

## 化学基礎・化学 (4 問)

### 注 意 事 項

- 1 計算に必要な場合には、次の原子量および数値をもちいよ。

H : 1.00      He : 4.00      C : 12.0      N : 14.0

O : 16.0      Na : 23.0      Al : 27.0      S : 32.0

Cl : 35.5      Br : 80.0      Ba : 137

気体定数  $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$

- 2 計算問題を解答する場合には有効数字に注意し、必要ならば四捨五入すること。

〔 I 〕 次の問 1 と問 2 の答えを解答欄に記入せよ。

問 1 次の①～④の文章を読み、以下の(i)～(iii)の問いに答えよ。

①  の単体は密度が大きく、自動車用の二次電池や放射線の遮蔽材料<sup>しゃへい</sup>としてもちいられる。 の 2 価イオンを含む溶液は塩化物イオンと反応して白色沈殿を生じる。また、この白色沈殿は熱水に溶ける。

②  の合金は硬くて丈夫なため、ガスタービンなどの工業製品にもちいられる。リチウムを含む の酸化物はリチウムイオン電池の正極活物質として利用される。また、 の塩化物の無水塩は青色であるが、水を吸収すると淡赤色の六水和物になるので、水の検出に利用される。

③  の単体は化学的に安定で電気分解における電極などにもちいられる。 を微粉末にすると化学反応の触媒作用が大きく、工業用触媒や自動車の排気ガス浄化用触媒として利用される。また、 の単体の結晶構造は面心立方格子に分類される。

④  の単体は銀白色の光沢をもち、展性、延性に富んでいる。融点が比較的低温では湿った空気中でもさびにくい。銅との合金は青銅として知られる。

(i)  ～  にあてはまる最も適切な金属を以下の中から選び、元素記号で記せ。

亜鉛・金・銀・クロム・コバルト・水銀・スズ・  
タンガステン・鉛・ニッケル・白金・マンガン

(ii) 下線部(a)に関して，以下の問いに答えよ。

大気中の二酸化炭素は一定割合の  $^{14}\text{C}$  を含む。植物は大気中の二酸化炭素を取り入れて，光合成をしている。しかし，枯死したり，伐採された植物は大気から二酸化炭素を取り入れないため，植物内の  $^{14}\text{C}$  は放射線を放出して半減期に従って減少していく。ある遺跡で発見された木片の  $^{14}\text{C}$  の割合を調べると，大気中に含まれる量の 12.5 %であった。この木片は，今から何年前に伐採された木の一部であると考えられるか。なお，答えの数値は有効数字 2 桁で記せ。ただし， $^{14}\text{C}$  の半減期を 5730 年とし，大気中の  $^{14}\text{C}$  の割合は年代によらず一定であるとする。

(iii) 下線部(b)に関して，以下の(1)~(3)の問いに答えよ。

- (1) この結晶中の金属原子の配位数を整数で記せ。
- (2) 図 1 に示す面心立方格子では 6 個の原子を頂点とする正八面体が形成されている。金属原子の半径を  $r$  として，この正八面体の一辺の長さを， $r$  を使った式で記せ。ただし，それぞれの金属原子は球形であり，他の原子と接しているものとする。
- (3) ある金属は，正八面体の中心にできる隙間に水素原子を 1 個収容する性質をもつ。図 1 中の破線で示した正八面体と同等なすべての隙間に水素原子が 1 個ずつ収容されるとき，単位格子あたりに収容される水素原子の個数を整数で記せ。

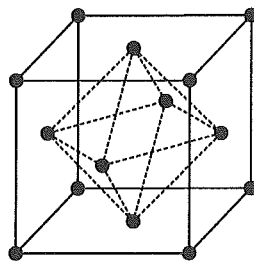


図 1 面心立方格子

問 2 次の文章を読み、以下の(i)~(vi)の問いに答えよ。

金属アルミニウム片を水酸化ナトリウム水溶液に加えると、すべて溶解した。  
(c) この溶液に弱酸性を示すまで硫酸を加えると、無色透明の溶液が得られた。この溶液に硫酸カリウムを加えて濃縮すると固体 A が析出した。固体 A に含まれる分子あるいはイオンの物質量を以下の三つの実験によって 1 種類ずつ決定した。

