

試験問題(記述式) — 理 科(化学)

(注意) 解答はすべて別紙解答用紙の定められた欄に書くこと。

注意事項

- ・気体はすべて理想気体とする。
- ・圧力に指定のない場合は、大気圧 (1.01×10^5 Pa) とする。
- ・必要があれば、次の数値を使用すること。

温度: $0^\circ\text{C} = 273$ K

ファラデー定数: 9.65×10^4 C/mol

$\log_{10} 2 = 0.30$ $\log_{10} 3 = 0.48$

- ・必要があれば、次の原子量の値を使用すること。

原子量: H = 1.0, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0, Na = 23.0, S = 32.0, Cu = 63.5, I = 127.0, Pt = 195.0

1 次の文章を読み、各問に答えよ。

原子は、その中心に存在する原子核と、原子核のまわりを取り巻く負の をもつ電子で構成されている。原子核は正の をもつ陽子と をもたない とからできている。①原子の質量の大部分は原子核の質量であることから、陽子の数と の数の和である は原子の質量にほぼ比例する。元素ごとに決まっている陽子の数をその元素の原子番号という。原子番号が同じであっても の数が異なる原子どうしを互いに②同位体であるという。電子は、原子核のまわりの電子殻といういくつかの層に分かれて収容されている。各電子殻には収容できる電子数に制限があるため、原子は電子数に従った個別の電子配置をとっている。

原子は、原子番号の最も近い 族の原子と同じ電子配置をとる傾向がある。電子を失うか、電子を受け取るにより③イオンを生成する。原子から電子1個を取り去って1価の陽イオンにするのに必要なエネルギーを , 原子が電子1個を受け取って1価の陰イオンになるときに放出されるエネルギーを という。一般に、 が 原子ほど陽イオンになりやすく、 が 原子ほど陰イオンになりやすい。これらのエネルギーの値は、原子が共有電子対を引き寄せる強さの指標である電気陰性度と関連している。電気陰性度の異なる2つの原子からなる共有結合は をもつ。アメリカのポーリングは、 が大きいほど④結合エネルギーが大きくなるという相関を見出し、電気陰性度の定量化を行った。

一般に、 をもつ分子どうしには、 の偏りにより生じた正と負に帯電した部分が静電的に引き合う が働く。 の大きさは、原子間の化学結合に比べて弱い力であるが、液体の沸点や⑤固体の融点、溶媒への⑥溶解度など物質の重要な特性に影響を与える。

問1 空欄 ~ にあてはまる最も適切な語句あるいは数字をそれぞれ記せ。

問2 下線部①の理由を50字程度で記せ。

問3 下線部②には、原子核の不安定さにより放射線を放出する放射性同位体があり、癌治療などに利用されている。今、放射性同位体であるヨウ素の同位体 $^{131}_{53}\text{I}$ を含む製剤を $^{131}_{53}\text{I}$ 換算で 1×10^{-6} g、ある患者に投与したとする。投与後、体内に残存する $^{131}_{53}\text{I}$ が 0.125×10^{-6} g になるまでに要する日数を求めよ。計算過程も記すこと。ただし、体内において、 $^{131}_{53}\text{I}$ が元の量の半分になる時間(半減期)は8日とする。投与される以前に生体内に $^{131}_{53}\text{I}$ は存在せず、反応により生体内で $^{131}_{53}\text{I}$ が生成することはない。また、治療中 $^{131}_{53}\text{I}$ は体外に排出されないものとする。

問4 下線部③に関連し、次の問に答えよ。

4.1 次の(1), (2)について、イオンの半径が大きいものの原子番号をそれぞれ記せ。また、その理由もそれぞれ記述せよ。

- (1) 同じ電子配置をもつ原子番号8と11の原子のイオン
- (2) 周期表の同族元素である原子番号11と19の原子のイオン

4.2 電解質の溶液の沸点上昇と凝固点降下に関する次の実験と計算を行った。空欄 ~ にあてはまる適切な式をそれぞれ記せ。

<実験>

用いた試料

電解質 X : 質量 w [g]

(モル質量 M_x [g/mol], 溶液中では1価の陽イオンと2価の陰イオンに完全に電離する。)

溶媒 Y : 体積 V_1 [L], 質量 $500w$ [g]

(沸点 T [K], モル沸点上昇 K_b [K·kg/mol], モル凝固点降下 K_f [K·kg/mol])

