

く

国語、数学、理科(化学、生物)問題

はじめに、これを読みなさい。

1. これは、国語、数学、化学、生物の4科目の問題を綴じた冊子である。必要な科目を選択して解答しなさい。食料環境政策学科受験者は「国語」が必須である。
2. 問題は、数学、化学、生物については表面から71ページ、国語については裏面から15ページある。ただし、ページ番号のない白紙はページ数に含まれない。
3. 解答用紙に印刷されている受験番号が正しいかどうか、受験票と照合して確認すること。
4. 監督者の指示にしたがい、解答用紙の氏名欄に氏名を記入すること。
5. 監督者の指示にしたがい、解答用紙にある「解答科目マーク欄」に1つマークし、「解答科目名」記入欄に解答する科目名を記入しなさい。なお、マークしていない場合、または複数の科目にマークした場合は0点となる。
6. 解答は、すべて解答用紙の所定欄にマークするか、または記入すること。所定欄以外のところには何も記入しないこと。解答番号は各科目の最初に示してある。
7. 問題に指定された数より多くマークしないこと。
8. 解答は、必ず鉛筆またはシャープペンシル(いずれもHB・黒)で記入のこと。
9. 訂正する場合は、消しゴムできれいに消し、消しきずを残さないこと。
10. 解答用紙は、絶対に汚したり折り曲げたりしないこと。
11. 解答用紙はすべて回収する。持ち帰らず、必ず提出すること。
12. この問題冊子は必ず持ち帰ること。
13. マーク記入例

良い例	悪い例
○	○ × ○

以下余白は計算用紙として使用しなさい。

化 学

(解答番号 1~33, 101~105)

注意： 1. 原子量が必要な場合は、次の数値を用いなさい。

$$H = 1.0 \quad C = 12.0 \quad N = 14.0 \quad O = 16.0 \quad F = 19.0 \quad Na = 23.0$$

$$Mg = 24.0 \quad P = 31.0 \quad S = 32.0 \quad Cl = 35.5 \quad K = 39.0 \quad Ca = 40.0$$

$$Mn = 54.9 \quad Fe = 55.9 \quad Ni = 58.7 \quad Cu = 63.5 \quad Zn = 65.4 \quad I = 127.0$$

2. 気体定数 $R = 8.31 \times 10^3 [\text{Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})]$

または $R = 0.0821 [\text{L} \cdot \text{atm}/(\text{mol} \cdot \text{K})]$

3. アボガドロ定数 $N_A = 6.0 \times 10^{23} [/mol]$

4. 絶対温度 $T (\text{K}) = 273 + t (\text{°C})$

5. 1 mol = 1000 mmol

[I] 以下の問い合わせに答え、 ~ にあてはまる答として最もふさわしいものを各解答群の中から1つ選び、記号をマークしなさい。また、
 には化学式を書きなさい。

1 周期表と元素の関係に関する次の文章の(ア)~(カ)にあてはまる語句の適切な組み合わせは である。

周期表の18族に属する元素を(ア)という。(ア)原子は(イ)の数が0個で、化学結合をつくりにくいため、化合物はほとんど存在しない。(ア)は空気中にわずかに存在する無色で無臭の気体であり、(ウ)の形をとっている。(ア)であるヘリウムは工業的に(エ)を冷却してできた液体を分留することで得られる。一方、ネオンやアルゴンは(オ)を冷却した液体を分留することで得られる。アルゴンは金属の溶接の際に、(カ)を防ぐために吹きつけられている。

1

	(ア)	(イ)	(ウ)	(エ)	(オ)	(カ)
A	希ガス	価電子	単原子分子	天然ガス	空 気	酸 化
B	ハロゲン	最外殻電子	単原子分子	天然ガス	空 気	還 元
C	希ガス	価電子	二原子分子	空 気	天然ガス	酸 化
D	ハロゲン	最外殻電子	二原子分子	空 気	天然ガス	還 元
E	希ガス	価電子	二原子分子	天然ガス	空 気	酸 化
F	ハロゲン	最外殻電子	単原子分子	空 気	天然ガス	還 元

- 2 物質の性質を理解するためには、その物質を構成するものの性質を調べる必要がある。次の a から d の文章の中で誤っているものの適切な組み合わせは
2 である。

