

以下の問に答えよ。必要なら以下の値を用いよ。

元素	Fe	C	H	O
原子量	56	12	1.0	16

タンニンには加水分解型タンニンと縮合型タンニンの2種類がある。ここでは、加水分解型タンニンであるタンニン酸について考えてみよう。タンニン酸は渋柿などの渋み成分であり、①食べたときに口の中がくっつくような感じがする原因物質のひとつである。タンニン酸は下の図1に示すように、没食子酸(図2)とD-グルコースがエステル結合した構造をしている。ただし、図1のGalとは、没食子酸を表す。

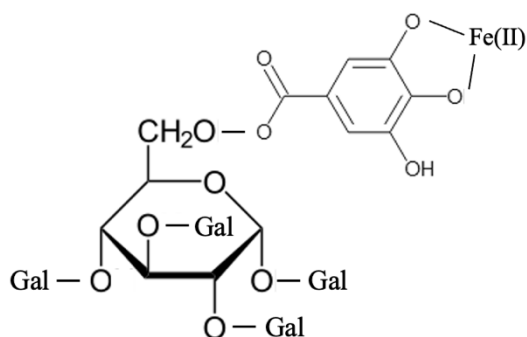


図1

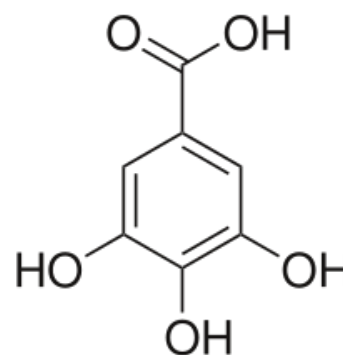


図2

タンニン酸は鉄と反応し、褐色の錯体を形成する。そして、これを空气中で放置すると、酸素と反応することで、鉄(III)イオンと没食子酸の黒色の錯体(図3)となることが知られている。この原理は古くからお歯黒や黒インクに使われてきた。

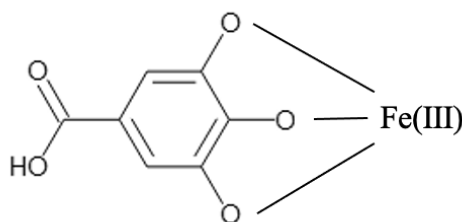


図3

この性質を利用した黒インクで汚れた布類は、②ホウレンソウをゆでた後のゆで汁で洗うと汚れがきれいに落ちる。これは、ホウレンソウの中に含まれるシュウ酸と鉄(III)イオンにより、シュウ酸鉄(III)イオンという安定な錯体を形成するためである。ただし、この錯体中ではシュウ酸はシュウ酸イオンの形で存在し、錯体は3つのシュウ酸イオンが鉄(III)イオン

を囲んだ正八面体構造をしている。

ア 下線部①について、ここでは口腔内でどのような現象が起きていると考えられるか。簡潔に述べよ。

イ 渋柿を干すと渋みはなくなる。これは、タンニン酸は水溶性であるため唾液によって溶けるのに対し、干すことによってタンニン酸が不溶性タンニンに変わり、唾液で溶けなくなるためである。この変化の過程には、柿の実における嫌気呼吸により発生する物質が関与している。この物質名を答えよ。ちなみに、この物質は塩化パラジウムなどの触媒を用いたエチレンの酸化によっても得られる。

ウ 鉄(II)イオンがタンニン酸存在下において鉄(III)イオンに酸化される反応をイオン反応式で記せ。ただし、タンニン酸を反応式に含める必要はない。

エ 下線部②について、以下のようにしてハウレンソウに含まれるシュウ酸の量を調べた。まず、ハウレンソウ 300 g を 2.0 L の純水で十分ゆで、ゆで汁をすべて取り出し、煮沸して全体を 200 mL にした。一方で、鉄粉 0.14 g を希硫酸で完全に溶かし、十分量のタンニン酸を加え、できた溶液に十分に酸素を通し、黒色溶液を作った。この溶液を濃縮したゆで汁で滴定していったところ、溶液は黒色から蛍光緑色（シュウ酸鉄(III)イオンの色）となったので、これを終点とした。滴定量を調べると 46.4 mL であった。以上のことからハウレンソウ 100 g に含まれるシュウ酸の量を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、ハウレンソウをゆでたときすべてのシュウ酸がゆで汁に抽出され、煮沸時にはシュウ酸は失われず、滴定時にはシュウ酸は鉄(III)イオンとのみ反応したとする。

