

令和 6 年度

理 科

問 題 冊 子

化 学

[注意] 原子量は、水素 1.0, 炭素 12, 窒素 14, 酸素 16, ナトリウム 23, リン 31, カリウム 39, ヨウ素 127 として計算せよ。ただし、同位体はこの限りではない。

また、必要であれば次の表の数値を用いよ。

X	1.32	1.38	1.45	1.51	1.58	1.62	2.00	3.00	5.00
$\log_{10} X$	0.12	0.14	0.16	0.18	0.20	0.21	0.30	0.48	0.70

X	7.00	11.0	13.0	17.0	19.0	23.0	29.0	37.0	41.0
$\log_{10} X$	0.85	1.04	1.11	1.23	1.28	1.36	1.46	1.57	1.61

X	1.20	1.40	1.60	1.80	2.00	2.50	3.00	5.00	7.00
\sqrt{X}	1.10	1.18	1.26	1.34	1.41	1.58	1.73	2.24	2.65

第 1 問 次の文章を読んで、問い(問 1 ~ 5)に答えよ。

酸は私たちの身近なところに多く存在する。例えば、胃液には塩酸が含まれ pH は 1.0~2.0 である。また、食酢は酢酸を含んでおり、pH は約 2.5 である。

一方、酵素などの生命の維持に必要な分子の活性は、pH の大きな変化により低下するため、生物の細胞内液の pH はほぼ一定に保たれている。この細胞内 pH の維持に重要な働きをしているのが、式(1)で表されるリン酸二水素イオンとリン酸水素イオンの化学平衡である。



問 1 次の文中の空欄(ア)~(ウ)にあてはまる適切な数値や式、(エ)にあてはまる適切な人物名を書け。数値は有効数字 2 桁で求めよ。また、(オ)および(カ)にあてはまる適切な語句を、文末の選択肢からそれぞれ記号で答えよ。

塩酸は強酸であり、完全に電離している。塩酸の濃度だけで胃液の pH が定まるとすると、pH 1.7 の胃液中の塩酸の濃度は(ア) mol/L である。塩酸を水で希釈し続けていくと、水分子の電離平衡で生じている水素イオン濃度が無視できなくなる。水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ と水酸化物イオン濃度 $[\text{OH}^-]$ の積は常に一定になることが知られており、水のイオン積 K_w は式(2)で表される。

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad \dots\dots\text{式(2)}$$

塩酸の濃度を c (mol/L) とすると、水素イオン濃度は c と K_w を用いて (イ) mol/L と表される。 1.0×10^{-3} mol/L の塩酸を 10000 倍希釈すると、25℃の K_w の値 1.0×10^{-14} (mol/L)² を用いて pH は (ウ) と求められる。

平衡状態では、温度を変化させると (エ) の原理により、その変化による影響を打ち消す方向に平衡が移動する。 $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ の正反応 (右向き) の反応は (オ) 反応であるので、(カ)。

