

化 学

(解答番号 1 ~ 29)

必要があれば、原子量は次の値を使うこと。

H 1.0 C 12 N 14 O 16

気体は、実在気体とことわりがない限り、理想気体として扱うものとする。

第1問 次の問い(問1~4)に答えよ。(配点 20)

問1 三重結合をもたない分子を、次の①~④のうちから一つ選べ。 1

- | | |
|------------|------------------|
| ① 窒素 | ② 酢酸ビニル |
| ③ アクリロニトリル | ④ プロピン(メチルアセチレン) |

問2 図1は水と二酸化炭素の状態図を表している。ここで、A、B、Cは固体、液体、気体のいずれかの状態を表す。図1をもとにして、後の記述①~④のうちから正しいもの一つ選べ。ただし、標準大気圧は 1.013×10^5 Paである。

2

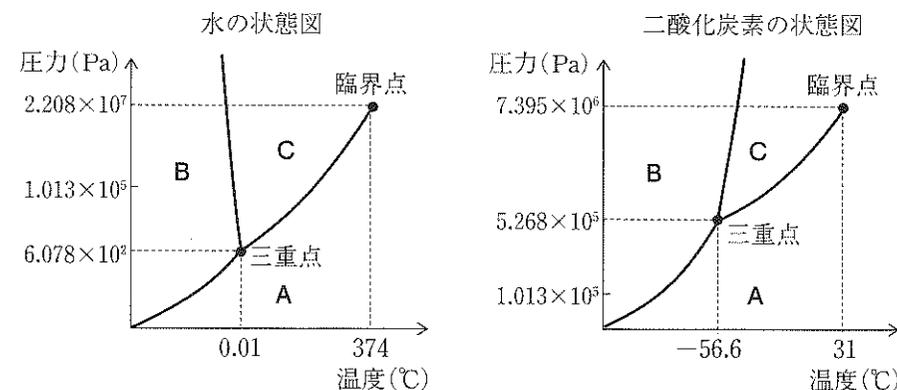


図1 水(左)と二酸化炭素(右)の状態図

- ① 水は、標準大気圧の下で温度を上げて、固体を昇華させ気体にすることができる。
- ② 二酸化炭素は、標準大気圧の下で温度を変えることにより、固体・液体・気体のいずれの状態にもすることができる。
- ③ 水は、いかなる温度でも、温度一定で圧力を上げて、固体を液体にすることができない。
- ④ 二酸化炭素は、いかなる温度でも、温度一定で圧力を上げて、固体を液体にすることができない。

問3 図2に示すように、温度 27°C で、同じ物質量の水素と酸素を密閉容器Aと密閉容器Bに別々に入れたところ、水素の圧力は $6.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ だった。次に、バルブを開き、ピストンを押して容器Aの水素をすべて容器Bに移し、バルブを閉めて温度を 100°C に保ったところ、容器Bの混合気体の全圧は $4.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ となった。この状態で、容器Bの混合気体に点火し、水素を完全に燃焼させた後、容器Bの温度を 100°C に保った。後の問い(a・b)に答えよ。ただし、容器Aと容器Bの連結部分の体積は無視できるものとし、容器Bの体積は変化しないものとする。

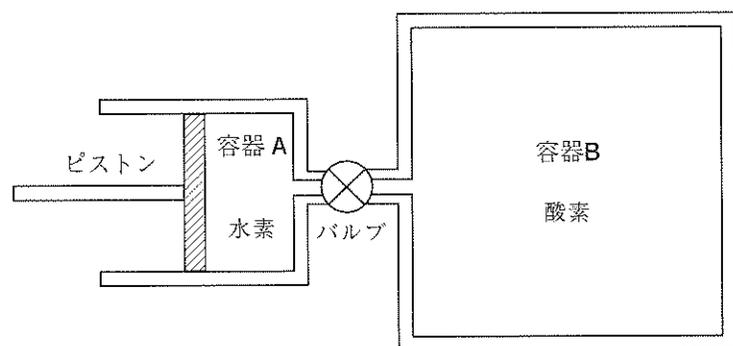


図2 水素と酸素の混合の模式図

a 図2で、容器Bの容積は容器Aの容積の何倍か。最も適当な数値を、次の①～⑥のうちから一つ選べ。 倍

- ① 1.9 ② 3.7 ③ 7.5
 ④ 19 ⑤ 37 ⑥ 75

b 水素を完全に燃焼させた後、容器Bの混合気体の全圧は 100°C で何 Pa になるか。最も適当な数値を、次の①～④のうちから一つ選べ。 Pa

- ① 1.0×10^5 ② 2.0×10^5
 ③ 3.0×10^5 ④ 4.0×10^5

問4 水 500 g にグルコース $C_6H_{12}O_6$ 9.00 g を加えて完全に溶かした。このグルコース水溶液を冷却し、よくかき混ぜながら水溶液の温度を測定したところ、図3のようになった。この水溶液の凝固点は図3の点 **ア** の温度だが、実際に水溶液の凝固が始まるのは図3の点 **イ** である。点C以降は氷と水溶液が共存しており、水溶液の濃度が次第に大きくなるため、水溶液の温度も少しずつ下がっていく。後の問い(a・b)に答えよ。