- a 自然界の物質の多くは何種類かの元素がいろいろな割合で混じり合った混合物である。その一例はグラファイトである。
- b ヨウ素と塩化ナトリウムの混合物を加熱してヨウ素を昇華させることで純粋なヨウ素を分離することができる。
- c 少量の塩化ナトリウムが不純物として混じっている硝酸カリウムを精製するには、その混合物を热水に溶解して冷却する再結晶の操作を行う。
- d 石英はケイ素原子が規則正しく配列した正四面体構造の繰り返しでできている単体である。

2

A	なし	F	a, b	K	c, d
B	a	G	a, c	L	a, b, c
C	b	H	a, d	M	a, c, d
D	c	I	b, c	N	b, c, d
E	d	J	b, d	O	a, b, c, d

3 物質を構成する成分を確認する一つの方法として下記のような方法がある。
次の文章の(ア)～(オ)にあてはまる語句の適切な組み合せは
3 である。

(ア)は実際に存在する物質そのものを、(イ)は物質を構成する成分を示すが、(ア)と(イ)は同じ名称で呼ばれることが多い。(イ)の確認については白金線にある種の(イ)を含む物質をつけてガスバーナーの高温の外炎に入れる。その結果、(イ)に特有な色が現れる。この反応を炎色反応といい、その色からその物質に含まれている特定の(イ)の種類を知ることができる。例えば、Naは(ウ)色、Kは(エ)色である。このような炎色反応は(オ)などに利用されている。

3

	(ア)	(イ)	(ウ)	(エ)	(オ)
A	単体	元素	赤紫	黄	花火
B	元素	単体	橙赤	黄緑	ネオンサイン
C	単体	元素	黄	赤紫	花火
D	元素	単体	黄緑	橙赤	ネオンサイン
E	単体	元素	黄緑	赤紫	花火

4 硫黄の同素体を理解するために、次のような3つの実験を行った。各実験で生成する硫黄の同素体について適切な組み合わせを選択しなさい。

- (ア) 硫黄を二硫化炭素に溶解し、その二硫化炭素を蒸発させたところ、八面体の結晶が析出した。
- (イ) 硫黄を弱い火で加熱し、黄色のさらっとした硫黄の液体をろ紙に流し出し、表面が固まり出したところでろ紙を広げると針状の結晶が得られた。
- (ウ) 硫黄を加熱し、沸騰し始めたところで、その液体を冷水中に注ぐと濃褐色の固体が得られた。

4

	(ア)	(イ)	(ウ)
A	斜方硫黄	单斜硫黄	ゴム状硫黄
B	斜方硫黄	ゴム状硫黄	单斜硫黄
C	单斜硫黄	斜方硫黄	ゴム状硫黄
D	单斜硫黄	ゴム状硫黄	斜方硫黄
E	ゴム状硫黄	单斜硫黄	斜方硫黄
F	ゴム状硫黄	斜方硫黄	单斜硫黄

5 硫酸を工業的につくるには、まず、硫黄を燃焼させて二酸化硫黄をつくる。次に、酸化バナジウム(V)を触媒として二酸化硫黄を空気で酸化すると三酸化硫黄が得られる。そして、三酸化硫黄を濃硫酸に吸収させて発煙硫酸とし、希硫酸で薄めて濃硫酸にする。この方法を接触法という。この接触法で硫黄から硫酸ができる反応式を1つの式で書くと 101 となる。

また、硫酸はさまざまな性質を有している。硫酸の性質を利用したものとして次のaからdの文章の中から、正しいものの適切な組み合わせを選択しなさい。

- a 食塩に濃硫酸を加えて加熱すると塩化水素が発生するのは硫酸の不揮発性を利用したものである。
- b ショ糖に濃硫酸を加えると炭素が遊離するのは硫酸の吸湿性を利用したものである。
- c 亜硫酸ナトリウムに希硫酸を加えると二酸化硫黄が発生するのは硫酸の強酸性を利用したものである。
- d 濃硫酸に湿った塩素を通じると乾燥した塩素になるのは硫酸の脱水性を利用したものである。

