

# 化 学

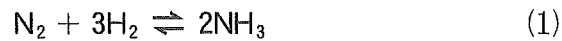
計算のために必要であれば、次の値を用いなさい。

原子量：H 1.00 C 12.0 O 16.0

ファラデー定数： $9.65 \times 10^4$  C/mol, アボガドロ定数： $6.02 \times 10^{23}$  /mol

I 次の文章を読んで、問1～4に答えなさい。(配点19点)

窒素と水素からアンモニアを合成する反応は、アンモニア生成に伴い発熱する可逆反応であり、反応式は以下となる。



式(1)の反応が平衡にある場合、一定圧力下で温度を上げるとアンモニアの量は  する。通常アンモニア合成は酸化鉄を主成分とする触媒を用いて高温・高圧条件下で行う。触媒を用いることで、 、活性化エネルギーが  別の反応経路ができるため、反応速度が大きくなる。

問 1  ~  にあてはまる語句として正しい組み合わせを選択肢  
①~⑧の中から番号で答えなさい。

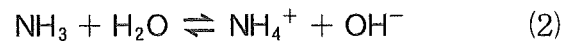
選択肢	ア	イ	ウ
①	増加	反応熱が低下し	大きい
②	減少	反応熱が低下し	大きい
③	増加	反応熱が低下し	小さい
④	減少	反応熱が低下し	小さい
⑤	増加	反応熱は変わらず	大きい
⑥	減少	反応熱は変わらず	大きい
⑦	増加	反応熱は変わらず	小さい
⑧	減少	反応熱は変わらず	小さい

問 2 式(1)について、以下の問いに答えなさい。ただし、気体定数は  $R[\text{Pa}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})]$  とし、全ての気体は理想気体としてふるまうものとする。

- (i) ある温度  $T[\text{K}]$  のときの窒素、水素、アンモニアの分圧がそれぞれ  $p_{\text{N}_2}[\text{Pa}]$ ,  $p_{\text{H}_2}[\text{Pa}]$ ,  $p_{\text{NH}_3}[\text{Pa}]$  である場合の圧平衡定数  $K_p$  を答えなさい。
- (ii) 濃度平衡定数を  $K_c$  としたときに、圧平衡定数  $K_p$  と  $K_c$  の間に成り立つ関係を式で答えなさい。

問 3 反応容器の容積と温度が一定の条件で、窒素 3.00 mol と水素 3.00 mol を反応させた。系が平衡状態となった後の容器の圧力は元の圧力の 0.700 倍であった。このときの水素の分圧が  $1.00 \times 10^7 \text{ Pa}$  であった場合に、圧平衡定数を単位も含めて有効数字 3 桁で答えなさい。

問 4 アンモニアを水に溶解させるとアンモニウムイオンが生成する。その際の反応式は以下である。ただし、水のイオン積は  $1.0 \times 10^{-14}(\text{mol/L})^2$ ,  $\log_{10}2 = 0.30$  とする。



- (i) 式(2)において、 $0.10 \text{ mol/L}$  アンモニア水溶液の pH を有効数字 2 桁で答えなさい。ただし、アンモニアの電離度は  $0.010$  とする。
- (ii) (i)の水溶液  $20 \text{ mL}$  に  $0.010 \text{ mol/L}$  塩酸を  $10 \text{ mL}$  加えた水溶液の pH を有効数字 2 桁で答えなさい。

Ⅱ 第4周期までのアルカリ金属の性質について、以下の文章を読んで、問1～7に答えなさい。(配点19点)

アルカリ金属のイオン化エネルギーは同一周期の他の原子と比べると 。アルカリ金属の同族内でイオン化エネルギーを比べると、 >  >  の順である。一方、アルカリ金属のイオン化傾向は  >  >  の順である。アルカリ金属の単体は融塩電解で得られ、それらの密度は  >  >  の順である。アルカリ金属の塩の多くは水に対する溶解度が高いため、沈殿生成反応でアルカリ金属の存在を確認することは難しい。そこでアルカリ金属イオンの存在を確認する簡便な方法として、 が用いられている。