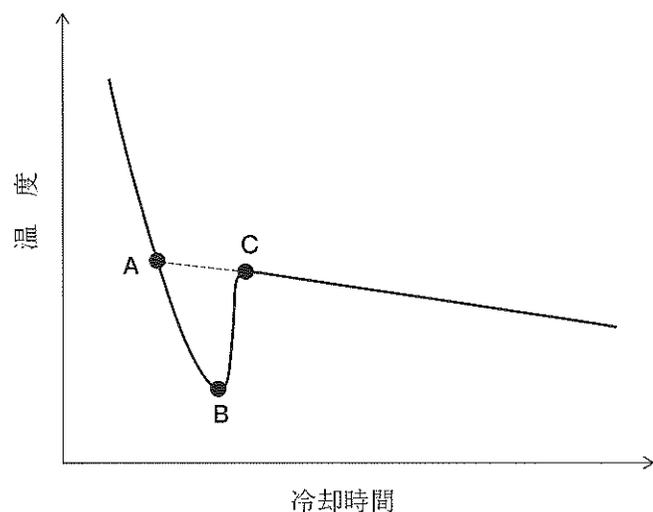


図3 グルコース水溶液の温度変化

a **ア**, **イ** に当てはまる記号の組合せとして最も適当なものを、次の①～⑥のうちから一つ選べ。 **5**

	ア	イ
①	A	B
②	A	C
③	B	A
④	B	C
⑤	C	A
⑥	C	B

b 点C以降で、水 250 g が凝固したとき、水溶液の温度は何°Cか。最も適当な数値を、次の①～④のうちから一つ選べ。ただし、水のモル凝固点降下を $1.85 \text{ K}\cdot\text{kg}/\text{mol}$ とし、氷の中にグルコースは含まれていないものとする。

6 °C

- | | | | |
|---|-------|---|-------|
| ① | -0.09 | ② | -0.19 |
| ③ | -0.37 | ④ | -0.74 |

第2問 次の問い(問1~3)に答えよ。(配点 20)

問1 同じ温度の1.0 mol/L 塩酸と1.0 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を、表1の実験番号1~7に示す体積で混合し、温度変化を調べたところ、図1に示すグラフが得られた。この実験を1.0 mol/L 塩酸の代わりに1.0 mol/L 硫酸水溶液で行うと、どのようなグラフが得られるか。最も適当なグラフを、後の①~⑨のうちから一つ選べ。ただし、中和反応により水1 mol ができるときに発生する熱量は酸と塩基の種類によらず一定とし、すべて水溶液の温度変化に使われるものとする。また、水溶液1 gの温度を1°C上昇させるのに必要な熱量はどの水溶液でも同じものとし、どの水溶液も密度は1.0 g/cm³とする。 7

表1 1.0 mol/L 塩酸と1.0 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液の体積

実験番号	1	2	3	4	5	6	7
1.0 mol/L 塩酸の体積(mL)	0	10	20	30	40	50	60
1.0 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液の体積(mL)	60	50	40	30	20	10	0

