鳥取大学

2023 年度　前期日程　化学

1 次の文を読み，以下の問いに答えよ。

構成粒子が規則正しく配列した固体を結晶という。このうち，陽イオンと陰イオンが［　ア　］によって結合してできたものをイオン結晶という。この結合は強い結合であるため，イオン結晶は一般に硬く，融点は［　イ　］。代表的なイオン結晶として，［　ウ　］の結晶が挙げられる。一方，多数の分子が［　ア　］もしくは［　エ　］などによって集合し，規則正しく配列してできた結晶を分子結晶という。氷は水の分子結晶であり，水分子どうしが水素結合を形成してすき間の多い正四面体構造をとっている。氷が融解して液体の水になると体積は［　オ　］する。多数の原子が全て共有結合によって結びつき，規則正しく配列してできた固体を共有結合結晶という。ダイヤモンドは［　カ　］原子から構成される共有結合結晶である。ケイ素やその化合物の固体には共有結合結晶のものが多い。なかでも，ケイ素と［　キ　］の化合物は，石英として天然に存在する。

硫化亜鉛 ZnS は，代表的なイオン結晶であり，閃(せん)亜鉛鉱型の結晶構造をとることが知られている。図 1 は閃亜鉛鉱型の硫化亜鉛の単位格子を示す。この結晶の粒子の配列は，ダイヤモンドの単位格子と同様であり，陰イオンが面心立方格子を構成し，残りの粒子の位置に陽イオンが入った構造として理解することができる。

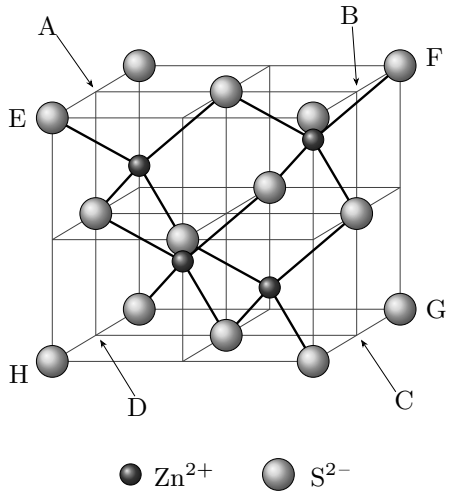


図 1

問 1　文中の［　ア　］～［　キ　］に当てはまる最適な語句を以下の語群から選んで記せ。

語群：

電子親和力，ファンデルワールス力，静電気力，高い，低い，銅，

水晶，ナトリウム，亜鉛，塩化ナトリウム，増加，減少，水素，

炭素，窒素，酸素

問 2　図 2 は，文中の下線部に関する氷の結晶構造の模式図である。この図において正四面体の中心に位置する水分子が周囲の水分子と形成する水素結合をすべて記入せよ。ただし，水素結合は例にならって点線で記入すること。

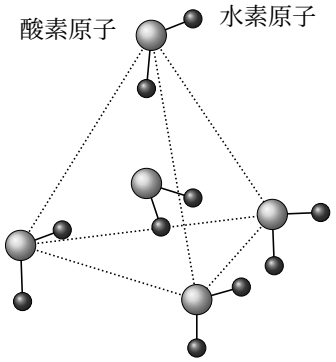
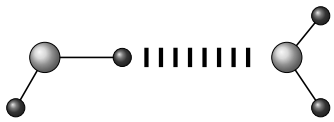


