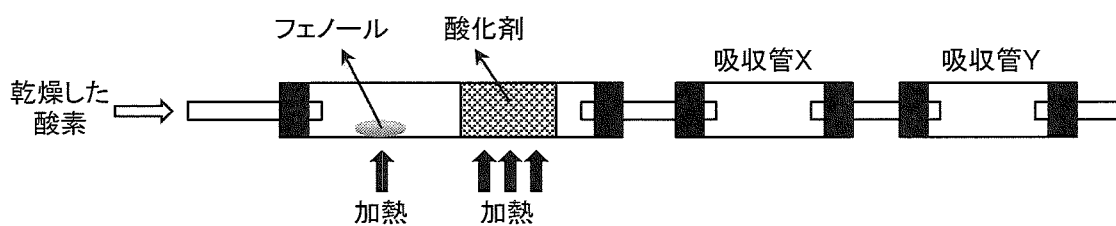
問 4 問 1 の下線部(a)~(c)の各工程で得られた物質が目的物質であるかを確認するために、2つの呈色反応を用いた。下表は、それぞれの化合物の呈色反応をまとめたものであり、○は呈色することを、×は呈色しないことを示している。表中の(キ)、(ク)に該当する呈色反応に用いる水溶液の名称を答えよ。また、(ケ)~(サ)に入る呈色反応の結果を、○か×で答えよ。なお、*p*-アミノフェノールのアミノ基は、アニリンのアミノ基と同様の反応性を示すものと考えなさい。

呈色反応に 用いる 水溶液	呈色反応		
	<i>p</i> -ニトロフェノール	<i>p</i> -アミノフェノール	アセトアミノフェン
(キ)	○	(ケ)	(コ)
(ク)	×	○	(サ)

問 5 フェノール樹脂に代表される熱硬化性樹脂は再び軟化しない。その理由について構造的特徴から簡潔に答えなさい。

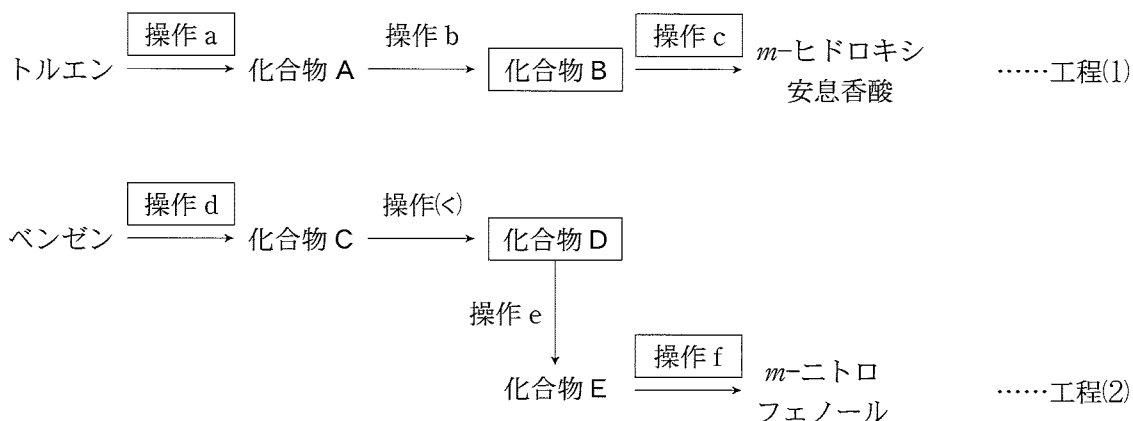
問 6 フェノール 20.0 mg を用いて下図のような元素分析を行った。次の(i)と(ii)に答えよ。

- (i) 試料を完全燃焼させた後、酸化剤を入れた管の次に接続する吸収管 X の増加した質量を有効数字 2 桁で求めよ。
- (ii) 吸収管 X に入れるべき物質を吸収管 Y へ、吸収管 Y に入れるべき物質を吸収管 X へ入れ間違えて分析した場合、吸収管 Y の質量はどうなるか答えよ。



元素分析の図

問 7 下記の工程(1)はトルエンを原料として *m*-ヒドロキシ安息香酸を得る工程を，工程(2)はベンゼンを原料として *m*-ニトロフェノールを得る工程をそれぞれ示している。四角で囲った操作 a, c, d, f にあてはまる適切な操作を，以下の操作の選択肢(あ)~(け)の中から選べ。また，四角で囲った化合物 B, D の構造式を，アセトアミノフェンの例にならって書け。



#### 操作の選択肢

- (あ) 過マンガン酸カリウムを用いて酸化する
- (い) スズと塩酸を用いて還元する
- (う) 濃硝酸と濃硫酸を用いてニトロ化する
- (え) 濃硫酸を用いてスルホン化する
- (お) 加温(5℃以上)して加水分解する
- (か) 硫酸と共に無水酢酸を加えてアセチル化する
- (き) 中和後に水酸化ナトリウム(固体)を加えてアルカリ融解し，反応後に塩酸で処理する
- (く) ベンゼン環上に2つの同じ置換基があるとき，1つの置換基のみを還元する
- (け) 氷冷下，酸性条件で亜硝酸ナトリウムを加えてジアゾ化する