溶媒 Y の沸点 T [K] よりわずかに低い温度 T' [K] において、電解質 X は溶媒 Y にすべて溶解した。この電解質 X 溶液の沸点上昇度は ΔT_b [K] であった。次に、体積 V_1 [L] の電解質 X 溶液から体積 V_2 [L] だけ取り出し、凝固するまで冷却したところ、凝固直前までに $0.10w$ [g] の電解質 X が析出した。残った電解質 X 溶液の凝固点は、純粋な溶媒 Y の凝固点より ΔT_f [K] だけ降下した。

下線部の体積 V_2 が溶液全体の体積 V_1 の何パーセントにあたるかを、 K_b 、 K_f 、および ΔT_b 、 ΔT_f を用いて記述した。計算過程は次のとおりになった。ただし、 K_b と K_f はともに十分に小さく、沸点や凝固点の変化は小さいものとする。また、溶解による体積変化はないものとする。

<計算過程>

沸点上昇度 ΔT_b と電解質 X のモル質量 M_x の関係より、

$M_x = \text{ } \text{ --- (1) となる。}$

体積 V_1 に対する体積 V_2 の割合を $x\%$ とすると、

体積 V_2 の溶液中の電解質 X の質量は [g]

析出した $0.10w$ [g] を除いた溶液中の電解質 X の質量は [g]

取り出した溶媒の質量は [g]

以上より、凝固点降下度は $\Delta T_f = \text{ } \text{ となる。これに(1)式を代入して、} x \text{ について整理すると、}$

$$x = \frac{10 K_f \Delta T_b}{K_f \Delta T_b - K_b \Delta T_f} \text{ と導出される。}$$

問5 下線部④は生成熱に置き換えることができる。HF、HCl、HBrについて、それぞれの気体の生成熱が大きいものから順に並べよ。

問6 下線部⑤に関連し、アルミニウム、二酸化ケイ素、黄リンについて、それぞれの結晶の融点が高いものから順に並べよ。

問7 下線部⑥に関連し、温度がともに t [°C] の水 100 g と塩 A (式量 72) 50 g を断熱容器に入れ、溶解平衡に達するまで混合する実験を行った。このとき、温度は 25°C に変化した。変化する前の温度 t の値を求めよ。計算過程も記すこと。ただし、塩 A の溶解熱は -20 kJ/mol とし、温度と濃度に依存しないものとする。また、断熱容器内の物質の比熱はすべて 4.0 J/(g·K)、25°C における塩 A の溶解度は 36 g/(水 100 g) とする。

2 次の文章を読み、各問に答えよ。

遷移元素は、①周期表の隣りあう元素どうし（同周期元素）の性質がよく似ている。遷移元素の単体や化合物は②触媒として働くことが多く、さまざまな化合物の工業的な製法に使われる。遷移元素のイオンは、陰イオンや分子と③配位結合した錯イオンをつくるものも多い。

遷移元素の1つである銅は、原子番号29で、最外殻に電子 個をもつ。銅の結晶構造は面心立方格子である。結晶中、銅原子は変形しない球体であり、近接する原子どうしは互いに相接するものとし、単位格子1辺の長さを a [cm]、密度を d [g/cm³]、アボガドロ定数を N_A [/mol] とすると、銅原子の原子半径 r [cm] = 、銅原子のモル質量 [g/mol] = と表すことができる。

銅は天然に単体として存在することもあるが、多くは黄銅鉱などの化合物として産出される。黄銅鉱を溶鉱炉で空気とともに加熱すると粗銅が得られる。この④粗銅と高純度の銅を電極にして硫酸銅(Ⅱ)を溶解した希硫酸中で電気分解することにより、純銅が得られる。純銅は軟らかいため、合金にすることで強度が増す。銅と からなる青銅、銅と からなる黄銅、銅と からなる白銅などがある。

銅(Ⅱ)イオンはアルデヒドの検出に使われており、銅(Ⅱ)イオンを含む⑤フェーリング液にプロピオンアルデヒドを加えて温めると、赤色の沈殿物が生成する。

マンガンもまた遷移元素の1つである。マンガンはさまざまな酸化数の状態をとり、酸化数の大きな化合物は酸化剤として利用されている。例えば、⑥硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液は強い酸化剤として作用し、淡赤色のマンガン(Ⅱ)イオンを生じる。また、中性および塩基性の溶液でも酸化剤として作用し、黒色の酸化マンガン(Ⅳ)を生じる。この酸化マンガン(Ⅳ)は乾電池の正極活物質に使われており、負極活物質に亜鉛を使い、電解質水溶液として水酸化カリウム水溶液を用いた乾電池は、⑦アルカリマンガン乾電池と呼ばれている。