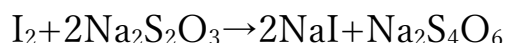
以下の問に答えよ。必要ならば、以下の値を用いよ。

元素	Na	C	H	O	S	I
原子量	23	12	1.0	16	32	127

台所用洗剤には、次亜塩素酸ナトリウムを主成分とする塩素系洗剤や、クエン酸などを主成分とする酸性タイプの洗剤、セスキ炭酸ナトリウムなどを主成分とするアルカリ性タイプの洗剤などがある。ここではアルカリ性タイプの洗剤の一種である過炭酸ナトリウムについて考えてみよう。

過炭酸ナトリウムは、整数 m 、 n を用いて、化学式 $m\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}_2$ と表される。この組成を調べるために以下の実験を行った。

まず、過炭酸ナトリウム 0.10g を純水で完全に溶かし、溶液を酸性にしたのち、十分量のヨウ化カリウム水溶液を加えた。できた溶液にデンプン溶液を加え、これを 0.10mol/L のチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定したところ、終点までに 19mL を要した。ヨウ素とチオ硫酸ナトリウムの反応は以下のとおりである。



ア 酸性条件下におけるヨウ化物イオンと過酸化水素水の反応をイオン反応式で記せ。

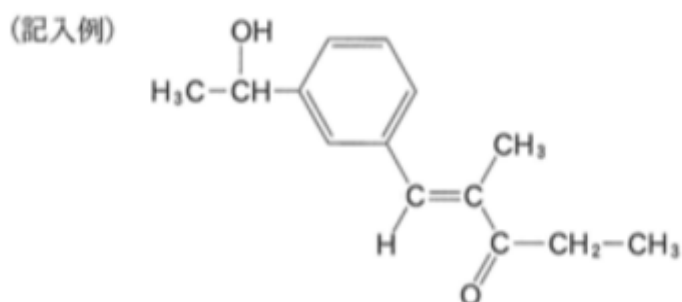
イ 実験結果から整数 m 、 n を特定せよ。答えに至る過程も記せ。

ウ チオ硫酸ナトリウム水溶液の代わりに水酸化ナトリウム水溶液を加えてもヨウ素デンプン反応を示さなくなった。この時起こっていると考えられる反応を化学反応式で記せ。

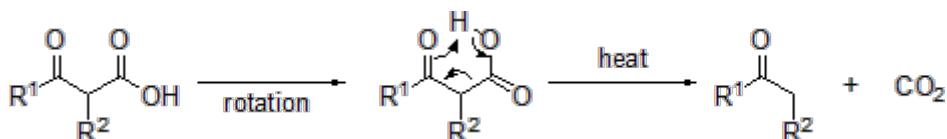
エ 一般にヨウ素滴定では、生成した単体のヨウ素の物質量を直接求めるのではなく、チオ硫酸ナトリウム水溶液で逆滴定することによって試料水中に含まれる酸化剤の物質量を調べる。指示薬としてデンプンを用いるとき、ヨウ化カリウム水溶液での滴定のみによって、酸化還元反応の終点を確認しようとするときの欠点を 1～2 行で簡潔に述べよ。

オ 1.0g の過炭酸ナトリウムを純水で完全に溶かし、硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液を気体が発生しなくなるまで加えた。このとき発生した気体の体積は標準状態で何 mL か。有効数字 2 桁で求めよ。

以下の問に答えよ。構造式は下の記入例にならって記せ。



ある芳香族化合物 A には幾何異性体が存在し、A からは脱水により桜の香りのする環状エステル B ができたが、A の幾何異性体は脱水されなかった。触媒存在下で A に水分子を付加させたところ、2 種類の化合物 C、D ができた。C、D に二クロム酸カリウム水溶液を加えたところ、それぞれ E、F となった。E、F を加熱したところ、E は反応しなかったが、F からは下の反応により二酸化炭素が発生した。