(オ) の選択肢

- ① 発熱
- ② 吸熱
- ③ 平衡

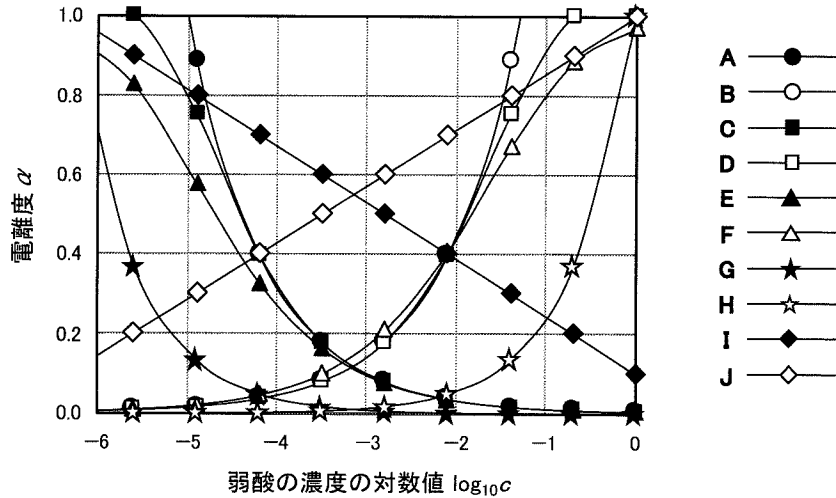
(カ) の選択肢

- ① 温度が上昇すると K_w は大きくなる
- ② 温度が上昇しても K_w は変化しない
- ③ 温度が上昇すると K_w は小さくなる

問 2 次の文中の空欄 (キ) ~ (ケ) にあてはまる適切な式を書け。また、(コ) はグラフ 1 の A ~ J から適切なものを記号で答えよ。

酢酸のような弱酸は、水溶液中で完全には電離していない。ある一価の弱酸 HX を希釈して c (mol/L) の水溶液を作った。電離している弱酸の割合を電離度といい、 α の記号を用いて表す。電離定数 K_a のとき、電離度 α は (キ) = 0 の方程式を解くことで求められ、水素イオン濃度は K_a と c を用いて (ク) mol/L と表される。弱酸の電離度が小さいとき、解離していない HX の濃度は、HX 全体の濃度にほぼ等しいので、計算が簡略化でき、水素イオン濃度は K_a と c を用いて (ケ) mol/L と表される。

弱酸の電離定数 K_a を 1.0×10^{-5} mol/L とした時、濃度 c と電離度 α の関係は以下のグラフ 1 の線 (コ) で表される。



グラフ1 弱酸の濃度(対数値)と電離度の関係

問 3 次の(i)と(ii)に答えよ。

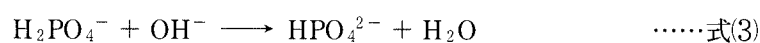
- (i) 式(1)の平衡定数を K_a 、リン酸二水素イオンとリン酸水素イオンの濃度をそれぞれ[A]と[B]とする。式(1)の平衡だけで溶液のpHが定まるとすると、pHは[A]と[B]と K_a を用いてどう表されるか書け。
- (ii) リン酸二水素イオンとリン酸水素イオンを含む水溶液を水で10倍に希釈した場合、pHがどうなるかを次の選択肢から選べ。また、その理由を(i)で求めた式に基づいて簡潔に説明せよ。

選択肢

- ① pHは大きくなる
- ② pHは変化しない
- ③ pHは小さくなる

問 4 リン酸二水素カリウム (KH_2PO_4) とリン酸水素二カリウム (K_2HPO_4) を水に溶解して1.0 LのpH 7.0の溶液を調製する。そのために必要なそれぞれの塩の質量を有効数字2桁で求めよ。ただし、塩の濃度の合計は $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ 、それぞれの塩は完全に解離し、式(1)の平衡定数 K_a を $1.0 \times 10^{-7.2} \text{ mol/L}$ とする。

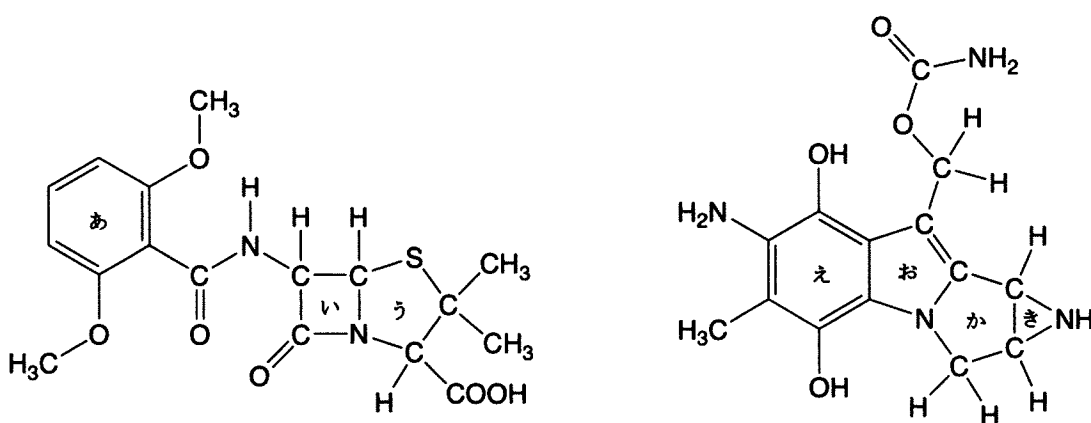
問 5 問4で調製したpH 7.0の溶液1.0 Lに、 $5.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ の水酸化ナトリウム水溶液6.0 mLを加えた時のpHを有効数字2桁で求めよ。なお、水酸化ナトリウムを添加すると以下の式(3)で表される反応が起こる。