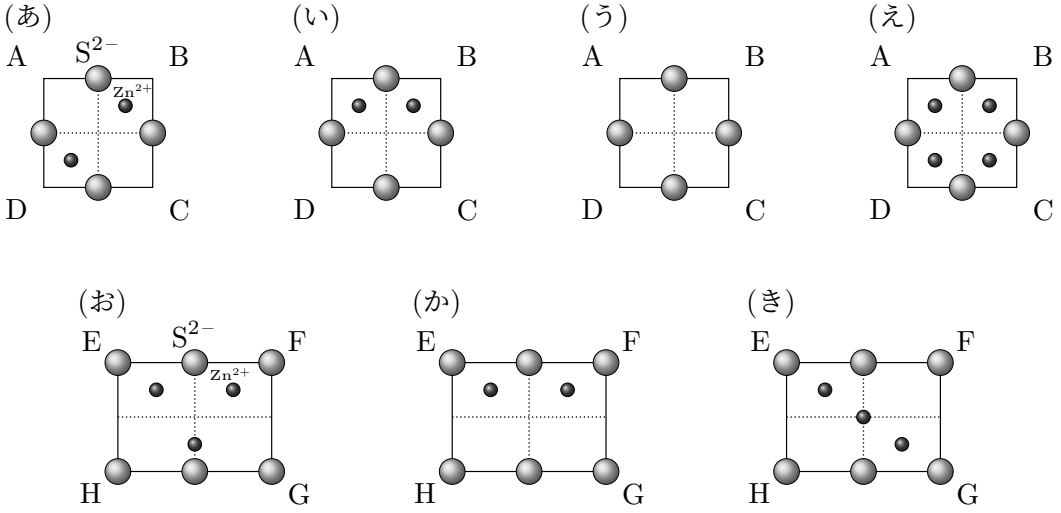
図 2

（例）



問 3　閃亜鉛鉱型の硫化亜鉛の単位格子に含まれる亜鉛イオンと硫化物イオンの数をそれぞれ記せ。

問 4　図 1 に示した硫化亜鉛の単位格子における断面 ABCD および断面 EFGH を適切に示した模式図を右の (あ)〜(き) から選び，その記号をそれぞれ記せ。



問 5　閃亜鉛鉱型の硫化亜鉛の密度 d[g/cm^3] を計算し，計算過程とともに有効数字 2 桁で記せ。ただし，単位格子の一辺の長さは 0.541 nm とする。

2 次の文を読み，以下の問いに答えよ。

ベンゼンは，分子式 C_6H_6 で表される環状分子であり，1865 年にケクレにより，6 つの炭素原子が二重結合と単結合で交互につながった 1,3,5-シクロヘキサトリエン構造（右図）であると提唱された。エタンの炭素原子間の結合距離が［ A ］nm で，エチレンの炭素原子間の結合距離が［ B ］nm であることを考えると，1,3,5-シクロヘキサトリエン構造は正六角形構造ではないと考えられる。しかし実際には，ベンゼンの炭素原子間の結合距離はいずれも等しく［ C ］nm であり，正六角形構造をとっている。したがって，ベンゼンの全ての炭素原子間の結合は，単結合と二重結合の中間的な性質を持っていると考えられる。

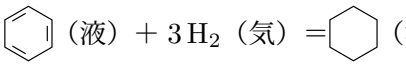


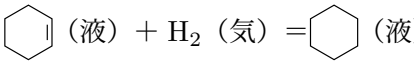
1, 3, 5-シクロヘキサトリエン

（3 つの二重結合が特定の炭素原子間に固定されている）

ベンゼンは比較的安定な化合物であり，アルケンとは異なる反応性を示す。たとえば，エチレンは常温で臭素と［ D ］反応を起こして 1,2-ジブロモエタンを生じるが，ベンゼンに触媒の非存在下で常温の臭素を加えても［ D ］反応は起こらない。しかし，鉄触媒の存在により，ベンゼンは常温で臭素と［ E ］反応を起こしてブロモベンゼンを生じる。

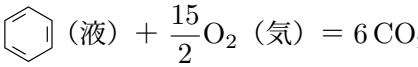
ベンゼンが 1,3,5-シクロヘキサトリエンよりもどの程度安定なのか，熱化学方程式から求めてみよう。ニッケルを触媒として高温でベンゼンと水素を付加反応させシクロヘキサンにするときの反応熱は，式 (1) で表される。また，ニッケルを触媒として高温でシクロヘキセンと水素を付加反応させシクロヘキサンにするときの反応熱は，式 (2) で表される。





炭素-炭素二重結合に水素を付加反応させたときの反応熱が，式 (2) と同様にすべて 120 kJ/mol と仮定すると，1 mol の 1,3,5-シクロヘキサトリエンに 3 mol の水素を付加反応させて 1 mol のシクロヘキサンにするときの反応熱は，［ F ］kJ/mol になると推定できる。この値は，式 (1) で示したベンゼンに水素を付加反応させたときの反応熱よりも［ G ］kJ/mol だけ大きい。