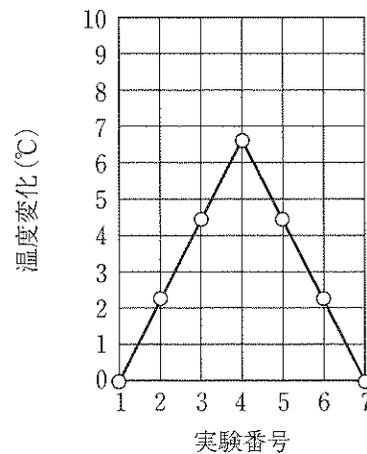
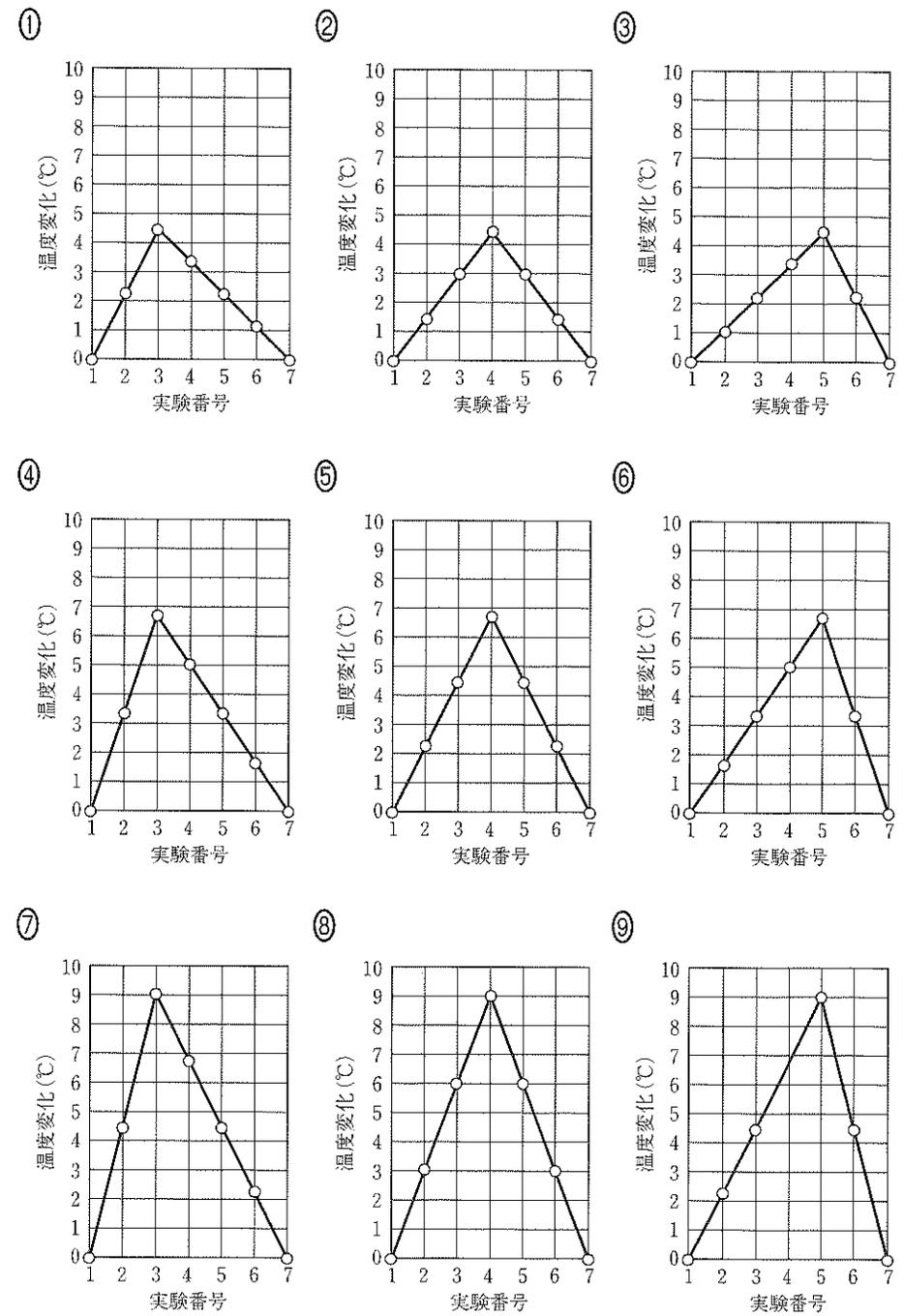


図1 塩酸と水酸化ナトリウム水溶液を混合したときの温度変化



問2 図2は、電気分解を利用して水酸化ナトリウムをつくる実験装置を模式的に示したものである。陽イオン交換膜(陽イオンのみを通す膜)によって電解槽を二つに仕切り、片側には濃度 1.00 mol/L の塩化ナトリウム水溶液 1.00 L を入れ、もう片側には濃度 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ の水酸化ナトリウム水溶液 1.00 L を入れた。塩化ナトリウム水溶液側に炭素電極を陽極として、水酸化ナトリウム水溶液側に鉄電極を陰極として挿入し、 9.65 A の電流で電気分解を行ったところ、陽極からは塩素が、陰極からは水素がそれぞれ発生した。また、陰極側の水酸化ナトリウム水溶液の濃度は大きくなり、その pH は 25°C で 13 であった。後の問い(a・b)に答えよ。

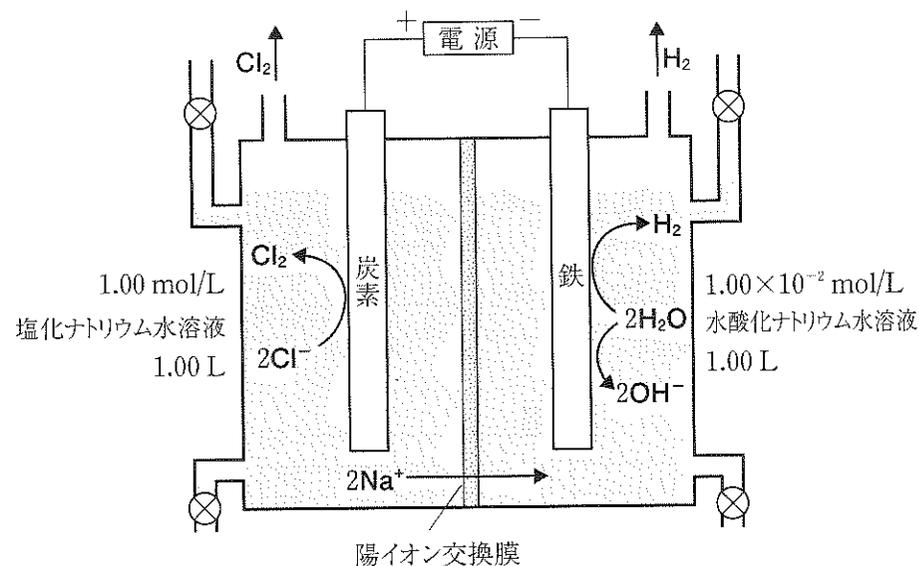
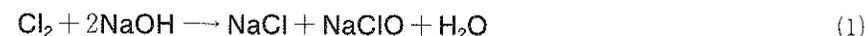


