

化 学

注意

すべての気体は理想気体としてふるまうものとする。また、
必要があれば、原子量と定数は次の値を使うこと。

H = 1.0, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0, K = 39.0, Cu = 63.5,

Ag = 108, I = 127

ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$

1

I 以下の問 1～問 5 に答えよ。

問 1 周期表の非金属元素または金属元素に関する記述について、正しいものをすべて選び、記号で書け。

- ア 非金属元素はすべて周期表の右上に位置している。
- イ 非金属元素はすべて典型元素に含まれる。
- ウ 非金属元素の単体は常温・常圧で固体または気体のいずれかである。
- エ 金属元素である第 4 周期の遷移元素の原子は、最も外側の電子殻に 1 個または 2 個の電子を持つ。
- オ 金属元素の単体はすべて常温・常圧で固体である。

問 2 一酸化炭素は、実験室ではギ酸に濃硫酸を加えて加熱すると得られる。以下の(1)および(2)に答えよ。

- (1) この反応を化学反応式で書け。ただし、ギ酸は示性式で示すこと。
- (2) この反応を進行させるための濃硫酸の性質について、最も適切なものを以下の(ア)～(エ)から一つ選び、記号で書け。

(ア) 不揮発性 (イ) 吸湿性 (ウ) 脱水作用 (エ) 酸化作用

問 3 二酸化炭素は、 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $1.013 \times 10^5\text{ Pa}$ で水 1.00 L に $3.90 \times 10^{-2}\text{ mol}$ 溶ける。二酸化炭素が、 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $4.052 \times 10^5\text{ Pa}$ で水 500 mL に接して溶解平衡に達しているとき、水に溶けている二酸化炭素の量を標準状態 ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $1.013 \times 10^5\text{ Pa}$) の理想気体の体積として L 単位で求めよ。ただし、有効数字を 3 桁とする。計算の過程も示せ。

問 4 鉛(II)イオンを含む水溶液に亜鉛板を入れると金属樹ができる。この反応が起こる理由を、少なくとも「イオン化傾向」、「酸化」、「還元」の語を用いて説明せよ。

問 5 PbCrO_4 は水に溶けにくい塩であり、その固体を水に入れてかき混ぜると、わずかに溶けて溶液が飽和溶液となり、下記の反応が溶解平衡に達する。

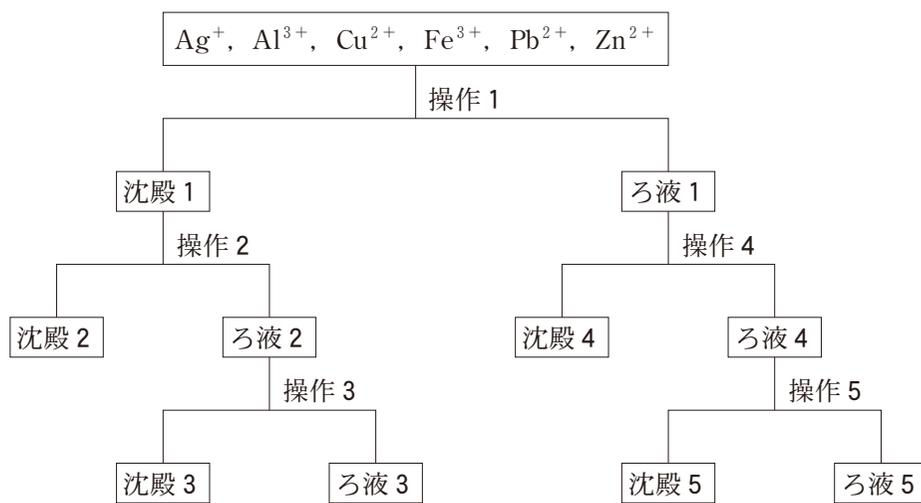


一方、この飽和溶液に HNO_3 を加えて中性から酸性にすると PbCrO_4 が溶解する方向に平衡が移動する。以下の(1)および(2)に答えよ。

- (1) 下線部について、平衡が移動する原因となる CrO_4^{2-} と H^+ との反応をイオン反応式で書け。
- (2) 下線部の変化が起こる理由を、少なくとも「溶解平衡」、「溶解度積」、「 $[\text{Pb}^{2+}]$ 」、「 $[\text{CrO}_4^{2-}]$ 」の語を用いて説明せよ。なお、 $[\text{Pb}^{2+}]$ 、 $[\text{CrO}_4^{2-}]$ は、それぞれ、 Pb^{2+} 、 CrO_4^{2-} のモル濃度である。