問1  に入る適切な言葉として、(大きい, 小さい)のいずれかを答えなさい。

問2  ~  ならびに  ~  のそれぞれにあてはまる第4周期までのアルカリ金属を元素記号で答えなさい。

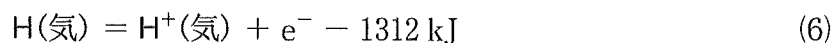
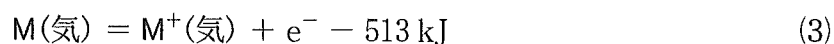
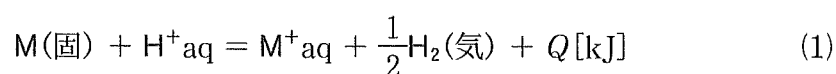
問3 第4周期までのアルカリ金属の単体は体心立方格子の結晶構造をとり、いずれの原子も中性子が陽子より一つ多い同位体からなるとする。また、第2周期のアルカリ金属の原子半径を  $r$  とすると、第3周期と第4周期のアルカリ金属の原子半径はそれぞれおよそ  $1.2r$  と  $1.5r$  である。これらの条件に基づいて、 ~  にあてはまる第4周期までのアルカリ金属を元素記号で答えなさい。

問4  にあてはまる適切な語句を答えなさい。

問 5 下線部(A)に関して, (i), (ii)の問いに答えなさい。

(i) 反応熱は, 反応経路によらず, 反応のはじめの状態と終わりの状態で決まる。この法則は何の法則と呼ばれるかを答えなさい。

(ii) アルカリ金属の原子を M と表記すると, アルカリ金属のイオン化傾向は式(1)の熱化学方程式の反応熱  $Q$  の大きさの順に対応している。(i)の法則に基づき, 式(2)~(7)を用いることで, 式(1)の反応熱  $Q$  [kJ] を答えなさい。さらに, 式(1)の化学反応が発熱反応か吸熱反応かもあわせて答えなさい。

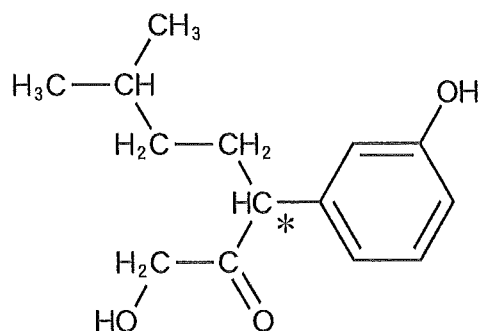


問 6 下線部(B)に関して, アルカリ金属の塩化物を  $\text{MCl}$  とすると,  $\text{MCl}$  の熔融塩電解において陽極と陰極で起こる反応を, それぞれ  $e^-$  を含むイオン反応式で答えなさい。

問 7 下線部(C)に関して, ソーダ石灰ガラスの製造に用いられるアルカリ金属塩を工業的に製造するアンモニアソーダ法(ソルベー法)は複数の工程からなる。その一つの工程に塩化ナトリウムの飽和水溶液からの沈殿生成反応が含まれている。この沈殿生成の化学反応式を答えなさい。

Ⅲ 次の文章を読んで、問1～7に答えなさい。なお、構造式は以下の例にならって書きなさい。(配点19点)

構造式の記入例(\*印は不斉炭素原子を示す。)



分子式  $C_{10}H_{12}O_2$  で表されるエステル A, B, C は、互いに構造異性体の関係にある。

エステル A を水酸化ナトリウム水溶液中で加水分解(けん化)したのち中和すると、芳香族カルボン酸 D と分子式  $C_3H_8O$  で表される化合物 E が生成した。化合物 E を硫酸酸性の二クロム酸カリウムと反応させるとカルボン酸 F が生成した。

エステル B を水酸化ナトリウム水溶液中で加水分解(けん化)したのち中和すると、カルボン酸 F と芳香族化合物 G が生成した。芳香族化合物 G のベンゼン環の炭素原子に結合している水素原子の一つを塩素原子で置換したとすると、得られる構造異性体は2種類である。

エステル C を水酸化ナトリウム水溶液中で加水分解(けん化)したのち中和すると、酢酸と芳香族化合物 H が生成した。芳香族化合物 H をヨウ素と水酸化ナトリウムを含む水溶液に加えたところ、特有の臭気を持つ黄色の沈殿として化合物 I が生じた。