図2 電気分解による水酸化ナトリウムの製造装置の模式図

a 陽イオン交換膜を取りつけずに実験を行った場合、陽極で発生した塩素は、陰極で生成した水酸化ナトリウムと次の式(1)のように反応する。



式(1)の反応において、酸化剤と還元剤はそれぞれ何か。最も適当な組合せを、次の①～④のうちから一つ選べ。 8

	酸化剤	還元剤
①	Cl_2	Cl_2
②	Cl_2	NaOH
③	NaOH	Cl_2
④	NaOH	NaOH

b 電気分解を行った時間は何秒か。最も適当な数値を、次の①～⑥のうちから一つ選べ。ただし、ファラデー定数は $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ 、 25°C における水のイオン積は $K_w = 1.00 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ とし、電気分解の前後で水溶液の体積は変化しないものとする。なお、この装置では陽極と陰極の間を陽イオン交換膜で仕切っているため、aの式(1)で示した反応は起こらない。 9 秒

- ① 450 ② 500 ③ 900 ④ 1000 ⑤ 1800 ⑥ 2000

問3 体積が変化する密閉容器に二酸化窒素 NO_2 だけを入れ、温度と圧力を一定に保ったところ、二酸化窒素の一部が四酸化二窒素 N_2O_4 に変化し、次の式(2)で示される反応が平衡状態に達した。ただし、式(2)においては $Q < 0$ である。



次の問い(a～c)に答えよ。

a NO_2 (気)の生成エンタルピーを Q_1 kJ/mol, N_2O_4 (気)の生成エンタルピーを Q_2 kJ/mol とすると、式(2)における Q を表す式はどうか。最も適当な式を、次の①～⑥のうちから一つ選べ。 10

- ① $Q = Q_1 + Q_2$ ② $Q = Q_1 - Q_2$ ③ $Q = -Q_1 + Q_2$
 ④ $Q = 2Q_1 + Q_2$ ⑤ $Q = 2Q_1 - Q_2$ ⑥ $Q = -2Q_1 + Q_2$

b 式(2)の反応に関する記述として正しいものを、次の①～④のうちから一つ選べ。 11

- ① 式(2)の正反応の活性化エネルギーは、式(2)の逆反応の活性化エネルギーよりも大きい。
 ② 二酸化窒素 NO_2 の分解速度は、四酸化二窒素 N_2O_4 の生成速度と同じである。
 ③ 平衡状態に達した後、温度一定のまま圧力を上げると、四酸化二窒素 N_2O_4 が生成する向きに反応が進み、別の平衡状態に達する。
 ④ 平衡状態に達した後、圧力一定のまま温度を上げると、四酸化二窒素 N_2O_4 が生成する向きに反応が進み、別の平衡状態に達する。

c 300 K, 1.0×10^5 Pa で式(2)の反応が平衡状態に達したとき、 NO_2 と N_2O_4 の混合気体の密度が 3.0 g/L だとすると、平衡状態における NO_2 の分圧は何 Pa か。最も適当な数値を、次の①～④のうちから一つ選べ。ただし、気体定数は $R = 8.3 \times 10^3$ Pa·L / (K·mol) とする。 12 Pa

- ① 3.0×10^4 ② 3.8×10^4
 ③ 7.0×10^4 ④ 7.5×10^4

第3問 次の問い(問1～5)に答えよ。(配点 20)

問1 水素と他の元素との化合物を水素化合物という。非金属元素の水素化合物に関する記述として正しいものを、次の①～⑤のうちから一つ選べ。 13

- ① 炭素原子1個を含む水素化合物は、極性分子である。
- ② 窒素原子1個を含む水素化合物は、3価の弱塩基である。
- ③ フッ素原子1個を含む水素化合物は、1価の強酸である。
- ④ 硫黄原子1個を含む水素化合物は、還元剤としてはたらく。
- ⑤ 塩素原子1個を含む水素化合物は、臭素原子1個を含む水素化合物よりも沸点が高い。

問2 図1の器具を使って気体を少しずつ発生させ、必要な量の気体が集まったら発生を止めたい。発生させる気体とAとBに入れる試薬に関する記述として最も適当なものを、後の①～④のうちから一つ選べ。 14

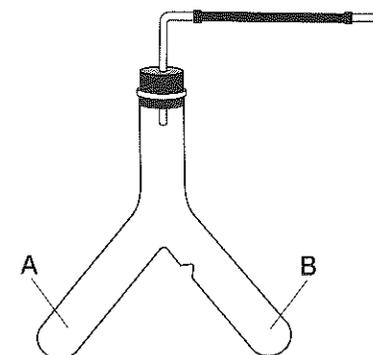


図1 気体の発生器具

- ① 一酸化炭素を発生させるために、Aにギ酸を入れ、Bに濃硫酸を入れる。
- ② 二酸化窒素を発生させるために、Aに希硝酸を入れ、Bに銅板を入れる。
- ③ 硫化水素を発生させるために、Aに希硫酸を入れ、Bに硫化鉄(II)のかたまりを入れる。
- ④ 酸素を発生させるために、Aに酸化マンガン(IV)の粉末を入れ、Bに過酸化水素水を入れる。