[実験 1] 固体 A 9.48 g を水に完全に溶解し、これ以上沈殿が生じなくなるまで塩化バリウム水溶液を加えると、沈殿 B 9.32 g が生じた。

[実験 2] 固体 A 9.48 g を 300 °C に加熱すると、<sup>(d)</sup> 水和水が水蒸気として放出され質量が減少し、5.16 g になった。加熱した後の固体から水分は検出されなかった。

[実験 3] 固体 A 9.48 g を水 100 mL に溶解し、1.0 mol/L の NH<sub>3</sub> 水 100 mL を加えると沈殿 C が生じた。 平衡に達した後、沈殿 C を完全に分離した<sup>(e)</sup> 後の溶液には 0.040 mol の NH<sub>3</sub> と 0.060 mol の NH<sub>4</sub><sup>+</sup> が含まれていた。

- (i) 下線部(c)に関して、この反応の化学反応式を記せ。
- (ii) 下線部(d)に関して、生じた沈殿 B の化学式と物質量[mol]をそれぞれ記せ。  
なお、答えの数値は有効数字 2 桁で記せ。ただし、沈殿の水への溶解は無視できるものとする。
- (iii) 固体 A 9.48 g に含まれていた水和水の物質量[mol]を求め、有効数字 2 桁で記せ。
- (iv) 下線部(e)に関して、生じた沈殿 C の化学式とその物質量[mol]をそれぞれ記せ。なお、答えの数値は有効数字 2 桁で記せ。ただし、平衡に達した水溶液中での NH<sub>3</sub> の電離、沈殿の溶解、水に溶解した NH<sub>3</sub> が気体として大気中に拡散する影響は無視できるものとする。

- (v) 固体 A の成分には、実験 1～3 の結果をそれぞれもちいて求めることができる水和水およびイオンの他に、1 価の陽イオンが含まれている。固体 A が全体として電気的に中性であることを考慮し、固体 A 9.48 g に含まれている 1 価の陽イオンの物質量 [mol] を求め、有効数字 2 桁で記せ。
- (vi) 固体 A に含まれる 1 価の陽イオン 1.0 mol あたりの質量 [g] を求め、有効数字 2 桁で記せ。

〔Ⅱ〕 次の問 1 と問 2 の答えを解答欄に記入せよ。

問 1 次の文章を読み、以下の(i)~(iv)の問いに答えよ。

ヘリウム 3.60 g とメタノール 11.2 g が、温度および容積が可変であるピストン付き密閉容器内(図 1)に封入されている。ピストンは水平方向に抵抗なくなめらかに動き、容器内には常に  $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$  の圧力がかかっている。ヘリウムおよびメタノール蒸気は理想気体としてふるまい、メタノールの蒸気圧曲線は図 2 で表されるものとする。また、液体のメタノールへのヘリウムの溶解、および液体のメタノールの体積は無視できるものとする。