ベンゼンの燃焼熱は以下の式 (3) で表される。



ここで，ベンゼンが 1,3,5-シクロヘキサトリエン構造であると仮定して，式 (3) のそれぞれの分子の結合エネルギーから，燃焼熱を計算する。C–C 結合の結合エネルギーを 348 kJ/mol，C=C 結合の結合エネルギーを 607 kJ/mol，C–H 結合の結合エネルギーを 413 kJ/mol とすると，気体の 1,3,5-シクロヘキサトリエンの結合エネルギーの総和は，［ H ］kJ/mol と計算される。O_2，CO_2，H_2O のそれぞれの結合エネルギーの総和は，498 kJ/mol，1604 kJ/mol，926 kJ/mol であり，水の蒸発熱が 44 kJ/mol，1,3,5-シクロヘキサトリエンの蒸発熱がベンゼンと等しく 32 kJ/mol であるとすると，1,3,5-シクロヘキサトリエンの燃焼熱は［ I ］kJ/mol と計算される。この値は，式 (3) で示したベンゼンの燃焼熱の実測値よりも［ J ］kJ/mol だけ大きい。

以上のことから，ベンゼンはケクレが提唱した 1,3,5-シクロヘキサトリエンよりもエネルギー的に安定であることがわかる。

問 1　文中の［ A ］～［ C ］に当てはまる最適な数値を以下の選択肢から選んで記せ。

選択肢：

0.120，0.134，0.140，0.154，1.20，1.34，1.40，1.54

問 2　文中の［ D ］，［ E ］に当てはまる最適な語句を以下の語群から選んで記せ。

語群：

酸化，還元，置換，付加，重合，分解

問 3　文中の［ F ］～［ J ］に当てはまる数値を整数で記せ。

3 次の文を読み，以下の問いに答えよ。

鳥取県では養殖したサケやサバなどのブランド化が進んでいる。魚類の養殖法の一つに，陸上に設置した水槽を用いる方法がある。この養殖法では，飼育水中の有害物質の蓄積に特に注意する必要がある。

アンモニアは魚類に強い毒性を示し，神経症状などを引き起こす。養殖魚はタンパク質を栄養素として多量に含む飼料を与えられるため，高窒素含有物を排泄し，アンモニア発生の一因となる。通常，飼育水中のアンモニアは，アンモニア酸化細菌が有する酵素によりヒドロキシルアミン NH_2OH，さらには亜硝酸イオン NO_2^- へと酸化される。続いて，亜硝酸イオンは亜硝酸酸化細菌が有する酵素により硝酸イオンへと酸化される。飼育水中で生じた硝酸イオンはその後窒素ガスに変えられ，水から空気中へと拡散する。硝酸は工業的にもアンモニアの酸化によって生産されており，この方法を［ ア ］法と呼ぶ。亜硝酸イオンは魚のえらから血中に入り，ヘモグロビンと結合してメトヘモグロビンを生じる。メトヘモグロビンは酸素を運搬できないため，低酸素血症の要因となり，血液はチョコレート色に変色する。飼育水における窒素化合物の濃度を測定して良好な水質の維持を図る必要がある。

［ イ ］は腐卵臭を有する有毒な気体で，水に高い溶解性を示し，魚類に呼吸障害などを引き起こす。［ イ ］は深い井戸水や養殖池の底で有機物が分解されて生成する。また，火山地帯の温泉水や地下水も［ イ ］を含むため，飼育水として使用する際には注意を要する。

水道水を魚類の飼育に用いる際は，浄水過程で使用される次亜塩素酸ナトリウム NaClO に由来する塩素に注意する必要がある。家庭での観賞魚の飼育の際は，次亜塩素酸ナトリウムの分解のため，チオ硫酸ナトリウム $Na_2S_2O_3$ が用いられている。

水生環境は，工業や農業で使用される化学物質や，一般家庭からの生活排水によっても汚染される場合がある。鉛，亜鉛，カドミウム，マンガン，過剰の鉄や銅などの金属イオンは水生動物に悪影響