第2問 次の文章を読んで、問い(問1～6)に答えよ。

共有結合は、非金属元素の原子間で価電子を共有することによって形成される結合で、原子どうし^①の相互作用としては強固である。一方、ファンデルワールス力による相互作用や水素結合は、共有結合と比べて強度は弱いものの、有機化合物の物理化学的な性質に大きな影響を与える^②。特に水素結合は、電気陰性度の大きい負に帯電した酸素原子などが正に帯電した水素原子と静電的に相互作用することで形成される結合である。したがって、酸素原子を持つ有機化合物は、水素結合を介した様々な作用を受けることがある^③。例えば、フェノールと同様に、ベンゼン環の1つの水素原子をヒドロキシ基に置換した2-ナフトール^④を持つ染料は、そのヒドロキシ基が繊維のカルボニル基の酸素原子と水素結合することで染色する。また、水素結合は生体でも重要な役割を果たしている。例えば、タンパク質の高次構造やDNAの二重らせん構造の形成や維持には水素結合が大きく寄与している。さらに、生体で行われている様々な化学反応にも水素結合が関与する。

問1 下線①に関連して、下に示す2つの化合物は、タンパク質やDNAの作用によって環が開く化学反応(開環反応)が進み、その結果、タンパク質やDNAとの間で共有結合を形成する。具体的には、左の化合物は、細菌が細胞壁を合成する際に必要な酵素と共有結合を形成し当該酵素の働きを止めるため、抗生物質として使用される。一方、右の化合物は、DNAとの間で共有結合を形成することによって、DNAの複製を抑えるため、抗がん作用を持つ。ここで、上記の開環反応が進む駆動力として、化合物の環状構造の不安定性が挙げられる。下に示す2つの化合物の構造式中、この開環反応が最も起こりやすいと考えられる部分はどれか。左の化合物についてはあ～(う)、右の化合物についてはえ～(き)の中からそれぞれ1つ選べ。

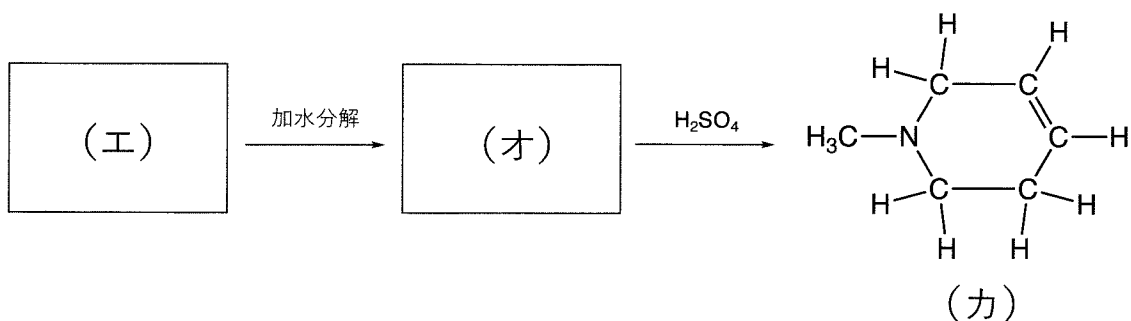


問 2 下線②に関連して、次の(ア)、(イ)、(ウ)に入る化合物名をジメチルエーテル、エタン、エタノールの中からそれぞれ選べ。

化合物	1 気圧での沸点(°C)
(ア)	- 89
(イ)	- 25
(ウ)	78

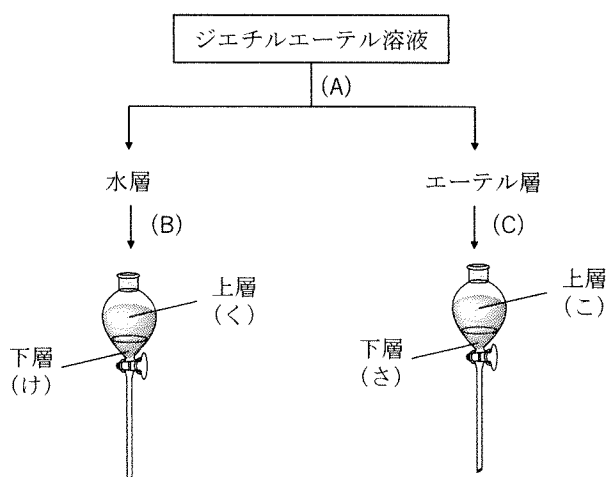
問 3 下線③に関連する次の(i), (ii), (iii)に答えよ。なお、化学構造式は(カ)にならって書きなさい。