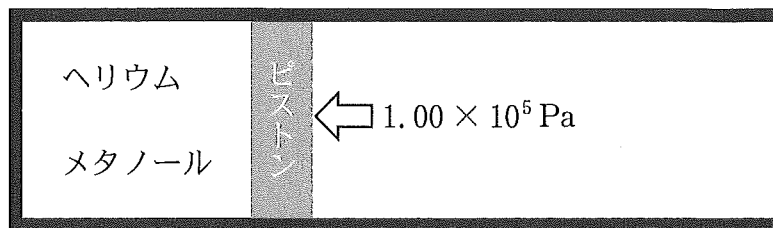


図 1 ピストン付き密閉容器に封入されたヘリウムとメタノール

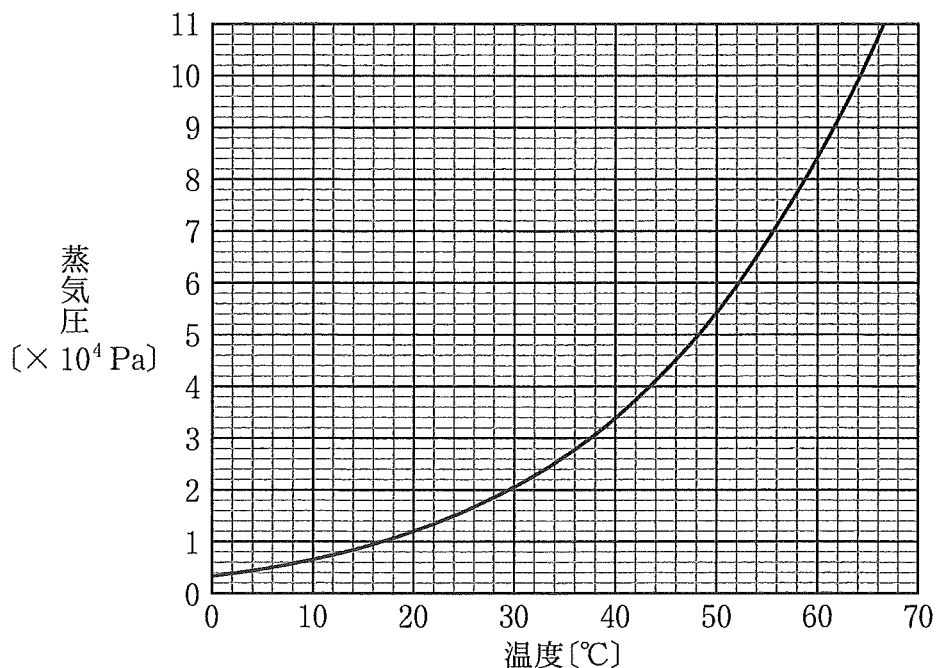


図 2 メタノールの蒸気圧曲線

- (i) 容器内の温度を  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  に保ったまま平衡になるまで放置したところ、メタノールはすべて蒸気となった。このときのメタノールのモル分率、およびメタノールの分圧 [Pa] を求め、有効数字 2 桁で記せ。
- (ii) 容器内の温度を  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  から徐々に下げたところ、ある温度で液体のメタノールが生じた。このときの温度 [ $^{\circ}\text{C}$ ] を求め、整数で記せ。
- (iii) (ii) の状態から容器内の温度を徐々に下げて  $17\text{ }^{\circ}\text{C}$  にした。このときのヘリウムの分圧 [Pa]、およびヘリウムとメタノールからなる混合気体の体積 [L] を求め、有効数字 2 桁で記せ。
- (iv) (iii) の状態において、容器内で液体として存在しているメタノールの質量 [g] を求め、有効数字 2 桁で記せ。

問 2 次の文章を読み、以下の(i)~(iii)の問いに答えよ。

一般に物質の化学変化には熱の出入りがともなう。また、物質の状態が変化するときや物質が溶解するときにも熱の出入りがともなう。<sup>(a)</sup> 状態変化にともなう熱<sup>(b)</sup>である融解熱や蒸発熱の大きさは分子間にはたらく引力が大きいほど大きくなる。極性の有無によらず、すべての分子間にはたらく弱い引力である  力、極性分子間にはたらく静電的な引力、水素結合などを総称して分子間力という。

水素結合は  の大きな原子の間に水素をなかだちとしてできる結合で、一般に水素結合によって生じる引力の方が  力より大きい。  は希ガスを除く元素の周期表の右上に位置する元素ほど大きい。

(i)  と  にあてはまる最も適切な語句をそれぞれ記せ。

(ii) 下線部(a)に関して、水の状態変化についての以下の(1)と(2)の問いに答えよ。

ただし、氷と水の比熱は温度、圧力によらずそれぞれ  $2.1 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$ 、 $4.2 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$  とし、 $0^\circ\text{C}$ における氷の融解熱、 $100^\circ\text{C}$ における水の蒸発熱は圧力によらずそれぞれ  $6.0 \text{ kJ}/\text{mol}$ 、 $40.7 \text{ kJ}/\text{mol}$  とする。

(1) 大気圧下において、 $0^\circ\text{C}$ の氷  $1.0 \text{ kg}$  を加熱し、 $100^\circ\text{C}$ の水蒸気にするために必要な熱量 [kJ] を求め、有効数字 2 桁で記せ。

(2) 水の状態図を次ページの図 3 に示す。一定の圧力  $p_A$  または  $p_B$  の条件で水を加熱し、温度を  $T_1$  から  $T_2$  まで上昇させた。加えた熱量に対する温度変化の特徴をもっとも適切に表している図を次ページの(あ)~(か)の中から一つずつ選び、記号で記せ。