問3 身のまわりの金属A～Cはアルミニウム、亜鉛、鉛のいずれかであり、次の記述はA～Cの性質と利用について述べたものである。1.0 molのA～Cに過剰の塩酸を加えたとき、発生する水素の物質量の大小関係はどうなるか。最も適当なものを、後の①～⑧のうちから一つ選べ。 15

金属A アルカリマンガン乾電池、酸化銀電池、空気電池など、多くの実用一次電池の負極活物質として用いられている。

金属B 自動車のバッテリーに使われる実用二次電池の負極活物質として用いられている。

金属C 密度が小さく、電気や熱の伝導性が大きい。展性や延性にすぐれ、加工もしやすい。家庭用品、電気材料、建築材料として用いられている。

- | | | |
|---------------|---------------|---------------|
| ① $A > B > C$ | ② $A = B > C$ | ③ $A > C > B$ |
| ④ $B > A > C$ | ⑤ $B > C > A$ | ⑥ $C > A > B$ |
| ⑦ $C > A = B$ | ⑧ $C > B > A$ | |

問4 鉄と銅を使って次の実験Ⅰ・Ⅱを行った。これらの実験中の下線部1)～6)に関する記述として誤りを含むものはどれか。後の①～⑥のうちから一つ選べ。 16

実験Ⅰ 鉄粉に希硫酸を加えたところ、鉄粉は気体を発生して溶け、1) 淡緑色の水溶液が得られた。この溶液に過酸化水素水を加えたところ、2) 黄褐色の水溶液に変化した。この黄褐色の溶液に3) ある試薬の水溶液を加えたところ、濃青色の沈殿を生じた。

実験Ⅱ 銅粉に希硫酸を加えたところ、変化は見られなかった。これに過酸化水素水を加えたところ、銅粉は完全に溶け、4) 青色の水溶液が得られた。この水溶液に5) ある試薬の水溶液を加えたところ水酸化物の沈殿を生じ、過剰に加えても沈殿は溶けなかった。この沈殿を加熱したところ、6) 黒色の沈殿になった。

- ① 下線部1)の色は、水溶液中の Fe^{2+} の色である。
- ② 下線部2)の色は、水溶液中の Fe^{3+} の色である。
- ③ 下線部3)の試薬は、ヘキサシアニド鉄(Ⅱ)酸カリウムである。
- ④ 下線部4)の色は、水溶液中の Cu^{2+} の色である。
- ⑤ 下線部5)の試薬は、アンモニアである。
- ⑥ 下線部6)の沈殿は、酸化物である。

問5 温度や圧力を変えることで水素を吸収・放出する合金を水素吸蔵合金という。
水素吸蔵合金に関する次の文章を読み、後の問い(a・b)に答えよ。

水素吸蔵合金の一つである鉄 Fe とチタン Ti の合金は、図2の左側に示すように、単体格子は一辺が 0.31 nm (1 nm = 10⁻⁹ m) の立方体であり、その中心に Fe 原子が、各頂点に Ti 原子が位置している。Fe 原子と Ti 原子は図2の左側の網をかけた面(太い実線で囲んだ面)で接している。

この合金は、図2の右側に示すように、2個の Fe 原子と4個の Ti 原子がつくる正八面体の中心に1個の H 原子を吸蔵することができる。

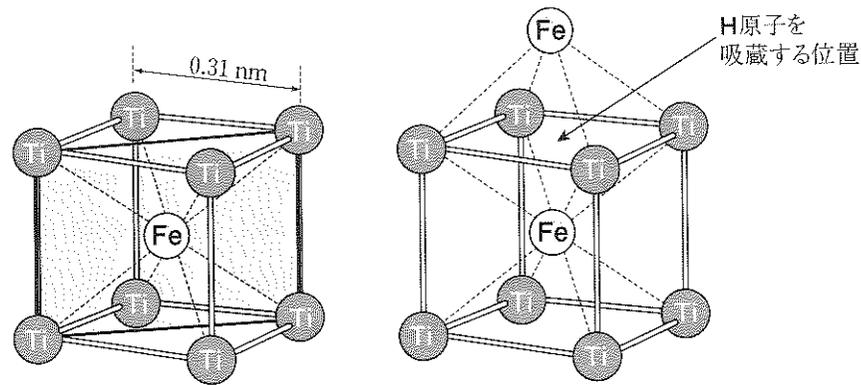


図2 水素吸蔵合金の単体格子(左側)と水素原子を吸蔵する位置(右側)

a この合金の Fe 原子の半径を r 、Ti 原子の半径を R とするとき、 $r+R$ は何 nm になるか。最も適当な数値を、次の①～⑥のうちから一つ選べ。ただし、 $\sqrt{2}=1.41$ 、 $\sqrt{3}=1.73$ とする。 17 nm

- ① 0.11 ② 0.13 ③ 0.22 ④ 0.27 ⑤ 0.44 ⑥ 0.54

b この合金 1.0 cm³ が吸蔵できる水素分子 H₂ の体積は、0 °C、1.013 × 10⁵ Pa において最大で何 L になるか。最も適当な数値を、次の①～⑤のうちから一つ選べ。ただし、アボガドロ定数は $N_A=6.0 \times 10^{23}/\text{mol}$ 、0 °C、1.013 × 10⁵ Pa における気体のモル体積は 22.4 L/mol とし、3.1³ = 30 とする。

