

【注意】化学 問題 I～IVに解答するに当たって、必要があれば次の値を用いよ。

原子量：H = 1.0, C = 12, N = 14, O = 16, Al = 27, S = 32, K = 39

気体定数： $R = 8.31 \times 10^3$ [L·Pa/(K·mol)]

化学 問題 I

次の文章を読み、問1～問12に答えよ。

ある無機化合物の結晶をつくり、その物質の化学的性質を調べるために、以下の実験操作〔i〕～〔x〕を行った。

- 〔i〕アルミニウム金属箔約 1g をビーカーに入れ、水酸化カリウム水溶液を加えたところ、気体 A を発生して完全に溶解した。
- 〔ii〕この溶液をかき混ぜながら希硫酸を徐々に加えたところ、沈殿 B が生成した。
- 〔iii〕さらに希硫酸を加え続けたところ、沈殿 B が溶解した。
- 〔iv〕沈殿 B が溶解したところで、溶液を加熱し、液量が約半分になるまで濃縮した。
- 〔v〕濃縮した溶液を室温で放置し、さらに容器を氷水で冷却したところ、結晶 C が析出した。
- 〔vi〕結晶 C をろ過し、結晶 C をメタノールで洗浄した後、室温で乾燥した。
- 〔vii〕乾燥した結晶 C の質量を測定したところ 9.48 g であった。
- 〔viii〕この結晶 C を 300℃ に加熱したところ無水物 D となり、室温に戻した後の質量は 5.16 g に減少していた。
- 〔ix〕結晶 C を純水 100 mL に溶解し、この水溶液 E の pH を測定した。
- 〔x〕水溶液 E に塩化バリウム水溶液を加えたところ、沈殿 F を生じた。

問1. 実験操作〔i〕で起こった反応を化学反応式で表せ。

問2. 実験操作〔i〕で溶液中に生成した物質の名称を記せ。

問3. 気体 A を捕集するのに適した方法の名称を記せ。

問4. 沈殿 B を化学式で記せ。

問5. 沈殿 B の化学的性質として正しいものを次の (ア)～(ク) のうちからすべて選び、記号で記せ。

- | | |
|---------------------------------|-----------------------------|
| (ア) 空気中で 800℃ に加熱すると単体になる。 | (イ) 空気中で 800℃ に加熱すると酸化物になる。 |
| (ウ) 空気中で 800℃ に加熱すると二酸化硫黄を発生する。 | (エ) 高温の水蒸気と反応し、水素を発生する。 |
| (オ) アンモニア水を加えると溶解する。 | (カ) 水酸化ナトリウム水溶液を加えると溶解する。 |
| (キ) 塩酸を加えると、水素を発生して溶解する。 | (ク) 濃硝酸に溶解しない。 |

問6. 実験操作〔iii〕で起こった反応をイオン反応式で表せ。

問7. 無水物 D を化学式で記せ。

問8. 結晶 C を化学式で記せ。

問9. 水溶液 E の性質として正しいものを次の (ア)～(オ) のうちから選び、記号で記せ。

- (ア) 強酸性 (イ) 弱酸性 (ウ) 中性 (エ) 弱塩基性 (オ) 強塩基性

問10. 実験操作〔x〕で起こった反応をイオン反応式で表せ。

問11. 沈殿 F は何色か。次の (ア)～(オ) のうちから選び、記号で記せ。

- (ア) 白色 (イ) 黄色 (ウ) 赤橙色 (エ) 赤褐色 (オ) 淡青色

問12. 結晶 C の溶解度は 25℃ で 7.2 である。水 100 g に結晶 C を溶解し飽和水溶液をつくるためには、何 mol の結晶 C が必要か。有効数字 2 桁で答えよ。



化 学

化学 問題 II

次の文章を読み、問1～問7に答えよ。

ヨウ素 I_2 は、常温で黒紫色の固体であるが、加熱すると昇華して紫色の気体になる。水素 H_2 とヨウ素の混合気体を密閉容器の中で高温に保つと、無色のヨウ化水素 HI が時間とともに生成してくる。この反応は (A) 式で表される可逆反応であり、あるところまでヨウ化水素が生成すると、水素とヨウ素からヨウ化水素が生成する速度と、ヨウ化水素が分解して水素とヨウ素が生じる速度とが等しくなり、見かけ上は反応が止まった状態になる。このような状態を平衡状態という。



ここで、ヨウ化水素の生成反応を正反応、ヨウ化水素の分解反応を逆反応とする。

〔実験〕水素 1.00 mol とヨウ素 1.00 mol の混合気体を容積 10.0 L の密閉された反応容器に入れて、温度を 600 K に保ったところ、(A) 式に示す反応が進み、平衡状態に達した。このとき、反応容器の中の水素とヨウ素のモル濃度が反応開始時と比べ、それぞれ 80.0% ずつ減少していた。