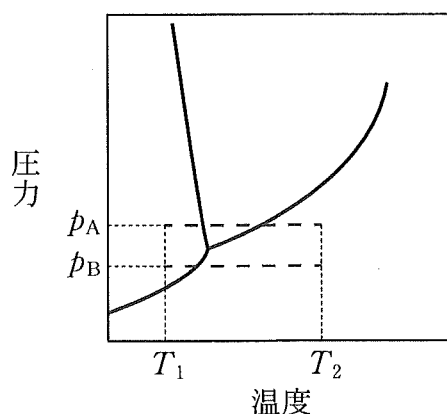
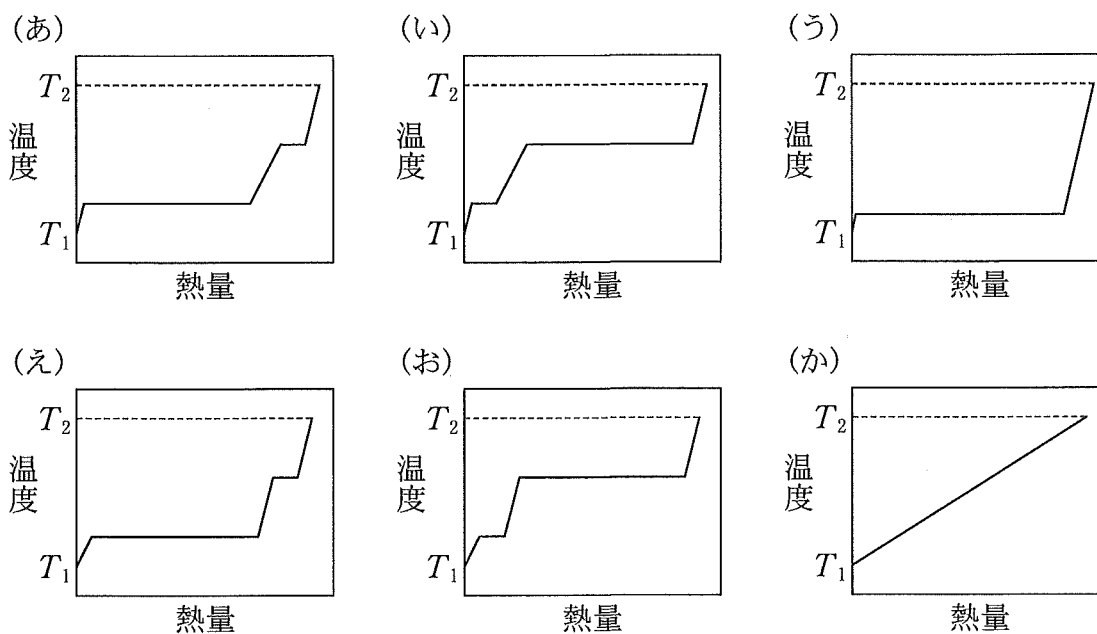


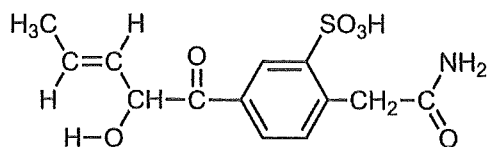
図3 水の状態図



(iii) 下線部(b)に関して、グルコース( $C_6H_{12}O_6$ )とスクロース( $C_{12}H_{22}O_{11}$ )の混合物 20.0 g を 400 g の水に完全に溶かした。この水溶液を加熱すると大気圧下で沸点が  $0.13^\circ C$  上昇した。混合物中のグルコースの質量 [g] を求め、有効数字 2 桁で記せ。ただし、この水溶液は希薄溶液とみなせるものとし、水のモル沸点上昇は  $0.52 K \cdot kg/mol$  とする。

- 〔Ⅲ〕 互いに異性体の関係にあるアルケン A と B に関して、次の①～④の記述を読み、以下の(i)～(vi)の問いに答えよ。ただし、構造式は、例にならって記せ。また、鏡像異性体(光学異性体)が存在する場合、それらを区別する必要はない。