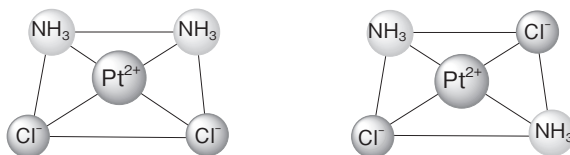
問1 空欄 には数字を、、 には文字を用いた式を、 ~ には最も適切な元素記号をそれぞれ記せ。

問2 下線部①の性質が似ている理由を記せ。

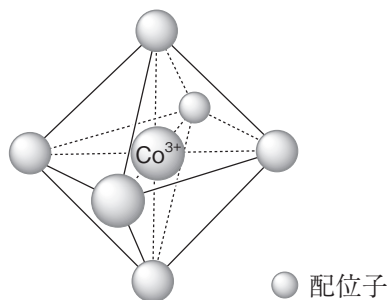
問3 下線部②について、次の(1)~(3)の工業的製法で使用される触媒に含まれるすべての遷移元素を元素記号で記せ。

- (1) 水素と窒素からアンモニアを合成するハーバー・ボッシュ法
- (2) エチレンを酸素で酸化し、アセトアルデヒドを合成する方法（ワッカー法）
- (3) アンモニアを原料として硝酸を合成するオストワルト法

問4 下線部③の例として、白金イオン(Pt^{2+})は、2つのアンモニア分子(NH_3)、2つの塩化物イオン(Cl^-)を配位子とする錯イオンを形成する。この錯イオンは平面四配位構造をもち、下記のような2つの立体異性体が存在する。



コバルトイオン(Co^{3+})も3つの NH_3 、3つの Cl^- を配位子とする錯イオンを形成する。この錯イオンは下記のような八面体構造をもち、2つの立体異性体が存在する。解答欄の○の中に配位子である NH_3 あるいは Cl^- のいずれかを記入して、2つの立体異性体の構造を完成させよ。ただし、解答欄にはあらかじめ Cl^- が1つ記入されている。



問5 下線部④の銅の精錬において、Ptだけを不純物として含む粗銅を、0.300 Aの電流で536分間電気分解すると、粗銅の質量は3.200 g減少した。粗銅中のPtの質量百分率を求めよ。ただし、四捨五入して小数点以下第2位まで記せ。計算過程も記すこと。

問6 Fe, Zn, Ag, Au, Pbが不純物として混合している粗銅を用いて低電圧(0.3 V)で下線部④の電気分解を行った。電気分解過程で生成する沈殿物に含まれるすべての金属元素を元素記号で記せ。

問7 問6の銅の精錬後、溶液を少し取り出して次の操作を順に行った。化合物A～Cの組成式を記せ。ただし、溶液中には問6で沈殿した金属イオンは含まれないものとする。

操作1 溶液が酸性になっていることを確認後、硫化水素を通気すると化合物Aが沈殿した。

操作2 化合物Aをろ過して取り除き、ろ液を煮沸したのち希硝酸を加えた。冷却後、アンモニア水を十分に加えると化合物Bが沈殿した。

操作3 化合物Bをろ過して取り除いたのち、ろ液に硫化水素を通じると、化合物Cが沈殿した。

問8 下記の空欄に示性式、組成式もしくはイオン式を係数も含めて記入し、下線部⑤の反応式を完成させよ。(空欄に式を入れる順番は問わない)



問9 下線部⑥の酸化還元反応に関連する次の(ア)～(ウ)の反応の反応式を記せ。

(ア) 硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液とヨウ化カリウム水溶液を混合すると、溶液が褐色になった。

(イ) 中性の過マンガン酸カリウム水溶液に過酸化水素水を加えると、気体が発生した。

(ウ) 硫酸酸性の過酸化水素水にヨウ化カリウム水溶液を加えると、溶液が褐色になった。

問10 下線部⑦の電池式を記せ。

3

〔I〕 次の文章を読み、各問に答えよ。

フェノールは、ベンゼンに化合物 A を作用させ、生成する化合物 B を酸化したのち、酸で分解すると合成できる。このとき、同時に化合物 C も合成される。化合物 C は 2-プロパノールの酸化によっても合成できる。フェノールは水酸化ナトリウム水溶液と反応して①ナトリウムフェノキシドを生成する。