なお、以下の問題を解くに当たり、必要な場合には、 $H-H$ 、 $I-I$ および $H-I$ の結合エネルギーとして、それぞれ 432 kJ/mol、149 kJ/mol および 295 kJ/mol を用いよ。また、水素、ヨウ素およびヨウ化水素のモル濃度 (mol/L) は、それぞれ $[H_2]$ 、 $[I_2]$ および $[HI]$ を用いて表すものとする。

問1. (A) 式の反応について、次の (1)～(4) に答えよ。

- (1) 水素とヨウ素を 1.00 mol ずつ反応させたときの正反応の反応熱は何 kJ か。整数で答えよ。
- (2) 正反応は発熱反応か、それとも吸熱反応かを答えよ。
- (3) 正反応の反応速度と速度定数を v と k 、逆反応の反応速度と速度定数を v' と k' としたとき、正反応および逆反応の反応速度を、速度定数を用いて表せ。
- (4) この反応の平衡定数 K を k 、 k' を用いて表せ。

問2. 〔実験〕の反応において、次の (1) および (2) の正反応の反応速度を、速度定数 k を用いて表せ。答えに数値が含まれる場合は、数値は有効数字 2 桁で記せ。

- (1) 反応開始直後の反応速度 v_0
- (2) 平衡状態における反応速度 v_e

問3. 〔実験〕の反応において、反応開始から t 秒後のヨウ化水素のモル濃度は n mol/L であった。反応開始から t 秒間の水素の平均反応速度 [mol/(L·s)] を求めよ。

問4. 〔実験〕の反応が平衡状態にあるとき、容器内のヨウ化水素の物質量は何 mol か。有効数字 2 桁で答えよ。

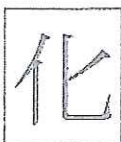
問5. 〔実験〕の反応の平衡定数 K を有効数字 2 桁で答えよ。

問6. 〔実験〕の反応が平衡状態にあるとき、容器内の 3 種類の混合気体の全圧 P とヨウ化水素の分圧 $P(HI)$ はそれぞれ何 Pa か。有効数字 2 桁で答えよ。ただし、3 種類の気体は理想気体として扱うものとする。

問7. 〔実験〕の反応が平衡状態にあるとき、次の [i]～[v] の操作を行った。このとき、(A) 式の平衡はどうか。それぞれ (ア)～(ウ) のうちから適当なものを選び、記号で記せ。

- [i] 反応容器の容積を一定に保って、温度を上げる。
- [ii] 温度を一定に保って、反応容器の圧力を上げる。
- [iii] 温度を一定に保って、反応容器にアルゴン Ar 0.50 mol を加える。
- [iv] 温度を一定に保って、反応容器に水素 0.50 mol を加える。
- [v] 温度を一定に保って、反応容器に対して体積が無視できる量の白金触媒を加える。

(ア) 正反応の方向へ進む (イ) 変化しない (ウ) 逆反応の方向へ進む



化 学

化学 問題 III

次の文章を読み、問1～問5に答えよ。

化合物Aは、炭素、水素、酸素からなる有機化合物であり、元素分析値は質量百分率で炭素 80.67%、水素 5.88%、分子量は 238 である。化合物Aについて、次のような実験結果を得た。

化合物Aを水酸化ナトリウム水溶液中で加熱して加水分解を行った。反応混合物が十分に冷えてから、ガラス器具Xに移し、ジエチルエーテルを加えてよく振り混ぜたのち放置したところ、(i)層と(ii)層に分離した。(i)層からは化合物Bが得られた。化合物Bは分子式 C_7H_6O で表される芳香族化合物であり、金属ナトリウムと反応して水素を発生したが、塩化鉄(III)水溶液とは呈色反応を示さなかった。一方、(ii)層に希塩酸を加えて溶液を酸性にしたところ、芳香族化合物である化合物Cが析出した。化合物Cを炭酸水素ナトリウム水溶液に加えると、気泡を発生しながら溶解した。また、化合物Cのクロロホルム溶液に臭素溶液を加えると、分子内に不斉炭素原子を2個持つ無色の化合物Dが生じ、溶液の色は消失した。

問1. 化合物Aの分子式を記せ。

問2. ガラス器具Xとして最も適当なものは何か。名称を記せ。

問3. (i) および (ii) に当てはまる用語、並びにガラス器具X内における各層の位置関係として最も適当な組み合わせを、下の解答群(ア)～(エ)のうちから選び、記号で記せ。

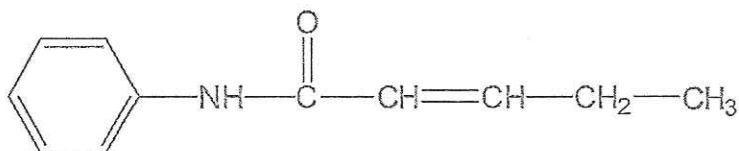
	(i)	(ii)	ガラス器具X内における 各層の位置関係
(ア)	エーテル	水	エーテル層は上層、水層は下層
(イ)	エーテル	水	エーテル層は下層、水層は上層
(ウ)	水	エーテル	エーテル層は上層、水層は下層
(エ)	水	エーテル	エーテル層は下層、水層は上層