構造式の例：



- ① アルケン A の分子式は  $C_nH_{2n}$  ( $n$  は整数) で表され、1 分子の臭素を付加させると化合物 C が得られる。C の分子量は A のおよそ 3.9 倍である。
- ② アルケン A に水素を付加させるとアルカン D が得られる。一方、アルケン B に水素を付加させるとアルカン E が得られる。E は室温、大気圧下で気体であり、分岐構造をもつ最小のアルカンである。
- ③ アルケン A に触媒をもちいて水を付加させると、互いに異性体の関係にある化合物 F および G の混合物が得られる。F を酸化すると分子量が減少して、沸点がおよそ  $80^\circ\text{C}$  の中性化合物 H が得られる。一方、G を酸化すると  $150^\circ\text{C}$  以上の沸点をもつカルボン酸 I が得られる。一般にカルボン酸は分子間の水素結合による二量体(会合体)を形成しやすいため、カルボン酸の沸点は同程度の分子量のアルコールの沸点に比べて高い。<sup>(a)</sup>
- ④ アルケン B に触媒をもちいて水を付加させると、2 種類の化合物 J および K が得られる。K を酸化するとカルボン酸 L が得られるが、J は同じ条件で酸化されにくい。<sup>(b)</sup> J の構造異性体である化合物 M は、エタノールに濃硫酸を加え、 $130^\circ\text{C}$  に加熱すると得られる。M は、J に比べて水と混ざり 

ア
---

、沸点は 

イ
---

。

(i) アルケン A ( $C_nH_{2n}$ ) の炭素数  $n$  を求め、整数で記せ。

(ii) 下線部(a)に関して、酢酸の二量体(会合体)の構造を、構造式の例にならって記せ。ただし、水素結合は点線( $\cdots$ )をもちいて表せ。

(iii) 下線部(b)に関して，化合物 J, K, L, M のうち，次の(1)と(2)の記述にそれぞれ当てはまる化合物をすべて選び，記号で答えよ。同じ記号を繰り返し使ってよい。

(1) ナトリウムと反応して，気体が発生する。

(2) 炭酸水素ナトリウム水溶液と反応して，気体が発生する。

(iv) 

ア
---

 と 

イ
---

 のそれぞれに当てはまる最も適切な語句の組み合わせを次の(あ)～(え)の中から一つ選び，記号で答えよ。

	ア	イ
(あ)	やすく	低い
(い)	やすく	高い
(う)	にくく	低い
(え)	にくく	高い

(v) 化合物 A, B, H, J の構造式をそれぞれ記せ。

(vi) 化合物 A ~ M の中から，不斉炭素原子を含む化合物をすべて選び，記号で答えよ。該当する化合物がない場合は「なし」と記せ。

〔IV〕 次の問 1 と問 2 の答えを解答欄に記入せよ。

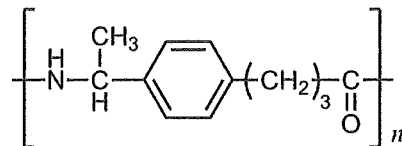
問 1 次の文章を読み、以下の(i)~(iii)の問いに答えよ。

人工的に合成したポリマーは人類の日々の暮らしに欠かせないものとなっている。例えば  と  を縮合させて得られる PET は飲料の持ち運びなどにもちいられるペットボトルの材料である。この縮合反応では  の  基と呼ばれる官能基と、  の  基と呼ばれる官能基が反応してエステル結合が形成される。別な代表例としてナイロン 66 が挙げられる。このポリマーはヘキサメチレンジアミンとアジピン酸を脱水縮合させることで得られ、反応にはヘキサメチレンジアミンのアミノ基とアジピン酸の  基とが必要である。形成される結合はアミド結合と呼ばれる。上述の縮合反応は生物ももちいている。タンパク質はアミノ酸がアミド結合により重合したものであり、油脂はグリセリンと高級脂肪酸がエステル結合したものである。<sup>(a)</sup> 脱水縮合は水分子をもちいて分解することができるため、生体内における栄養素のリサイクルに有用な縮合である。

(i)  ~  に当てはまる最も適切な語句をそれぞれ記せ。

(ii) PET とナイロン 66 の構造式を、構造式の例にならって記せ。

構造式の例：



(iii) 下線部(a)に関して，以下の問いに答えよ。

ある油脂 4.42 g を完全にけん化するためには水酸化ナトリウム 0.600 g が  
必要である。この油脂の分子量を求め，整数で記せ。また，この油脂が単一の  
高級脂肪酸から構成されるとき，けん化により得られる高級脂肪酸の塩を示性  
式で記せ。ただし，高級脂肪酸の炭素原子の数は偶数であり，三重結合をもた  
ないものとする。