18 L

- ① 0.62 ② 1.2 ③ 1.9 ④ 3.7 ⑤ 7.4

第4問 次の問い(問1～5)に答えよ。(配点 20)

問1 有機化合物の特徴に関する記述として誤りを含むものはどれか。最も適当なものを、次の①～⑥のうちから一つ選べ。 19

- ① 構成元素として必ず炭素と水素を含む。
- ② 構成元素の種類は無機物質に比べて少ない。
- ③ 化合物の種類は無機物質に比べて多い。
- ④ 原子間の結合は主に共有結合である。
- ⑤ 水よりも石油やジエチルエーテルに溶けやすいものが多い。
- ⑥ 炭化水素基と官能基からなる有機化合物の性質は、主に官能基の種類によって決まる。

問2 組成式(実験式)が CH_2O で表される有機化合物に関する記述として誤りを含むものはどれか。最も適当なものを、次の①～④のうちから一つ選べ。

20

- ① 炭素数が1の化合物は1種類だけで、異性体が存在しない。
- ② 炭素数が2の化合物にはヨードホルム反応を示すものがある。
- ③ 炭素数が3の化合物には不斉炭素原子をもつものがある。
- ④ 炭素数が6の化合物にはフェーリング液を還元するものがある。

問3 分子の主鎖にエステル結合 $-\text{O}-\text{CO}-$ を繰り返しもつポリマーを、ポリエステルという。ポリエステルの一種であるポリエチレンナフタレートは、図1に示す2価アルコールAと2価カルボン酸Bとの縮合重合によってつくられ、ポリエチレンテレフタレート(略称PET)に比べて強度があり、気体を透過しにくいという優れた性質をもつ。

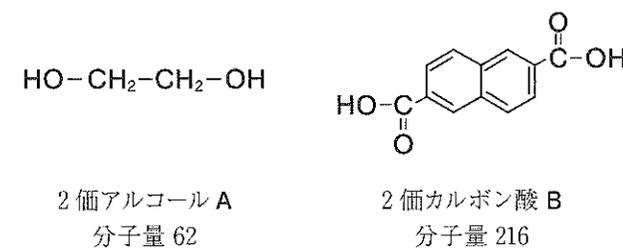


図1 ポリエチレンナフタレートのモノマー

分子量が 7.0×10^4 のポリエチレンナフタレート1分子中に含まれるエステル結合の数はいくつか。最も適当な数値を、次の①～⑥のうちから一つ選べ。

21

- | | | |
|---------------------|---------------------|---------------------|
| ① 2.5×10^2 | ② 2.7×10^2 | ③ 2.9×10^2 |
| ④ 5.0×10^2 | ⑤ 5.4×10^2 | ⑥ 5.8×10^2 |

問4 トウガラシが辛み成分を合成するとき、中間生成物として、バニリルアミンができる。バニリルアミンは分子式が $C_8H_{11}NO_2$ で、ベンゼン環の三つの水素原子 $-H$ を、3種類の異なる置換基 $-X$ 、 $-Y$ 、 $-Z$ で置き換えたものである。これらの置換基に関する次の記述ア～エを読み、置換基 $-Z$ として最も適当なものを、後の①～⑥のうちから一つ選べ。 22

- ア 置換基 $-X$ 、 $-Y$ 、 $-Z$ は、炭化水素基ではない。
イ 置換基 $-X$ の存在により、塩化鉄(Ⅲ)水溶液で呈色する。
ウ 置換基 $-Y$ はアミノ基 $-NH_2$ をもつが、このアミノ基はベンゼン環に直接結合していない。
エ 置換基 $-Z$ だけがベンゼン環に直接結合した化合物 C_6H_5-Z は、構造異性体の関係にあるほかの芳香族化合物よりも沸点が低い。

- ① $-CH_2-OH$ ② $-CH_2-CH_2-OH$ ③ $-CH_2-O-CH_3$
④ $-OH$ ⑤ $-O-CH_3$ ⑥ $-O-CH_2-CH_3$

(下書き用紙)

化学の試験問題は次に続く。

問5 サリチル酸とメタノールからサリチル酸メチルを合成する次の実験を行った。この実験に関する記述として誤りを含むものはどれか。最も適当なものを、後の①～⑤のうちから一つ選べ。 23

丸底フラスコにサリチル酸とメタノールを取り、よく振り混ぜてサリチル酸を溶かした後、濃硫酸を静かに加えた。丸底フラスコに沸騰石を入れ、図2のように冷却器を取りつけ、熱水の入ったビーカー中で長時間加熱した。反応後の丸底フラスコの溶液を冷却し、十分な量の炭酸水素ナトリウム水溶液が入ったビーカーに少しずつ加えた。このとき気体が発生した。よくかき混ぜながら丸底フラスコの溶液をすべて加え、気体の発生が見られなくなるまでかき混ぜ続けた。ビーカーの底に芳香をもつ油状のサリチル酸メチルが得られた。