- (i) 酢酸をベンゼンなどの無極性有機溶媒に溶かすと、2分子の酢酸が水素結合により会合して二量体を形成する。水素結合の様子が見えるようにして、この二量体の化学構造式を書け。なお、水素結合については点線で示せ。
- (ii) 下記の(エ)を加水分解すると酢酸と不斉炭素原子を持たない分子式 $C_6H_{13}NO$ の(オ)が生成した。さらに、(オ)に濃硫酸を加えて加熱すると(カ)の硫酸塩が生成した。(エ)と(オ)の化合物を化学構造式で示せ。



- (iii) (エ)のすべての酸素原子を同位体である ^{18}O に置換した(エ')を、 ^{16}O からなる水分子によって加水分解したときに生成する(オ')の分子量を整数で答えよ。なお、 ^{18}O の原子量は 18 として計算せよ。

問 4 下線④に関連して、2-ナフトールを含むジエチルエーテル溶液を下図に示す順序で操作したとき、2-ナフトールは(く)~(さ)のどこに主に抽出されるか。



(A) 水酸化ナトリウム水溶液を加えてから振り混ぜ、静置する。

(B) 二酸化炭素を十分に吹き込み、次いでジエチルエーテルを加えて振り混ぜ、静置する。

(C) 塩酸を加えてから振り混ぜ、静置する。

問 5 天然あるいは合成の高分子の構造が強固なのは、共有結合あるいは水素結合が三次元的に形成されているためである。次に掲げる高分子のうち、アミド結合やヒドロキシ基が部分構造に残っていることによって形成される水素結合が、その構造的強度に影響を与えているものをすべて選び、(し)~(な)の記号で記せ。

(し) セルロース

(す) イソプレンゴム

(せ) ポリプロピレン

(そ) ポリスチレン

(た) アラミド樹脂

(ち) ナイロン 66

(つ) ビスコースレーヨン

(て) シリコーンゴム

(と) カーボンファイバー

(な) ビニロン

問 6 氷が水に浮く現象を水素結合の影響をふまえて説明する次の文章の(キ)~(サ)に当てはまる適切な数字や語句を書け。(シ)には、(に)~(ひ)の選択肢から適切なものを選べ。

物質の三態は、気体、液体、固体に分類される。原子あるいは分子の粒子の熱運動の大きさでは、三態の中で最も大きいものが気体である。位置がほぼ一定の場所に固定されて形が一定になる固体や、それよりもやや熱運動が大きく形が流動的になる液体でも、それぞれの状態においては体積がほぼ一定となる。一般的な物質では、粒子間の引力が最も大きいために距離が狭くなって隙間が最も少なくなる状態が固体であるので、この状態の密度が最も大きくなる。

水が単分子で存在する場合は、酸素原子のまわりにある2組の(キ)と2組の非(キ)の計4組の間で反発が発生するためにH—O—Hは(ク)形構造をとる。その結合角は、正四面体形構造を有するメタン(CH₄)におけるH—C—Hの結合角109.5度より(ケ)。分子同士が接近してくると、酸素原子の非(キ)が隣接する水分子の水素原子との間で水素結合を形成することで分子間力がより強固なものになり、熱運動が最も小さな固体においては固体全体として水分子が正四面体構造に近いものに配置されて安定化する。粒子が流動的に動くことができる液体に比べると、固体では隙間が(コ)ので密度が(サ)なるために、その差により氷が水に浮く現象が起こる。

また、水において最も密度が大きいのは約4℃の状態である。このことは、(シ)ことを示している。

- (に) 水素結合が最も強いのは約4℃のときである
- (ぬ) 水素結合が最も弱いのは約4℃のときである
- (ね) 水素結合は固体では形成されるが、液体では形成されない
- (の) 水素結合は液体では形成されるが、固体では形成されない
- (は) 水素結合は固体でも液体でも形成されるが、その形成の程度は温度によって影響される
- (ひ) 水素結合は固体でも液体でも同じ程度で形成される