5

A	なし	F	a, b	K	c, d
B	a	G	a, c	L	a, b, c
C	b	H	a, d	M	a, c, d
D	c	I	b, c	N	b, c, d
E	d	J	b, d	O	a, b, c, d

6 化学実験では酸や塩基を必要とする濃度に適切に希釈して用いなければならない。次のAからDの文章の中で正しいものは 6 である。なお、20℃で希釈するものとして、氷酢酸、濃硫酸、濃塩酸および濃硝酸のそれぞれの分子量、密度及び濃度は、次のとおりである。

	分子量	密度(g/mL)	濃度(%)
氷酢酸	60.0	1.06	約 99
濃硫酸	98.0	1.83	約 97
濃塩酸	36.5	1.19	約 36
濃硝酸	63.0	1.36	約 60

6

- A 氷酢酸のモル濃度は約 13 mol/L である。
- B 濃硫酸のモル濃度は約 36 mol/L である。
- C 約 1 mol/L の希塩酸は濃塩酸 1 体積に 11 体積の水を加えてつくる。
- D 約 6 mol/L の希硝酸は濃硝酸 1 体積に 1.5 体積の水を加えてつくる。

7 洗剤は、その原料の違いによって性質が異なる。次の文章の(ア)～(オ)にあてはまる語句の適切な組み合わせは 7 である。

一般に、洗剤には(ア)と(イ)がある。(ア)は(ウ)に水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱することで作ることができる。この反応を(エ)という。(ア)の分子中には疎水基と親水基があり、界面の表面張力を下げる作用を有している。このような作用を有する物質を界面活性剤といい、洗浄作用、起泡作用などの多くの機能を発揮する。一方、代表的な(イ)である(オ)のナトリウム塩は水溶液では中性を示す。また、疎水基と親水基を有しているので(ア)と同様に洗浄作用を示す。(ア)は硬水中で泡立ちが悪いが、(イ)は硬水中でも泡立ちがよい。これは、硬水に存在する2族元素と(オ)との間で生じる塩類が沈殿することなく水に溶けるからである。

7

	(ア)	(イ)	(ウ)	(エ)	(オ)
A	セッケン	合成洗剤	油 脂	けん化	硫酸水素ドデシル
B	合成洗剤	セッケン	グリセリン	エステル化	ステアリン酸
C	セッケン	合成洗剤	アルコール	スルホン化	テレフタル酸
D	合成洗剤	セッケン	油 脂	スルホン化	テレフタル酸
E	セッケン	合成洗剤	グリセリン	けん化	硫酸水素ドデシル
F	合成洗剤	セッケン	アルコール	エステル化	ステアリン酸
G	セッケン	合成洗剤	油 脂	エステル化	硫酸水素ドデシル
H	合成洗剤	セッケン	グリセリン	けん化	テレフタル酸
I	セッケン	合成洗剤	アルコール	スルホン化	ステアリン酸
J	合成洗剤	セッケン	油 脂	スルホン化	ステアリン酸

化学 問題は次ページに続いています。

[II] 以下の問い合わせに答え、8 ~ 13 にあてはまる答として最もふさわしいものを各解答群の中から 1 つ選び、記号をマークしなさい。

解答欄 102 には化学反応式を書きなさい。

ガスハイドレートは疎水性の気体分子を水分子がとり囲み、水分子によるかご状の構造体のなかに気体分子が閉じ込められた物質のことをいう。なかでもメタンが取り込まれたものをメタンハイドレートといい、火を近づけるとメタンが燃焼したあとに水が残るため、「燃える氷」とも言われている。メタンハイドレートは数百メートルの深海の地層中に大量に存在していることが知られており、将来のエネルギー資源としての注目を集めている。日本近海でも天然ガス使用量のおよそ 100 年分に相当する量が埋蔵されていると推定され、経済産業省を中心となり、北海道周辺や日本海上越沖などでの埋蔵量の調査が進められている。

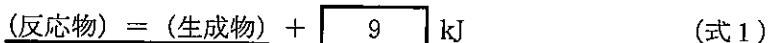
1 水分子とメタンからメタンハイドレートが生成される反応は、発熱反応である。また、メタンハイドレートの体積は同じ圧力・温度で単独で存在している水分子とメタン分子の体積よりも小さい。このことから、(ア)に従えば、温度が(イ)ほど、また圧力が(ウ)ほど、メタンハイドレートは生成されやすい。