ただし、図中の rotation は単結合部分を軸とした原子団の回転を、構造式中の矢印は結合に関わっている電子の移動を、heat は加熱を意味している。この過程で F から得られた化合物 G にヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えると、黄色沈殿が生じた。濾過により沈殿を除去し濾液を酸性にしたところ、解熱鎮痛作用を示す化合物 H が得られた。しかし、この物質を服用すると、副作用として胃痛を引き起こすため、現在は H を無水酢酸によりアセチル化して得られる化合物 I が解熱鎮痛剤として用いられている。また、H をメタノールと反応させると消炎鎮痛作用を持つ J が得られる。

ア H の物質名を答えよ。

イ H を服用したとき副作用として胃痛が起こるのは、H は分子としての安定性を高めるために水素イオンを電離しやすいという性質を持っており、これにより、胃の中の酸性が強まるためである。ここで、H から水素イオンが電離して安定化した時の構造を記せ。

ウ H の二段階目の水素イオンの電離について考える。H の位置異性体と H で二段階目の水素イオンの電離における電離定数を比較すると、どちらの方が値は大きくなると考えられるか。理由とともに「H の位置異性体」または「H」で答えよ。なお、理由の説明においては構造式を用いてもよい。

エ A、B の構造式を記せ。

オ A と A の幾何異性体の融点を比較したとき、融点が高いのはどちらか。理由とともに「A」または「A の幾何異性体」で答えよ。

以下の問に答えよ。必要ならば以下の値を用いよ。

元素	C	H	O	Na	Cl
原子量	12	1.0	16	23	35.5

以下の文はあるジャムの注意書きから抜粋したものである。

「低糖度(42 度)のため、開栓後は離水(液状化)やカビが生える恐れがありますので、10°C以下に保管し、清潔なスプーン等を用いて、できるだけお早めにお召し上がりください。」この文の意味することについて考えてみよう。

食品中に含まれる水分には、食品に水素結合などにより強く束縛され、熱運動が制限されている束縛水、食品にゆるく水和し、熱運動がやや遅くなっている結合水、もっとも外側にあり、自由に熱運動している自由水の3種類が存在する。このうち、細菌やカビの繁殖に使われるのは自由水のみである。食品中の自由水の割合を表す指標に水分活性値というものがある。水分活性値は以下の式によって計算される。

$$\text{水分活性値} = \frac{\text{食品が示す水蒸気圧}}{\text{食品が置かれている温度の飽和水蒸気圧}}$$

この式から、水分活性値の値が大きいほど自由水の割合が高く、細菌やカビが発生しやすいことが分かる。これを踏まえてジャムの注意書きについて考えてみよう。糖度とは食品に含まれる糖類の量を質量パーセントで表したものである。つまり、このジャムの場合、42%が糖類であることを表している。以下、簡単のため、ジャムをショ糖(スクロース)水溶液として考え、蒸気圧はラウールの法則に従うものとする。ラウールの法則とは、溶媒に不揮発性の溶質を溶かしたとき、蒸気圧は溶液中の溶媒のモル分率に比例するというものである。つまり、溶媒の物質量を n_1 、溶質の物質量を n_2 、飽和蒸気圧を P_0 とすると、蒸気圧 P は以下の式で表せる。

$$P = P_0 \times \boxed{\text{あ}}$$

ア ジャムの糖度は高いほど腐敗しにくい。この理由として考えられることを簡潔に述べよ。

イ 空欄あに当てはまる式を n_1 、 n_2 を用いて表せ。

ウ 例に挙げたジャムの水分活性値を有効数字2桁で求めよ。

エ カビが生えにくくなる水分活性値の値は0.86以下である。このことから、カビの発生を抑えるために必要な最低糖度は何度か。有効数字2桁で求めよ。答えに至る過程も記せ。

オ 梅干しもジャムと同様に塩分により自由水の割合を低くし、保存できるようにしたものである。梅干しにカビが生えないようにするために必要な塩化ナトリウムは質量パーセントで最低何%か。有効数字2桁で求めよ。簡単のため、梅干しを塩化ナトリウム水溶液として考え、この溶液もラウールの法則に従うものとする。