第3問 次の文章(①および②)を読んで、問い(問1～9)に答えよ。

- ① 下の表には油脂中の高級脂肪酸の組成を分析した結果をまとめた(微量成分は省略した)。上段の $C_x : y$ は x が脂肪酸の炭素数, y が不飽和結合(二重結合)の数を示す。たとえば, $CH_3CH_2CH_2CH_2CH=CHCH_2COOH$ の場合は, $C8 : 1$ で表される。

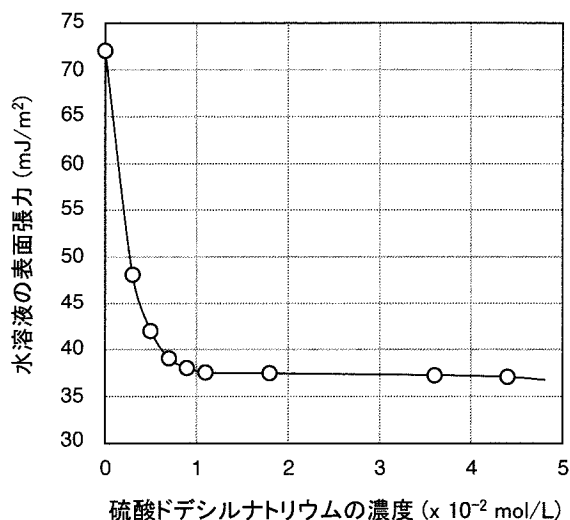
表 油脂中の高級脂肪酸の組成(質量%)

油 脂	C12 : 0	C14 : 0	C16 : 0	C18 : 0	C16 : 1	C18 : 1	C18 : 2	C18 : 3
I	20	23	N.D.	7	N.D.	35	15	N.D.
II	N.D.	N.D.	11	4	N.D.	77	7	1
III	N.D.	N.D.	7	3	N.D.	16	14	60
IV	N.D.	5	28	40	4	21	2	N.D.

N.D. : 検出限界以下

油脂を水酸化ナトリウムで加水分解して得られた塩は, (ア) という。その炭化水素基部分は, (イ) 基である。カルボキシ基部分はイオンとなるので, (ウ) 基である。このような水に対して相反する性質を有する部位で構成される化合物は(エ) と呼ばれ, 水の表面張力を下げる働きをし, 乳化作用や洗浄作用を示す。硫酸ドデシルナトリウムはその代表的な化合物である。

グラフ2は, 25℃での硫酸ドデシルナトリウム水溶液の濃度に対して, その水溶液の表面張力をグラフで示したものである。表面張力とは, 液体や固体ができるだけ表面を小さくする性質で, 単位面積当たりのエネルギー(mJ/m^2)で表される。水は, 分子量をふまえると沸点が高いことから分かる通り, 分子間に働く力が大きいので, 他の液体に比べて表面張力は大きい。約 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ のときに屈曲点が認められた。



グラフ2 硫酸ドデシルナトリウム水溶液の濃度と表面張力の関係 (25°C)

- 問 1 文中の空欄(ア)～(エ)にあてはまる適切な語句を書け。
- 問 2 表の油脂Ⅱ～Ⅳそれぞれに含まれる脂肪酸の中で、最も成分が多いものを化合物名で答えよ。
- 問 3 表の脂肪酸組成を元に、(1)油脂Ⅰの見かけの分子量を整数で求めよ。また、求めた分子量を使って油脂Ⅰの(2)けん化価と(3)ヨウ素価を整数で求めよ。
- 問 4 油脂Ⅲは液体であるが、長時間空气中で放置すると固まる。このような油脂は、乾性油という。アマニ油は、代表的な乾性油の一つである。表の高級脂肪酸組成を参考に、固まる理由を答えよ。
- 問 5 硫酸ドデシルナトリウムは、高級アルコール(オ)から下記に示す2段階の反応で合成される。(オ)～(コ)に当てはまる化合物の化学式を書け。