文章中の(ア)、(イ)、(ウ)にあてはまる適切な語句の組み合わせは8 である。

	(ア)	(イ)	(ウ)
A	ボイル・シャルルの法則	高 い	高 い
B	ボイル・シャルルの法則	高 い	低 い
C	ボイル・シャルルの法則	低 い	高 い
D	ボイル・シャルルの法則	低 い	低 い
E	ヘスの法則	高 い	高 い
F	ヘスの法則	高 い	低 い
G	ヘスの法則	低 い	高 い
H	ヘスの法則	低 い	低 い
I	ルシャトリエの原理	高 い	高 い
J	ルシャトリエの原理	高 い	低 い
K	ルシャトリエの原理	低 い	高 い
L	ルシャトリエの原理	低 い	低 い

2 物質が酸素(O₂(気))と反応して完全燃焼すると、炭素はすべてCO₂に、水素はすべてH₂Oに変化する。

(1) メタン(CH₄(気))が完全燃焼し、CO₂(気)とH₂O(液)が生成するときの熱化学方程式(式1)のうち、燃焼熱以外の下線を引いた部分を完成させ、解答欄 102 に記入しなさい。



(2) 化学反応の前後で結合が組み換わる原子間の結合エネルギーから、化学反応のおおよその反応熱を計算することができる。 $\text{C}-\text{H}(\text{CH}_4)$, $\text{O}=\text{O}(\text{O}_2)$, $\text{C}=\text{O}(\text{CO}_2)$, $\text{O}-\text{H}(\text{H}_2\text{O})$ の結合エネルギーをそれぞれ、 413 kJ/mol , 494 kJ/mol , 804 kJ/mol , 463 kJ/mol とすると、(式1)の反応熱(燃焼熱)は 9 kJ と計算される。なお、(式1)の熱化学方程式では液体が含まれるため、 H_2O が気体から液体に変化するときの凝縮熱(44 kJ/mol)を反応熱(燃焼熱)に加えて計算しなさい。

9

A 373

B 404

C 417

D 448

E 864

F 908

(3) メタンの燃焼熱を利用して、湯船に入った 300 L の水を 20°C から 40°C に温めたい。メタンの燃焼熱が全て水の温度上昇に利用されるものとすると、このとき必要なメタンの物質量は 10 mol である。なお、(2)で求めた燃焼熱を用い、水の密度は 1.0 g/cm^3 とし、 20°C から 40°C の間では水 1 g の温度上昇に必要な熱量は $4.2 \text{ J}/^\circ\text{C}$ として計算しなさい。

10

A 28

B 30

C 57

D 61

E 63

F 68

(4) 内部容積が 40 L の高さおよそ 120 cm ほどのガスボンベに、メタンガスが 0°C で 112 気圧になるよう充填(じゅうてん)されている。このガスボンベを使うと、 300 L の水を 20°C から 40°C まで 11 回温めることができる。なお、ガスボンベに充填したメタンガスは理想気体として考える。

11

A 1

B 2

C 3

D 4

E 5

F 6

G 7

H 8

I 9

J 10

3 メタンは有機物を含む工場排水を嫌気性微生物を用いて分解処理する際にも発生する。これをメタン発酵処理というが、分解過程の最終段階で酢酸などの有機酸が生成される。

(1) 酢酸は水素イオンの電離度が 1 より著しく小さい弱酸である。酢酸の電離定数を 3.0×10^{-5} mol/L とすると、0.3 mol/L の酢酸水溶液の水素イオン濃度は、12 mol/L である。

12

- A 3×10^{-6} B 9×10^{-6} C 3×10^{-5} D 9×10^{-5}
E 3×10^{-4} F 9×10^{-4} G 3×10^{-3} H 9×10^{-3}
I 3×10^{-2} J 9×10^{-2} K 3×10^{-1}