問 2 次の文章を読み、以下の(i)~(iii)の問いに答えよ。

タンパク質を構成する  $\alpha$ -アミノ酸は塩基や酸、アルコールと反応する性質をもつ。例えば、グリシンを無水酢酸と反応させると、化合物 A と酢酸が生じ、この反応は オ 化反応と呼ばれている。また、メタノールと反応した場合、エステル化反応が起き、化合物 B と水が生じる。タンパク質中では隣り合う  $\alpha$ -アミノ酸同士がアミド結合を形成している。グルタミン酸がペプチドの**(b)**アミノ末端(N末端)にある場合は図1で示すように、分子内で自発的にアミド結合を形成する反応(ピログルタミル化)が一定の割合で起こる。

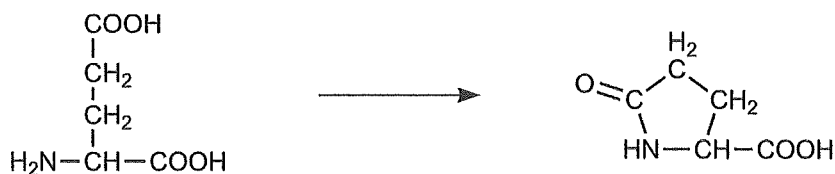


図1 グルタミン酸のピログルタミル化

- (i) オ にあてはまる最も適切な語句を記せ。
- (ii) 化合物 A と化合物 B の構造式を、次ページの  $\alpha$ -アミノ酸の一般構造式の例にならって記せ。
- (iii) 下線部(b)に関して、次の文章を読み、次ページの(1)と(2)の問いに答えよ。

N末端にグルタミン酸を含む分子量 637 のペプチド C について解析を行ったところ、①~⑥の情報が得られた。ただし、ペプチド C を構成するグルタミン酸以外の  $\alpha$ -アミノ酸は次ページの表 1 に示すもののいずれかであり、N末端のグルタミン酸は完全にピログルタミル化されているものとする。

- ① ペプチド C は 4 種類の  $\alpha$ -アミノ酸から構成されている。
- ② ペプチド C をある酵素で切断すると、トリペプチド D とジペプチド E が得られる。
- ③ トリペプチド D を完全に加水分解し、硫化鉛(II)水溶液を加えると、黒色沈殿が得られる。
- ④ トリペプチド D はキサントプロテイン反応に陽性である。
- ⑤ ジペプチド E は不斉炭素を 2 個もつ  $\alpha$ -アミノ酸を含んでいる。
- ⑥ ジペプチド E をエタノールに溶かし、少量の濃硫酸を加えて加熱すると、ジペプチド E より 56 大きい分子量をもつ化合物のみが生じる。

(1) ペプチド C に含まれるグルタミン酸以外の  $\alpha$ -アミノ酸 3 種類を表 1 から選び、略号で記せ。

(2) ジペプチド E の構造を、 $\alpha$ -アミノ酸の一般構造式の例にならって記せ。

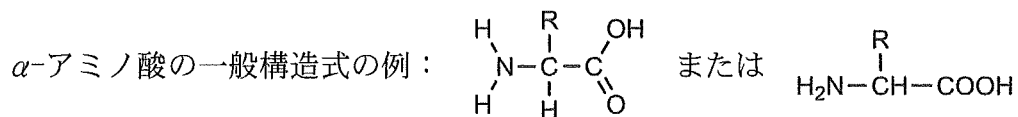


表 1  $\alpha$ -アミノ酸の候補

名称	略号	分子量	側鎖 —R の構造
アラニン	Ala	89	—CH <sub>3</sub>
ロイシン	Leu	131	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{—CH}_2\text{—CH—CH}_3 \end{array}$
イソロイシン	Ile	131	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{—CH—CH}_2\text{—CH}_3 \end{array}$
アスパラギン酸	Asp	133	—CH <sub>2</sub> —COOH
グルタミン酸	Glu	147	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —COOH
リシン	Lys	146	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —NH <sub>2</sub>
システイン	Cys	121	—CH <sub>2</sub> —SH
チロシン	Tyr	181	—CH <sub>2</sub> —  —OH