II 次の文章を読んで、問6～問8に答えよ。

下図に示されている6つの金属イオンを含む水溶液に対して以下の操作1～5を行い、金属イオンを完全に分離した。



操作1 6つの金属イオンを含む水溶液にアンモニア水を過剰に加えた。

操作2 沈殿1に塩酸を過剰に加えた。

操作3 ろ液2に水酸化ナトリウム水溶液を過剰に加えた。

操作4 ろ液1に塩酸を加えて酸性にした。

操作5 ろ液4に硫化水素ガスを通じた。

問 6 ろ液 1 に含まれる錯イオンをすべて化学式で書け。

問 7 沈殿 2 と沈殿 5 の化学式およびろ液 5 に含まれる金属イオンを化学式で書け。

問 8 ろ液 2 に含まれる金属イオンが操作 3 で分離できる理由を説明せよ。

2

次の文章を読んで、問1～問6に答えよ。

天然高分子に含まれるタンパク質や核酸は、生命活動において重要な役割を担っている。タンパク質を構成する α -アミノ酸は、カルボキシ基とアミノ基を有しており、多くの α -アミノ酸には鏡像異性体が存在する。タンパク質は、高次構造により特有の立体構造を形成しており、その立体構造がタンパク質の機能に重要な役割を果たしている。生体内で触媒としてはたらくタンパク質を酵素とよび、酵素は生体内の化学反応を速やかに進行させる。

生物の細胞には核酸と呼ばれる高分子化合物が存在する。DNA(デオキシリボ核酸)は、遺伝子の本体として機能しており、2本のポリヌクレオチドからなる安定な二重らせん構造をしている。

合成高分子化合物であるポリアクリロニトリルを主成分とする合成繊維をアクリル繊維というが、アクリロニトリルだけでなく塩化ビニルやアクリル酸メチルなどと混合して重合させると、難燃性の繊維や染色されやすい繊維が得られる。

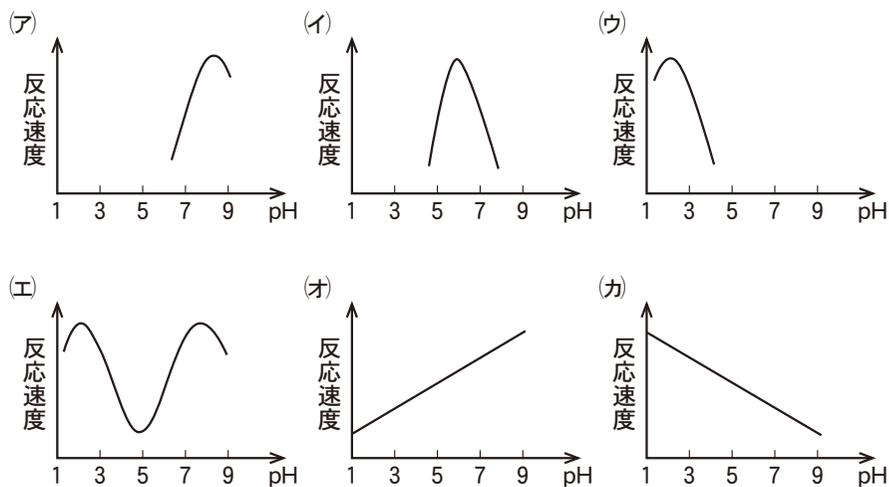
合成高分子のうち、溶液中のイオンを別のイオンと交換する働きを持つ合成樹脂をイオン交換樹脂という。イオン交換樹脂は、さまざまなイオンを含む水溶液からの脱イオン水製造や、アミノ酸・タンパク質の精製などにも利用される。

問1 下線部(a)について、天然のタンパク質を加水分解して得られるアミノ酸の中で鏡像異性体が存在しないアミノ酸の名称を書け。また、結晶中や水溶液中において、アミノ酸のように一つの分子の中に正と負の電荷をもち、全体として電荷が0であるイオンの一般的な名称を書け。

問 2 下線部(b)について、次の(1)および(2)に答えよ。

- (1) 赤血球に含まれるヘモグロビンは、複数のポリペプチドが集まって高次構造を形成して機能する。このように、折りたたまれたポリペプチドが複数集まって形成されるタンパク質の高次構造の名称を書け。また、ヘモグロビンのように水に溶けやすくコロイド溶液になるタンパク質は、その形状から何タンパク質に分類されるか。最も適切な名称を書け。
- (2) タンパク質を構成するアミノ酸の側鎖間に形成されるジスルフィド結合は、タンパク質の高次構造を安定化している。ジスルフィド結合を形成するアミノ酸の名称を書け。