問 1 芳香族カルボン酸 D の名称を書きなさい。

問 2 カルボン酸 F の構造式を書きなさい。

問 3 芳香族化合物 G の構造式を書きなさい。

問 4 化合物 I の名称と分子式を書きなさい。

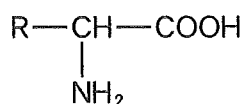
問 5 芳香族化合物 H の構造式を書きなさい。不斉炭素原子が含まれている場合には、その炭素原子に\*印を付けなさい。

問 6 エステル A, B, C の構造式を書きなさい。不斉炭素原子が含まれている場合には、その炭素原子に\*印を付けなさい。

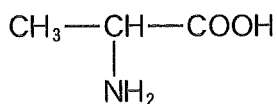
問 7 化合物 A ~ I のうち、不斉炭素原子を有する化合物の記号をすべて答えなさい。該当する化合物がない場合は「なし」と書きなさい。

IV 次の文章を読んで、問1～4に答えなさい。(配点18点)

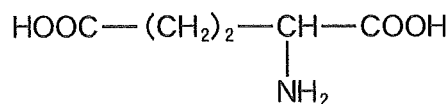
タンパク質を構成するアミノ酸のうち、分子内のアミノ基とカルボキシ基が同じ炭素原子に結合しているアミノ酸は  と呼ばれる。以下にこうしたアミノ酸の一般的な構造式といくつかの例を示す。



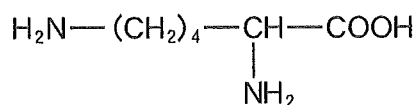
一般的な構造式



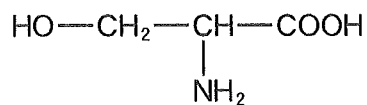
アラニン



グルタミン酸



リシン



セリン

アラニンは側鎖 R がメチル基であり、分子内に不斉炭素原子を持つため、このアミノ酸には  異性体が存在する。<sup>(a)</sup>タンパク質を構成する主要な 20 種類のアミノ酸のうち、 異性体が存在しないのはグリシンのみであり、その側鎖 R は  である。

水溶液中でアミノ酸は、 $\text{H}^+$  がカルボキシ基からアミノ基へ移動して分子内に正と負の両方の電荷がある  イオンとなり、電離平衡の状態が存在する。アミノ酸由来の各イオンの割合は pH によって変化するため、アミノ酸の水溶液は少量の酸や塩基を加えても pH があまり変化しないという  作用を示す。<sup>(b)</sup>また、アミノ酸由来の各イオンの電荷の総和が 0 となる pH は等電点と呼ばれる。<sup>(c)</sup>



問 1 ア ~ オ にあてはまる語句，または化学式を答えなさい。

問 2 下線部(a)について，同じ方向にそろえた 2 枚の偏光板の間に試料を置き，白熱電球から発せられ，試料を透過した光の明るさを目視で観察するという，以下の図 1 に示すような実験を行った。試料には，アラニンのどちらか一方の イ 異性体を純水に溶解させたもの(水溶液 A)と，グリシンを純水に溶解させたもの(水溶液 B)を用意した。試料の透過光の明るさは試料の代わりに純水を置いたときと比較して調べた。ただし，偏光板なしに観察したときの明るさは水溶液 A と水溶液 B と純水でどれも同じであった。このとき，試料の透過光の明るさを正しく表している組み合わせを選択肢①~⑥の中から番号で答えなさい。

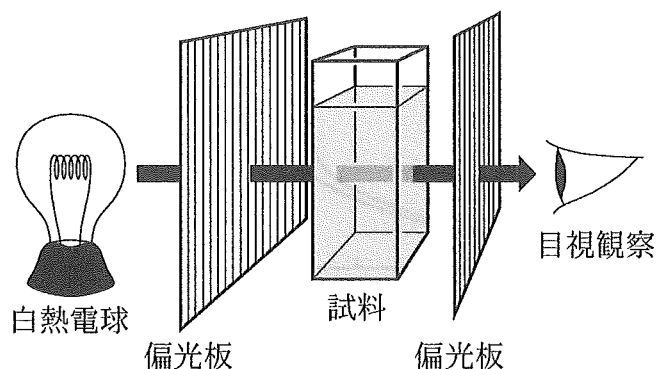


図 1

選択肢	水溶液 A のときの明るさ	水溶液 B のときの明るさ
①	明るくなった	同じであった
②	明るくなった	暗くなった
③	同じであった	明るくなった
④	同じであった	暗くなった
⑤	暗くなった	明るくなった
⑥	暗くなった	同じであった