を及ぼす。

問 1　文中の［　ア　］，［　イ　］に当てはまる最適な語句を以下の語群から選んで記せ。

語群：
オストワルト，ソルベー，二酸化硫黄，二酸化窒素，
ハーバー・ボッシュ，硫化水素

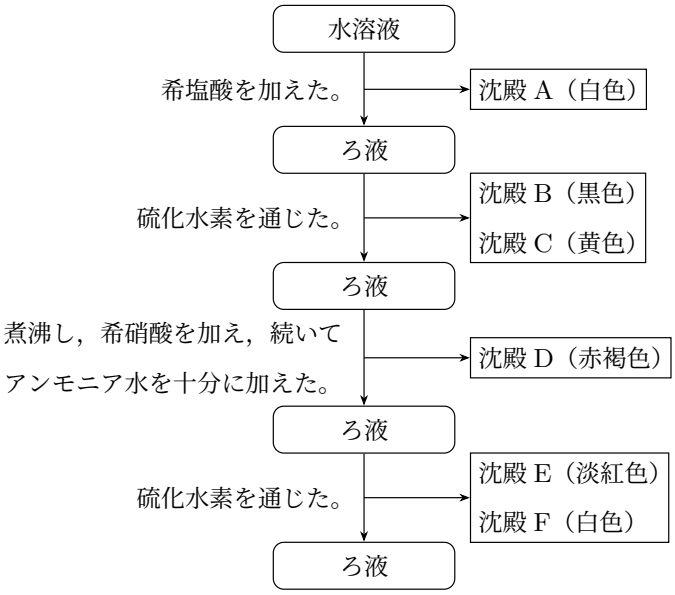
問 2　文中の下線を付した化合物もしくはイオン中の窒素原子の酸化数を記せ。

問 3　アンモニアは実験室内では，塩化アンモニウムと水酸化カルシウムの混合物を加熱して得られる。この反応の化学反応式および気体として生じるアンモニアの適切な捕集法を記せ。

問 4　サメやエイなどの軟骨魚類は体内に多量の尿素を蓄積し体液の浸透圧を保っている。そのため，死後に尿素が加水分解され，アンモニアと二酸化炭素が生じて独特のにおいを生じる。この反応の化学反応式を記せ。

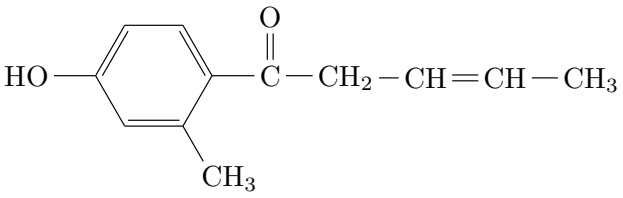
問 5　文中の破線を付した反応では，次亜塩素酸ナトリウム，チオ硫酸ナトリウム，および水から，硫酸ナトリウム，硫酸，および塩化ナトリウムが生じる。この反応の化学反応式を記せ。

問 6　文中の二重下線を付した計 6 種の金属イオン（Pb^{2+}，Zn^{2+}，Cd^{2+}，Mn^{2+}，Fe^{2+}，Cu^{2+}）を含む水溶液から，右図に示す操作により各金属イオンを分離した。図中の沈殿 A から F の化学式を記せ。



4 次の文を読み，以下の問いに答えよ。構造式は右の例にならって記せ。ただし，幾何異性体や鏡像異性体は考慮しなくてよい。

（例）



炭素，水素，酸素のみからなる分子量 122 の化合物 A，B，C，D がある。化合物 A，B，C，D はいずれもベンゼン環を有する化合物であった。これらの化合物を区別するため，以下の実験を行った。