問 3 下線部(c)について、胃液に含まれるペプシンは、タンパク質を加水分解する酵素であり、pH の変化により酵素の活性が変化する。ペプシンがタンパク質を加水分解する反応速度と反応溶液の pH の関係を表すグラフとして最も適切なものを下図の(ア)~(カ)から一つ選び、記号で書け。



問 4 下線部(d)について、次の(1)および(2)に答えよ。

- (1) ある DNA の各塩基の物質量の割合を調べたところ、アデニンの割合が 28 % であった。この DNA に含まれるグアニンの割合を書け。
- (2) ポリヌクレオチドは、隣接するヌクレオチド間のリン酸と糖が脱水縮合して形成される。この時、隣接するヌクレオチド間においてリン酸と糖の間で形成される結合の名称を書け。

問 5 下線部(e)について、次の(1)~(3)に答えよ。

- (1) 塩化ビニルの構造式を書け。
- (2) 2 種類以上の単量体を混合してできる重合体の名称を書け。
- (3) アクリロニトリルとアクリル酸メチル $\text{CH}_2\text{CH}-\text{COOCH}_3$ が 2 : 1 の物質量の比で重合して得られた繊維の平均分子量は 9.6×10^4 であった。ここで平均分子量は、各分子の分子量の総和を分子の総数で割った値である。この繊維は、一分子あたり平均何個の $-\text{CN}$ を含むか求めよ。ただし、繰り返し構造に含まれない両末端の原子もしくは原子団は無視できるものとし、有効数字は 2 桁とする。計算の過程も示せ。

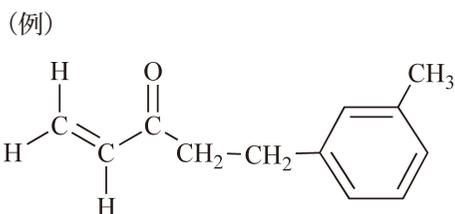
問 6 下線部(f)について、次の(1)および(2)に答えよ。

- (1) 塩化ナトリウム水溶液を十分量の陰イオン交換樹脂を詰めたカラムに流した。カラムから流出するイオンをイオン式ですべて書け。ただし、水の電離は無視できるものとする。

- (2) 陽イオン交換樹脂を詰めたカラムに pH が 4.0 の緩衝液に溶かしたグルタミン酸、アラニン、リシンの混合溶液を流した。次に、pH が 4.0 の緩衝液を流して十分洗った後、最後に pH が 7.0 の緩衝液をカラムに流した。pH が 7.0 の緩衝液で溶出されるアミノ酸の名称を書け。また、そのアミノ酸が、pH が 4.0 の緩衝液中で樹脂に吸着し、その後、pH が 7.0 の緩衝液により溶出される理由を説明せよ。ただし、グルタミン酸、アラニン、リシンの等電点は、それぞれ 3.2、6.0、9.7 である。

3

【注意】 構造式は下の(例)にならって簡略に示せ。



I 次の文章を読んで、問1～問6に答えよ。

ベンゼン C_6H_6 は、炭素数が同じアルカンに比べて含まれる水素原子の数が少ないため、炭素原子間の結合に単結合だけでなく不飽和結合も持った構造であると推測される。しかし、実際のベンゼンの構造は、六つの炭素原子が等しい炭素原子間の距離で環状に結合し、それぞれの炭素に水素原子が一つ結合した構造をしている。そのため、ベンゼン環の二つの水素が同じ原子団で置換された芳香族化合物には、原子団の結合位置の関係によって決まる、*o*- (オルト)、*m*- (メタ)あるいは *p*- (パラ)の三つの異性体のみが存在する。