ナトリウムフェノキシドの結晶を高温高圧下で融解したのち、二酸化炭素を反応させて化合物 D とし、これに希硫酸を作用させると化合物 E が合成できる。

化合物 E を原料として、医薬品である化合物 F、G を次のように合成した。

〔化合物 F の合成〕

試験管に 1.0 g の化合物 E と 3.0 g のメタノールを加えた。さらに、適量の濃硫酸を加えて溶解した。試験管を穏やかに加熱し、反応液が濁ってきたら、さらに 2～3 分間加熱を続けたのち冷却した。反応液をビーカーに移し、反応液が塩基性になるまで②飽和炭酸水素ナトリウム水溶液をゆっくり加えた。③ビーカーの内容物をすべて分液ろうとに移し、これに有機溶媒を加え、よく振ったのち静置し、水層と有機溶媒の層（有機層）に分離した。有機層のみを集め溶媒を完全に除去すると、消炎外用薬として使われている化合物 F が得られた。化合物 F の収率*は 50% であった。

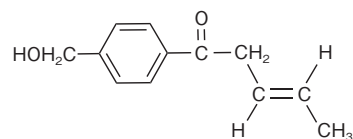
〔化合物 G の合成〕

試験管に 1.0 g の化合物 E と 3.0 g の無水酢酸を加え、さらに、適量の濃硫酸を加えて溶解した。そのまましばらく放置すると、白色の固体が析出した。この固体を集めて再結晶法により精製すると、解熱鎮痛薬として使用されている化合物 G が得られた。化合物 G の収率*は 70% であった。

*収率：ある化学反応において理論上得られる物質質量 (mol) に対して、実際に得られた物質質量 (mol) の割合を収率という。例えば、2.0 mol の H_2 と 1.0 mol の O_2 との反応から、理論上 2.0 mol の H_2O が生成するが、実際に 1.0 mol の H_2O しか得られなければ、収率は 50% となる。

問 1 化合物 A ～ G の化合物名と構造式を記せ。構造式例にならって記せ。

構造式例



問 2 化合物 F と化合物 G は、それぞれ何 g 生成したか。

問 3 下線部①のナトリウムフェノキシドの代わりにカリウムフェノキシドを用いると、化合物 E の構造異性体である化合物 H が得られる。分子中の物理的・化学的性質（以下、性質と略す）が異なる水素原子を分析する核磁気共鳴分光装置とよばれる装置を用いると、化合物 H には性質が異なるベンゼン環上の水素原子が 2 種類存在し、これらの水素原子の数の比は 1 : 1 であることがわかる。関連する次の(1)～(3)の問に答えよ。

- (1) 化合物 H の構造式を記せ。
- (2) 化合物 E では核磁気共鳴分光法によって、性質が異なるベンゼン環上の水素原子を何種類観測できるか。
- (3) メチル基を 2 つもつ 2 置換ナフタレンを核磁気共鳴分光装置で測定すると、性質が異なるナフタレン環上の水素原子が 6 種類観測される。考えられる 2 置換ナフタレンの異性体はいくつあるか。

問4 下線部②について、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を用いる理由を記せ。

問5 下線部③の操作を抽出操作という。抽出操作の一般的な方法を下図に示した。この抽出操作は通常、合成した有機物をできるだけ多く回収するために、繰り返し行われる。

今、50 mL の水層に溶解している有機物を抽出操作によって有機層中に抽出する場合を考える。1 回の抽出に 10 mL の有機溶媒を使い、抽出操作を 3 回繰り返すと、最初に水層中に存在していた有機物のうち、何パーセントが有機層中に抽出されるか。小数点以下を四捨五入し整数で答えよ。なお、分液ろうとをよく振って静置したあと、水層と有機層の中に溶解している有機物の濃度には、次式の関係が成立しているものとする。