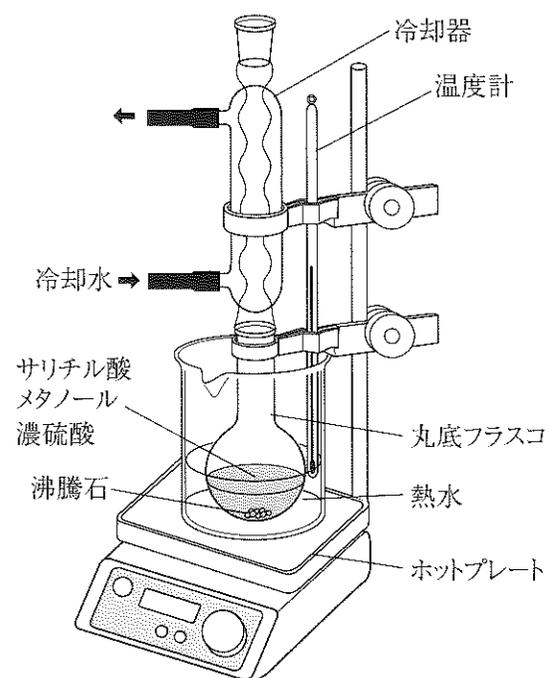


図2 サリチル酸メチルの合成装置

- ① 図2で、水を加熱するのにガスバーナーではなくホットプレートを用いるのは、有機化合物への引火を防ぐためである。
- ② 図2で、丸底フラスコ内に沸騰石を入れるのは、突発的な沸騰を防ぐためである。
- ③ 図2で、冷却器は、蒸発した有機化合物を冷却して液体にし、丸底フラスコに戻すために取りつけてある。
- ④ 濃硫酸は触媒としてはたらいっている。
- ⑤ 炭酸水素ナトリウム水溶液のかわりに、水酸化ナトリウム水溶液を使ってもよい。

第5問 アミノ酸とペプチドに関する次の問い(問1~3)に答えよ。(配点 20)

問1 アミノ基 -NH_2 とカルボキシ基 -COOH が同一の炭素原子に結合した化合物

を α -アミノ酸という。 α -アミノ酸は一般式 $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ | \\ \text{R} \end{array}$ で表され、側鎖

R の違いによってさまざまな α -アミノ酸がある。側鎖 -R が水素原子 -H のグリシン以外の α -アミノ酸では、鏡像異性体が存在する。

α -アミノ酸の鏡像異性体を D-, L-をつけて区別することがある。D 型か L 型かの判定は次のように行う。

- (1) H 原子を不斉炭素原子の後方に置く。
- (2) 手前にある三つの原子団を、カルボキシ基 -COOH \rightarrow 側鎖 -R \rightarrow アミノ基 -NH_2 の順に回転させる。
- (3) 回転が時計回り(右回り)なら D 型、反時計回り(左回り)なら L 型とする。これを図1に示す。なお、以後の図では、 \blacktriangleleft で表された結合は紙面の手前、 $\cdots\cdots\parallel$ で表された結合は紙面の向こう側にあることを示す。

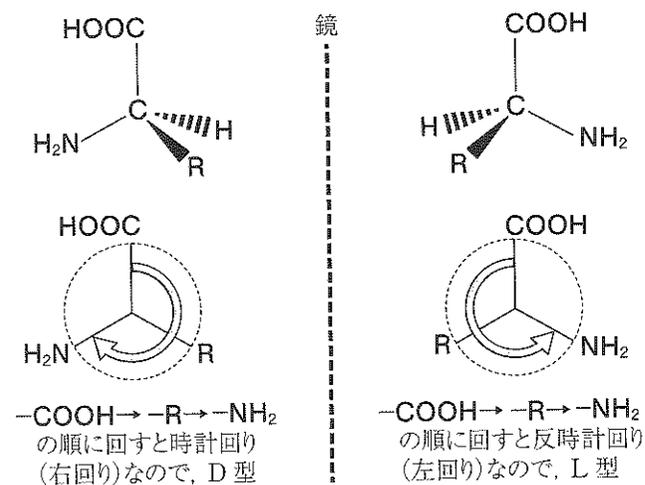
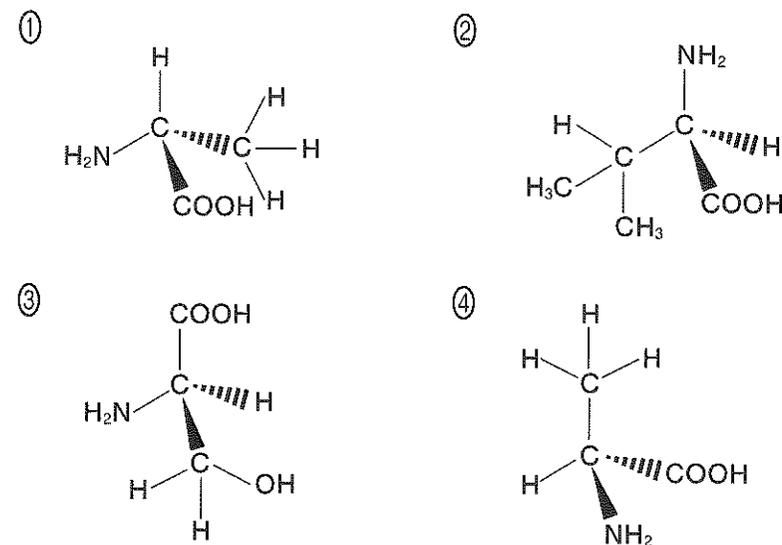