第1段階



第2段階



問 6 グラフ 2 に関連した以下の(a)~(e)の文章のうち、正しいものをすべて選び、記号で答えよ。

- (a) 空気が親水性であるので、希薄条件 ($0 \sim 1 \times 10^{-2}$ mol/L) 下では硫酸ドデシルナトリウムは水の表面 (水と空気の界面) に並び、硫酸ドデシルナトリウムの濃度の増加に対して表面張力は直線的に減少する。
- (b) 硫酸ドデシルナトリウム水溶液の濃度が 1×10^{-2} mol/L 以上の範囲では、濃度が増加しても表面張力低下の程度が小さいのは、硫酸ドデシルナトリウム水溶液が飽和濃度になったためである。
- (c) 硫酸ドデシルナトリウム水溶液は、濃度が 1×10^{-2} mol/L 以上で、硫酸ドデシルナトリウム分子の集合体であるミセルを形成する。
- (d) 温度を変えても硫酸ドデシルナトリウム水溶液の濃度と表面張力との関係のグラフは変化しない。
- (e) 硫酸オクチルナトリウムは硫酸ドデシルナトリウムに比べてアルキル基が短いため、親水性が高く水への溶解度も大きい。硫酸ドデシルナトリウムの代わりに硫酸オクチルナトリウムでグラフ 2 と同様のグラフを作成したとき、硫酸ドデシルナトリウムの場合に比べて屈曲点が低濃度側になる。

② 衣料用洗剤や台所用洗剤などの家庭用洗剤は、消費者が安全に使用することが必須であるため、法律に従って成分などを表示することが製造者に義務付けられている。家にある衣料用洗剤 A の容器の裏には、以下のとおり表示されていた。

品名	洗濯用洗剤(粉)
用途	衣料用
液性	アルカリ性
成分	純石けん分(70% 脂肪酸ナトリウム), アルカリ剤(炭酸塩)

表示どおりに純石けん分(脂肪酸ナトリウム)が含まれることを確認するため、分析することにした。

1.0 g の A をビーカーに秤量し、水を加えて水溶液を調製した。pH を測定したところ、アルカリ性であった。水溶液を分液ロートに移し、その後、pH が 1 以下になるまで注意深く濃塩酸を加えた。そこにヘキサンを加えて、分液ロートを良く振り混ぜた後、静置した。分離してきた水層を取り出したところ、酸性を示した。

ヘキサン層を水で 3 回洗浄したところ、水層は中性となった。ヘキサンを蒸発させて残った物質をエタノールに溶解した。これを中和するのに、 5.0×10^{-1} mol/L の濃度で水酸化カリウムをエタノールに溶解させた溶液が 4.8 mL 必要であった。また、中和物のエタノールを完全に蒸発させたときに得られた物質は 0.76 g であった。

問 7 分析した衣料用洗剤 A に含まれる脂肪酸ナトリウムの質量パーセントを求めよ。答えは整数で示せ。

問 8 この衣料用洗剤 A 中の脂肪酸ナトリウムは、①の表で示した油脂と水酸化ナトリウムとの反応で製造された。原料とした油脂を表から選び、ローマ数字(I~IV)で答えよ。

問 9 以下の(a)~(f)の文のうち、正しいものをすべて選び、記号で答えよ。

- (a) 一般に、台所用洗剤や洗濯用洗剤には、陽イオン界面活性剤が広く利用されている。また、陽イオン界面活性剤には、殺菌作用を示すものもある。
- (b) チンダル現象とは、 $10^{-9} \sim 10^{-7}$ m 程度の粒子が分散した分散系に光束を当てたときに光の経路が見える現象で、発見者の名前に因んで付けられた。セッケンの水溶液でも観測される。
- (c) 水洗いでは落ちない油汚れが洗剤で落ちるのは、洗剤に含まれる界面活性剤が形成するミセルの構造と関係がある。
- (d) セッケンは、pH が小さい場合でも泡立ちがよく高い洗浄作用を示すが、硬水を使用した場合には、沈殿して泡立ちが悪くなる。
- (e) 陰イオン界面活性剤と陽イオン界面活性剤とを混合しても、陰イオン界面活性剤と非イオン界面活性剤とを混合しても、界面活性剤としての性質はほとんど損なわれない。
- (f) 界面活性剤の水の表面張力を低下する性質は、衣料用洗剤の洗浄効果の向上にほとんど寄与しない。