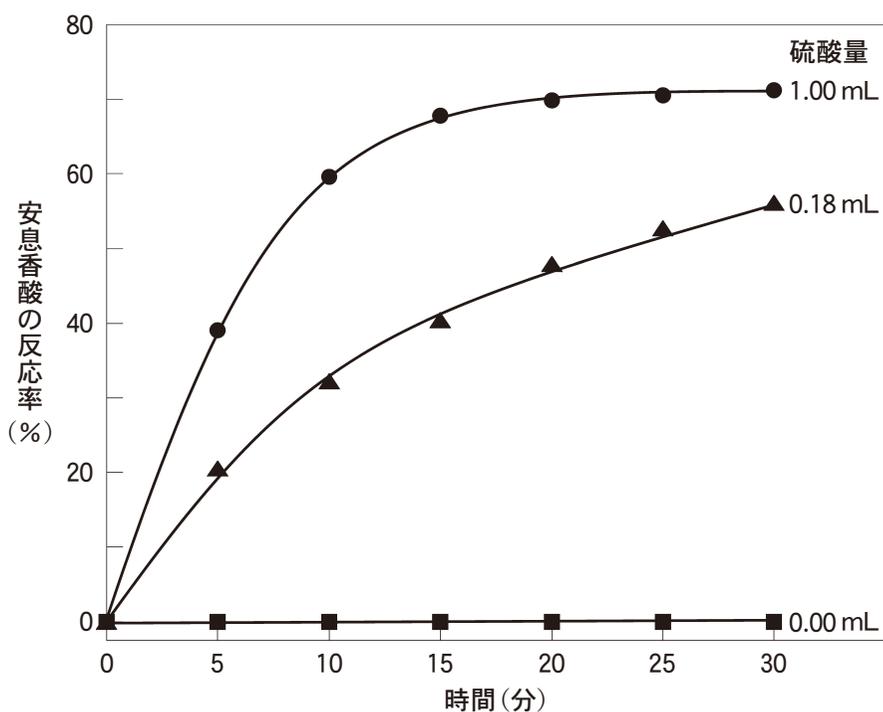
クロロベンゼンに触媒を用いて塩素の単体を作用させると、塩素原子を二つ持つ化合物 A が生成する。化合物 A は融点 $54^\circ C$ の昇華しやすい固体で、防虫剤として用いられる。

フェノールの水溶液に臭素水を加えると、白色の沈殿が直ちに生成する。この沈殿は、ベンゼン環に臭素が複数置換した化合物 B である。

ナフタレンを酸化バナジウム(V)を触媒に用いて酸化すると、化合物 C が得られる。化合物 C に濃硫酸を加えて過剰のエタノールを反応させると、同じ原子団が二つベンゼン環に置換した化合物 D が生成する。

II 次の文章を読んで、問7および問8に答えよ。

エステルはカルボン酸とアルコールの縮合反応により得られる。下図は安息香酸 2.00 g と過剰量のメタノール 8.00 mL の混合液に 0.00~1.00 mL の硫酸を加え 90 °C の水浴上で加熱し、一定時間ごとに安息香酸の反応率を測定した結果である。ただし、反応中に蒸発したメタノールは冷却して液化し、混合液にもどすものとする。



(森下浩史, 長崎大学教育学部教科教育学研究報, 8, 73, (1985))

問 7 安息香酸とメタノールからエステルが生成する反応式を書け。ただし、有機化合物は構造式で書け。

問 8 図において、硫酸を 1.00 mL 加えた場合は、20 分以上加熱しても安息香酸の反応率は高くない。その理由を説明せよ。

Ⅲ 次の文章を読んで、問 9～問 12 に答えよ。

油脂は高級脂肪酸とグリセリンのエステルである。油脂のけん化で得られる高級脂肪酸の塩はセッケンと呼ばれる。^(c)セッケン水溶液に油滴を加えて振り混ぜると、セッケン分子は油滴を取りかこみ、油滴を水中に分散させる。また、セッケン水溶液の表面張力は水の表面張力に比べて小さくなる。これらの現象^(d)によりセッケンは汚れを落とす洗剤として用いられている。しかし、硬水や強酸性溶液中ではセッケンの洗浄能力は低下する。これに対し、合成洗剤である直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムは硬水、酸性溶液中でも洗剤として使用する^(e)ことができる。

問 9 下線部(c)について、三つの高級脂肪酸、パルミチン酸(分子式 $C_{15}H_{31}COOH$)、オレイン酸(分子式 $C_{17}H_{33}COOH$)、リノール酸(分子式 $C_{17}H_{31}COOH$)で構成されている油脂 E に関する(1)および(2)に答えよ。

(1) 油脂 E 1.00 g をけん化するために必要な水酸化カリウムは 192 mg であった。このとき、油脂 E の平均分子量を求めよ。有効数字は 3 桁とする。導出の過程も示せ。

(2) 油脂 E 100 g に過剰量のヨウ素を加えると、95.8 g のヨウ素が油脂 E に付加した。このとき、(1)で求めた分子量も用いて、油脂 E を構成するパルミチン酸、オレイン酸、リノール酸の物質量の比を $1 : x : y$ として求めよ。有効数字は 2 桁とする。導出の過程も示せ。

問10 下線部(d)について、セッケン水溶液の表面張力が小さくなる理由は、水溶液表面上でのセッケン分子の並び方に関係している。水溶液表面でセッケン分子はどのような並び方になっているのか説明せよ。