図1 α -アミノ酸の D 型(左側)と L 型(右側)

次の問い(a・b)に答えよ。

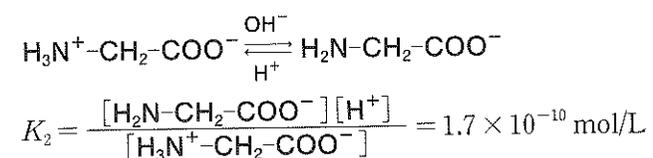
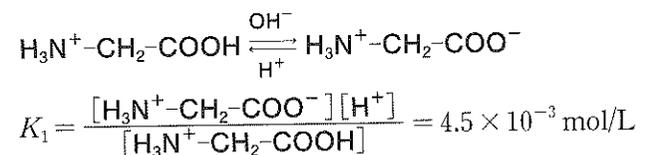
a アラニンは側鎖 -R がメチル基の α -アミノ酸であり、鏡像異性体が存在する。L 型のアラニンの立体構造として正しいものを、次の①~④のうちから一つ選べ。 24



b D 型と L 型の関係にある一対の鏡像異性体で互いに異なるものは何か。最も適当なものを、次の①~④のうちから一つ選べ。 25

- ① 融点
- ② 密度
- ③ 水に対する溶解度
- ④ 光(平面偏光)に対する性質

問2 α -アミノ酸は、水溶液中では、陽イオン、双性イオン、陰イオンが平衡状態になっている。側鎖 $-R$ が水素原子 $-H$ の α -アミノ酸であるグリシンの場合、陽イオン、双性イオン、陰イオンの間の電離定数は次のようになる。



また、グリシンの陽イオン、双性イオン、陰イオンの割合は、pHによって図2のように変化する。後の問い(a・b)に答えよ。ただし、 $\log_{10}4.5 = 0.65$ 、 $\log_{10}1.7 = 0.23$ とする。

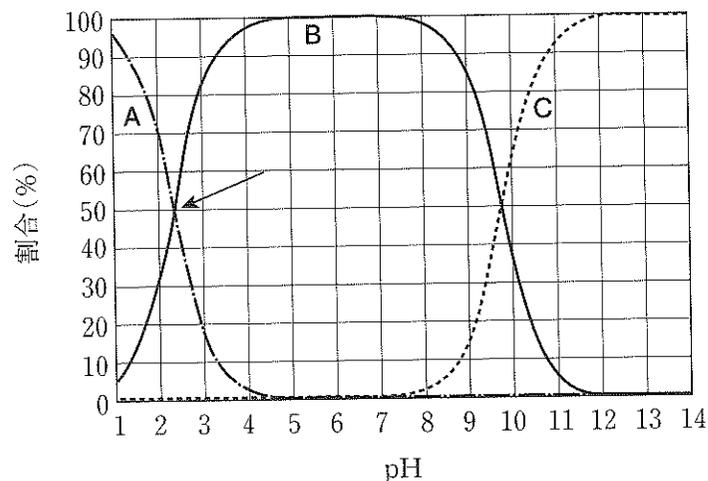


図2 pHによるグリシンのイオンの割合の変化

a 図2でグリシンの陽イオン、双性イオン、陰イオンを表すグラフはそれぞれA、B、Cのどれか。最も適当な組合せを、次の①～⑥のうちから一つ選べ。 26

	陽イオン	双性イオン	陰イオン
①	A	B	C
②	A	C	B
③	B	A	C
④	B	C	A
⑤	C	A	B
⑥	C	B	A

b 図2の矢印←で示した点では、Aが表すイオンとBが表すイオンの割合がいずれも50%で、Cが表すイオンの割合はほぼ0%とみなせる。矢印←で示した点のpHはいくつか。その数値を小数点以下第2位まで次の形式で表すとき、27・28に当てはまる数字を、後の①～⑩のうちから一つずつ選べ。ただし、同じものを繰り返し選んでもよい。

2. 27 28

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5
 ⑥ 6 ⑦ 7 ⑧ 8 ⑨ 9 ⑩ 0

問3 次のア～エのペプチドの呈色反応のうち、特定のアミノ酸を含む場合にだけ起こるものはどれとどれか。正しく選択しているものを、後の①～⑥のうちから一つ選べ。

29

ア 濃硝酸を加えて加熱すると、黄色になる。

イ ニンヒドリン水溶液を加えて加熱すると、赤紫色になる。

ウ 水酸化ナトリウム水溶液を加えてから少量の硫酸銅(Ⅱ)水溶液を加えると、赤紫色になる。

エ 水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱後、酢酸鉛(Ⅱ)水溶液を加えると、黒色沈殿が生じる。

① ア, イ

② ア, ウ

③ ア, エ

④ イ, ウ

⑤ イ, エ

⑥ ウ, エ