(1) 183 mg の化合物 A，B，C，D を完全燃焼させると，いずれの化合物の場合も二酸化炭素 528 mg および水 135 mg のみが得られた。

(2) 化合物 A はナトリウムと反応しなかったが，化合物 B，C，D はナトリウムと反応し，水素が発生した。

(3) 化合物 B を酸化させると化合物 E が得られた。化合物 E とエチレングリコールを縮合重合させると合成高分子のポリエチレンテレフタラートが得られた。

(4) 化合物 C に塩基性条件下でヨウ素を反応させると黄色い沈殿が生じた。

(5) 分液ろうとを用いて，化合物 A，B，C，D に対し水酸化ナトリウム水溶液とジエチルエーテルで抽出操作を行うと化合物 A，B，C はジエチルエーテル層に，化合物 D は水層に移動した。

問 1　化合物 A の分子式を記せ。

問 2　化合物 A には，いくつかの構造異性体が考えられる。化合物 A として考えられる構造異性体の構造式をすべて記せ。

問 3　化合物 B の構造式を記せ。

問 4　化合物 C の構造式を記せ。

問 5　化合物 D に関する以下の文において［ ア ］～［ ウ ］に当てはまる最適な語句を以下の語群から選んで記せ。

化合物 D は，水酸化ナトリウム水溶液とジエチルエーテルによる抽出において，水層に

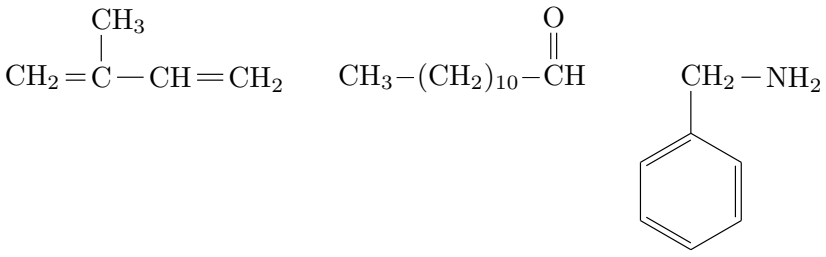
移動したことから，フェノール類であると推定された。フェノール類とは，ベンゼン環に直接結合したヒドロキシ基を有する化合物の総称である。ベンゼン環に直接結合したヒドロキシ基は水溶液中でわずかに電離するため，フェノール類は［　ア　］としての性質を示す。たとえば，フェノールは水酸化ナトリウム水溶液で中和され，［　イ　］を生じる。また，フェノール類に［　ウ　］の水溶液を加えると，青紫色～赤紫色に呈色する。

語群：

強酸，強塩基，弱酸，弱塩基，ナトリウムフェノキシド，酢酸フェニル，
ベンゼンスルホン酸ナトリウム，ニンヒドリン，塩化鉄 (III)，ヨウ素

5 次の文を読み，以下の問いに答えよ。ただし，構造式は右の例にならって記せ。

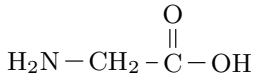
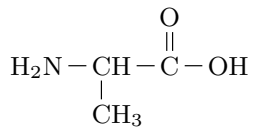
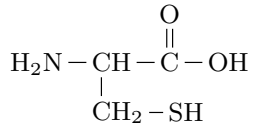
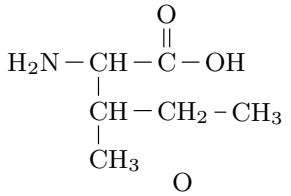
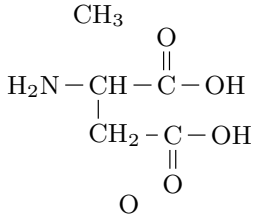
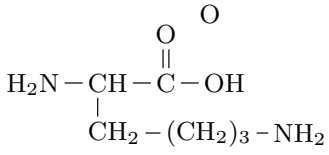
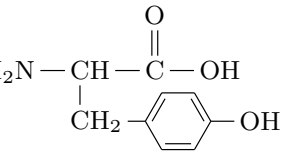
（例）



核酸の構成単位は，核酸塩基と［　ア　］および［　イ　］からなる［　ウ　］である。DNA の［　ア　］は，［　エ　］であり，RNA の［　ア　］は，［　オ　］である。［　エ　］は，［　オ　］の 2 位のヒドロキシ基が［　カ　］に置換した構造を有する。