問 3 下線部(b)について、以下の(i), (ii)の問いに答えなさい。

(i) アラニン, グルタミン酸, ならびにリシンをそれぞれ 50 mL の 0.1 mol/L 塩酸に溶解させて 0.05 mol/L の溶液をつくった。各溶液に対して 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を滴下して滴下量と pH の関係を調べたところ、以下の図 2 のグラフに示される滴定曲線①～③が得られた。アラニンの溶液の滴定曲線を①～③の中から番号で答えなさい。

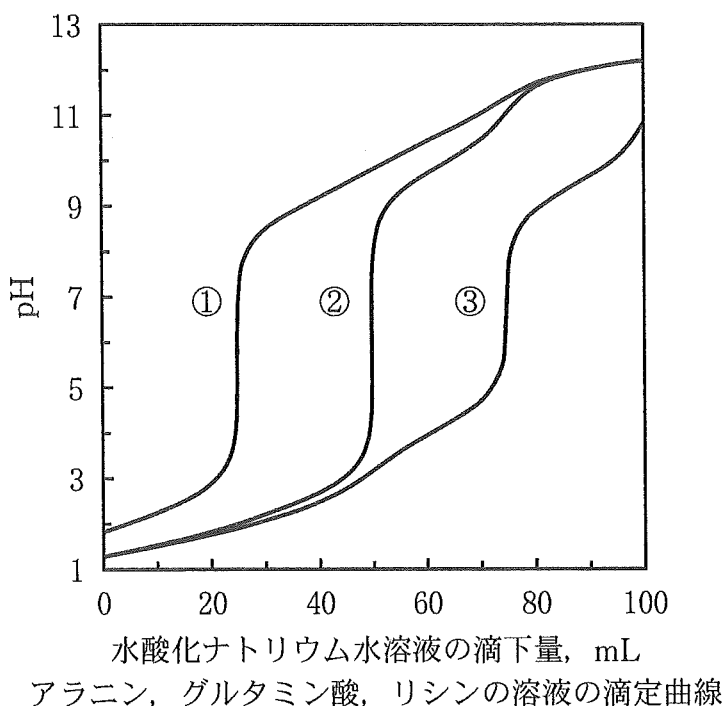
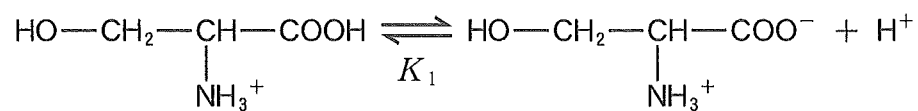


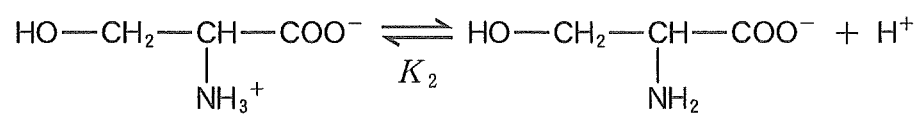
図 2

(ii) スルホ基を官能基としてもつ陽イオン交換樹脂を詰めた円筒(カラム)を用い、(i)で滴定曲線①と③を与えたアミノ酸がともに 0.05 mol/L で 0.1 mol/L 塩酸に溶解している混合溶液からそれらの分離(クロマトグラフィー)を試みた。混合溶液をカラムへ流し込んだのち、まず塩酸と水酸化ナトリウム水溶液で pH 7 に調整した 0.1 mol/L 塩化ナトリウム水溶液を十分な量流し、つぎに pH 10 に調整した同じ濃度の塩化ナトリウム水溶液を十分な量流した。各 pH の溶液を流したときにカラムから流出するアミノ酸の名称を答えなさい。

問 4 下線部(c)について、セリンの水溶液中では以下に示す 2 つの電離平衡が成り立ち、それぞれの電離定数  $K_1$ 、 $K_2$  は各イオン反応式の下に示す値とする。セリンの等電点を有効数字 2 桁で答えなさい。



$$K_1 = 1.0 \times 10^{-2.2} \text{ mol/L}$$



$$K_2 = 1.0 \times 10^{-9.2} \text{ mol/L}$$