$$\frac{\text{有機層の中に溶解している有機物の濃度}}{\text{水層の中に溶解している有機物の濃度}} = 10$$

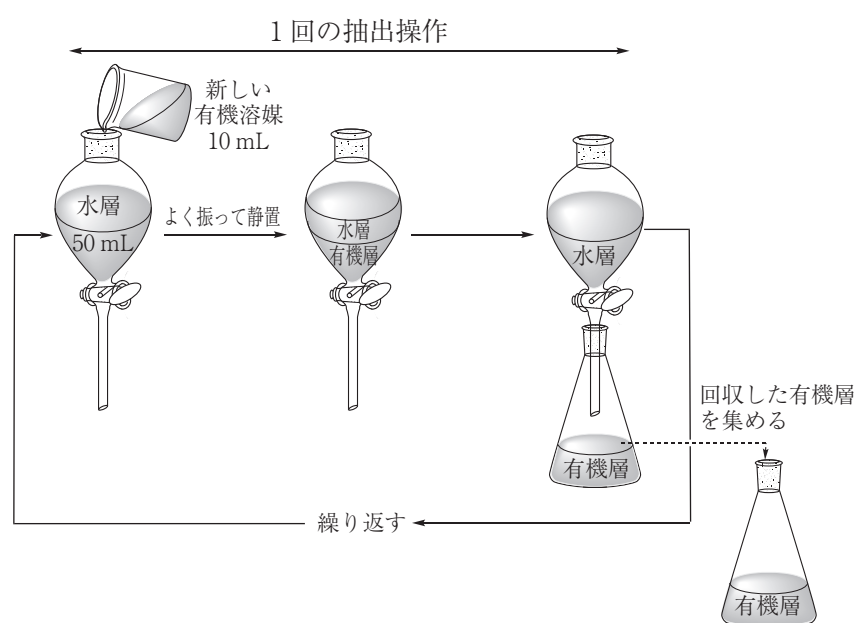


図. 抽出操作の一般的な方法

〔Ⅱ〕 次の文章を読み、各問に答えよ。

下の表に示す α -アミノ酸 $\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{R}}{\text{C}}\text{H}-\text{COOH}$ ($-\text{R}$ は側鎖) のうち 3 種類のアミノ酸 a, b, c で構成される直鎖状のペプチド A (分子量 1394) のアミノ酸配列を決定するために、以下の実験を行った。

| 名称 | アラニン | フェニルアラニン | システイン | セリン | リシン | メチオニン | チロシン | グルタミン酸 |
|----------------|----------------|-------------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------------|---|---|--------------------------------|
| 側鎖 $-\text{R}$ | $-\text{CH}_3$ | $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ | $-\text{CH}_2-\text{SH}$ | $-\text{CH}_2-\text{OH}$ | $-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$ | $-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{CH}_3$ | $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ | $-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$ |

実験 1 41.82 mg のペプチド A に含まれるすべての窒素をアンモニアに変換し、0.050 mol/L の硫酸水溶液 10.0 mL にそのアンモニアをすべて吸収させた。吸収後、過剰の硫酸を 0.050 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液で中和したところ、12.8 mL を要した。

実験 2 ペプチド A を分析したところ、構成するアミノ酸の物質質量比は $a : b : c = \boxed{x} : 1 : 1$ であった。

実験 3 塩基性アミノ酸のカルボキシ基側のペプチド結合を加水分解する酵素でペプチド A を切断したところ、ペプチド B とペプチド C のみが得られた。

実験 4 ペプチド B とペプチド C をそれぞれ分析したところ、ペプチド B はアミノ酸 a および b, ペプチド C はアミノ酸 c のみから構成されていた。

実験 5 ペプチド C を分析したところ、構成するアミノ酸 c の側鎖は炭化水素基のみであった。

実験 6 ペプチド B とペプチド C の水溶液に塩化鉄(Ⅲ)水溶液をそれぞれ加えたところ、ペプチド B は特有の呈色反応を示したが、ペプチド C は呈色しなかった。

実験 7 ペプチド B とペプチド C の水溶液に濃硝酸をそれぞれ加え、加熱したところ、ペプチド B は特有の呈色反応を示したが、ペプチド C は呈色しなかった。

問 6 \boxed{x} にあてはまる整数を記せ。

問 7 アミノ酸 a, b, c の名称を記せ。

問 8 実験 7 の呈色反応の反応名を記せ。また、この呈色反応を示すアミノ酸側鎖の特徴を記述せよ。

問 9 ペプチド A のアミノ酸配列を、次の例にならい、アミノ酸 a, b, c の記号を用いて記せ。ペプチド A の N 末端のアミノ酸を左側にして記すこと。

例： $\text{H}_2\text{N}-$ a-b-c-a-b-c-a-a-b-b-c-c $-\text{COOH}$
 (N 末端) (C 末端)