タンパク質は，多数の α-アミノ酸が［　キ　］結合によって重合したポリペプチドである。α-アミノ酸同士の［　キ　］結合のことを，特にペプチド結合という。α-アミノ酸の例を表 1 に示す。ポリペプチドの両端には，未反応のカルボキシ基とアミノ基があり，それぞれを C 末端，N 末端という。

表 1

名称	略号	構造式	等電点
グリシン	Gly		6.0
アラニン	Ala		6.0
システイン	Cys		5.1
イソロイシン	Ile		6.0
アスパラギン酸	Asp		2.8
リシン	Lys		9.7
チロシン	Tyr		5.7

7 個の異なる α-アミノ酸が直鎖状に縮合したペプチド A がある。ペプチド A は，表 1 の α-アミノ酸で構成されている。ペプチド A の N 末端のアミノ酸はアラニンであった。さらに，ペプチド A の構造と性質を調べたところ，次の (1)〜(8) の結果が得られた。

(1) ペプチド A に，ポリペプチドの中の塩基性アミノ酸のカルボキシ基側のペプチド結合を加水分解する酵素を作用させると，6 個の α-アミノ酸からなるペプチド B とグリシンが得られた。

(2) ペプチド B を部分的に加水分解すると複数のペプチドが得られた。そのうち 4 種類のペプチド（C，D，E，F）についてさらに解析した。

(3) ペプチド C，D，E，F をアミノ酸にまで完全に加水分解し，それぞれ pH 7.4 の緩衝液中で電気泳動をすると，ペプチド F にのみ陰極側に移動する α-アミノ酸が存在した。

(4) ペプチド C，D，E，F の水溶液に，それぞれ①水酸化ナトリウム水溶液を加えて塩基性にした後，少量の硫酸銅 (II) 水溶液を加えると，ペプチド F の水溶液のみ赤紫色になった。

(5) ペプチド C，D，E，F の水溶液に，それぞれ②濃硝酸を加えて加熱し，さらにアンモニア水を

加えて塩基性にすると，ペプチド C と E の水溶液のみが橙黄色になった。

(6) ペプチド C，D，E，F をそれぞれ，濃硫酸を触媒としてエタノールで完全にエステル化すると，分子量が増加した。ペプチド C と F の分子量の増加数は，D と E の分子量の増加数の 2 倍であった。

(7) ペプチド D，E，F は，不斉炭素原子を 3 個持つペプチドであった。

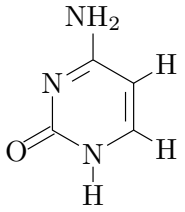
(8) ペプチド C，D，E，F の水溶液に，それぞれ固体の水酸化ナトリウムを加えて加熱し，酢酸鉛 (II) 水溶液を加えると，ペプチド F の水溶液にのみ黒色沈殿が生じた。

問 1　文中の［　ア　］～［　キ　］に当てはまる語句を以下の語群から選んで記せ。

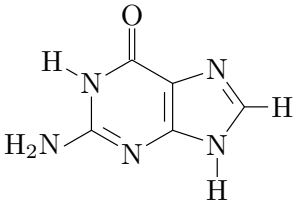
語群：
炭酸，酢酸，ヌクレオシド，糖，リボース，グルコース，リン酸，セルロース，デオキシリボース，
水素，窒素，リン，アミノ酸，ヌクレオチド，アルデヒド，アミノ，エステル，エーテル，アミド

問 2　右図 (a) と (b) は DNA を構成する核酸塩基である。それぞれの名称を記せ。

(a)



(b)



問 3　アミノ酸は水溶液中で電離平衡の状態で存在し，pH に応じて陽イオン，双性イオン，陰イオンの割合が変化する。pH 9.7 の水溶液中で最も存在する割合が低いリシンの構造式を記せ。ただし，鏡像異性体を区別する必要はない。

問 4　下線部①と下線部②の反応の名称を記せ。

問 5　下線部②の反応からペプチド C および E に含まれていることが推定されるアミノ酸を表 1 から 1 つ選び，名称を記せ。

問 6　ペプチド A のアミノ酸配列を N 末端側から例にならって記せ。（例）　Gly-Ala-Tyr

問 7　ペプチド D の分子量を整数で記せ。