問11 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムはアルキルベンゼンから二段階の反応で合成される。その二つの反応式を書け。ただし、有機化合物はアルキル基を R-と略した構造式で書け。

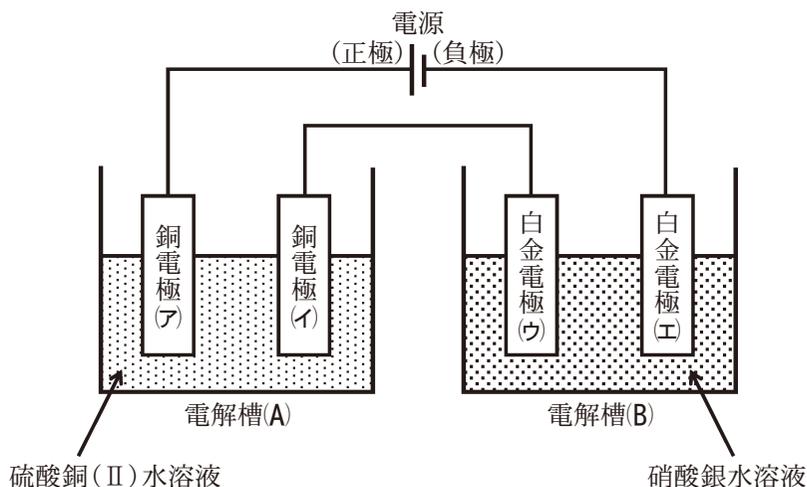
問12 下線部(e)について、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムの洗浄能力が硬水中でも低下しない理由を説明せよ。

- 4 次の文章を読んで、問1～問7に答えよ。ただし、電気分解で起こる反応は、各電極で通電によって起こる主な化学反応のみとし、水溶液の体積は電気分解の前後で変化しないものとする。

電解槽(A)および(B)を直列につないだ下図の電解装置を作製した。電解槽(A)には0.100 mol/Lの硫酸銅(II)水溶液1.00 Lを入れ、電極(ア)および(イ)にはともに銅を使用した。^(a)電解槽(B)には0.100 mol/Lの硝酸銀水溶液1.00 Lを入れ、電極(ウ)および(エ)にはともに白金を使用した。このときの硫酸銅(II)水溶液は酸性で、硝酸銀水溶液はほぼ中性であった。

この装置の回路に電流を流し電気分解を行ったところ、^(b) (1) の電極では気体が発生し、いくつかの電極では金属が析出した。析出した金属の質量が最も大きい電極では4.32 gの金属が析出していた。

電気分解後、電解槽(A)および(B)から電極を速やかに取り出し、電解槽の水溶液をよく攪拌した。攪拌後、^(c) それぞれの電解槽から200 mLずつ水溶液を取り出した。取り出した水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えたところ、^(d) どちらの水溶液でも沈殿が析出した。そこで、沈殿が析出なくなるまで十分量的水酸化ナトリウム水溶液を添加した。



問 1 下線部(a)について、硫酸銅(Ⅱ)は以下の①～③のどの塩の種類に分類されるかを選び、記号で書け。また、その理由を説明せよ。

- ① 酸性塩 ② 正 塩 ③ 塩基性塩

問 2 電気分解で還元反応が起こる電極を、図の電極(ア)～(エ)の中から二つ選び、記号で書け。また、それらの電極で起こる還元反応を、電子 e^- を含むイオン反応式でそれぞれ書け。

問 3 下線部(b)の空欄 にあてはまる電極を、図の電極(ア)～(エ)の中から一つを選び、記号で書け。また、この電極で起こる反応を、電子 e^- を含むイオン反応式で書け。

問 4 回路を流れた電気量を C 単位で求めよ。有効数字は 3 桁とする。計算の過程も示せ。

問 5 下線部(c)で、電解槽(B)から取り出した水溶液の pH を求めよ。有効数字は 2 桁とする。計算の過程も示せ。必要があれば、 $\log_{10} 2 = 0.30$ を用いよ。

問 6 下線部(d)について、電解槽(A)および(B)から取り出した水溶液で沈殿した化合物の化学式をそれぞれ書け。また、それらの化合物の色を以下の①～③からそれぞれ選び、記号で書け。同じ記号を繰り返し選んでもよい。

- ① 青白色 ② 褐 色 ③ 黒 色

問 7 下線部(d)について、電解槽(A)から取り出した水溶液で沈殿した化合物の質量を g 単位で求めよ。有効数字は 3 桁とする。計算の過程も示せ。