問4. 分子式 C_7H_6O で表される芳香族化合物にはいくつかの異性体が存在する。そのうち次の(1)および(2)に当てはまるものはそれぞれ何種類考えられるか。数字で答えよ。

(1) 塩化鉄(III)水溶液によって呈色反応を示すもの。

(2) 金属ナトリウムと反応して水素を発生するもの。

問5. 化合物A、化合物B、化合物C、化合物Dの構造式を記入例にならって記せ。ただし、立体異性体の区別をしなくてよい。



構造式の記入例

化学 問題 IV

次の文章を読み、問1～問6に答えよ。

α -アミノ酸（以下、アミノ酸）は、図1に示す一般式で表され、側鎖（-R）の違いによってそれぞれ固有の名称がつけられている。

A, B, C, D, EおよびFの6種類のアミノ酸があり、それらは表に示したアミノ酸のうちのいずれかである。これらの6種類のアミノ酸について、以下の〔i〕～〔vii〕のことがわかっている。

- 〔i〕 分子内の不斉炭素原子の数は、アミノ酸Aが0個、アミノ酸Fが2個、他の4種類のアミノ酸は1個である。
- 〔ii〕 6種類のアミノ酸の混合物について、中性付近のpHの緩衝溶液に浸したる紙上で電気泳動を行ったところ、アミノ酸Bは陽極に、アミノ酸Cは陰極に移動した。一方、他の4種類のアミノ酸はほとんど移動しなかった。これは、緩衝溶液のpHが、4種類のアミノ酸の（①）付近にあるため、各アミノ酸は主として（②）イオンの形で存在していることによる。
- 〔iii〕 アミノ酸B 21.0 mgをメタノールに溶かし、少量の濃硫酸を加えて加熱したところ、エステル化された化合物が25.0 mg得られた。
- 〔iv〕 アミノ酸C 1.00 g中の窒素をすべてアンモニアに変化させたところ、標準状態で515 mLであった。
- 〔v〕 アミノ酸Dのアミノ基をヒドロキシ基に置き換えた化合物は、乳酸である。
- 〔vi〕 アミノ酸Eに濃硝酸を加えて加熱すると黄色になり、さらに、アンモニア水を加えて塩基性になると、橙黄色になる。また、アミノ酸Eは側鎖の中にヒドロキシ基をもつ。
- 〔vii〕 アミノ酸Fは、炭化水素基のみを側鎖にもつ。

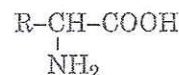


図1 α -アミノ酸の一般式

表 アミノ酸の名称、側鎖および分子量

名称	側鎖 (-R)	分子量
アスパラギン酸	$-\text{CH}_2\text{COOH}$	133
アラニン	$-\text{CH}_3$	89
アルギニン	$-(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(=\text{NH})\text{NH}_2$	174
イソロイシン	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	131
グリシン	$-\text{H}$	75
グルタミン酸	$-(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	147
システイン	$-\text{CH}_2\text{SH}$	121
セリン	$-\text{CH}_2\text{OH}$	105
チロシン	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	181
トレオニン	$-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	119
フェニルアラニン	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	165
リシン	$-(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$	146
ロイシン	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	131

- 問1. (①)と(②)に当てはまる適当な語句を記せ。
- 問2. アミノ酸A～Fは何か。表中から選び、名称で記せ。
- 問3. 塩酸でpHを1.0に調整したアミノ酸Aの水溶液に、水酸化ナトリウム水溶液を滴下したときのpHの変化を図2に示す。pH 1, pH 6, pH 12のそれぞれにおいて、アミノ酸Aは主としてどのような形で存在しているか。図1に示す α -アミノ酸の一般式を参考にして、それぞれ記せ。
- 問4. 2分子のアミノ酸Aと1分子のアミノ酸Dからなる鎖状トリペプチドの異性体は何種類あるか。ただし、光学異性体も含める。
- 問5. アミノ酸Aとアミノ酸Dから構成される直鎖状のポリペプチドXがある。ポリペプチドXは、その分子量が8348であり、アミノ酸Aとアミノ酸Dの物質量の比が2:1である。1分子のポリペプチドXに含まれるアミノ酸Aとアミノ酸Dの個数を求めよ。
- 問6. アミノ酸Aと無水酢酸を反応させると、化合物Yと酢酸が生成する。化合物Yの構造式を記せ。

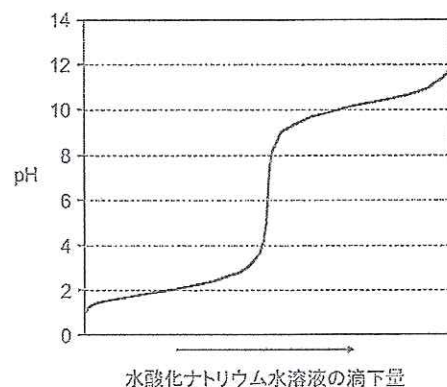


図2 アミノ酸Aの水溶液のpH変化