(2) メタン発酵では中性付近の pH がメタン生成菌には好ましい。酢酸などの有機酸ばかりでなく、タンパク質分解にともないアンモニア (NH_3) も生成され、分解処理の過程では中性付近の pH に保たれる。同じ温度では酢酸のほうがアンモニアより電離定数が大きいため、それぞれ単独の同じ温度・濃度の水溶液では、(エ)のほうが電離度が高い。また、同じ温度では濃度が低くなるほど電離度(オ)なる。0.075 mol/L の酢酸水溶液の電離度は、0.3 mol/L の酢酸水溶液の電離度の約(カ)倍である。

文章中の(エ)、(オ)、(カ)にあてはまる適切な語句と数値の組み合わせは 13 である。

13

	(エ)	(オ)	(カ)		(エ)	(オ)	(カ)
A	酢酸	も低く	$\frac{1}{4}$	E	アンモニア	も低く	$\frac{1}{4}$
B	酢酸	も低く	$\frac{1}{2}$	F	アンモニア	も低く	$\frac{1}{2}$
C	酢酸	は高く	2	G	アンモニア	は高く	2
D	酢酸	は高く	4	H	アンモニア	は高く	4

[Ⅲ] 以下の問い合わせに答え、 14 ~ 20 にあてはまる答として最もふさわしいものを各解答群の中から 1 つ選び、記号をマークしなさい。

解答欄 103 には化学反応式を書きなさい。

1 地球の表面積の 70 % は海でおおわれており、その海水には約 3 % の食塩(塩化ナトリウム)が溶けている。45 億年の長い地球の歴史の中で、食塩は海水から塩湖や地下かん水(地下にたまつた濃い塩水)、岩塩などさまざまな形で広範囲に存在している。人類は古代より生活に欠かせない食塩を得るために、知恵と労力をこらしてきた。現在、世界中で 1 年間に約 1 億 8000 万トンの食塩が生産されている。海水からつくられる食塩は、その内の約 $\frac{1}{4}$ で、残りは、岩塩や塩湖など海水以外の塩資源から採られる。

ある海からもってきた海水には塩分が 3.4 % 溶けており、その内訳は、塩化ナトリウム(NaCl 式量 58.5), 塩化マグネシウム(MgCl₂ 式量 95.0), 硫酸マグネシウム(MgSO₄ 式量 120), 硫酸カルシウム(CaSO₄ 式量 136), 塩化カリウム(KCl 式量 74.5) がそれぞれ 78 %, 10 %, 6.0 %, 4.0 %, 2.0 % 含まれている。この海水に含まれている Mg²⁺, SO₄²⁻ の濃度はそれぞれ 14, 15 mmol/L である。ただし、海水の密度は 1 kg/L とせよ。

(1) 上記文中的 14, 15 に入る最も適切な数値を記号で答えなさい。

14, 15 の選択肢

- | | | | | |
|--------|--------|--------|--------|--------|
| A 9.1 | B 10.0 | C 17.0 | D 20.0 | E 27.0 |
| F 34.0 | G 35.8 | H 52.8 | I 62.8 | J 79.8 |

この海水から常温(20 °C)で少しづつ水分を蒸発させると溶解しきれなくなった塩から順に析出する。上記塩分の内、NaCl, MgSO₄, CaSO₄ は 16 の順で析出する。ただし、20 °Cでの NaCl, MgSO₄ および CaSO₄ の溶解度はそれぞれ 35.9(g/100 g 水), 33.7(g/100 g 水) および 0.23(g/100 g 水)

である。また、お風呂 1 杯分の海水(およそ 180 kg)から取れる塩化ナトリウムは 4.68 kg で、底面積が 1 m² のバスタブ(直方体)に入れると厚さ 17 cm になる。ただし、塩化ナトリウムは全て結晶化しており、単位格子がきれいに並んでいるものとする。また、ナトリウムイオン、塩化物イオンのイオン半径は、それぞれ 0.120 nm, 0.180 nm とする。

(2) 上記文中の 16 に入る適切な順番を答えなさい。

16

- | | |
|--|--|
| A NaCl—CaSO ₄ —MgSO ₄ | B NaCl—MgSO ₄ —CaSO ₄ |
| C CaSO ₄ —NaCl—MgSO ₄ | D MgSO ₄ —CaSO ₄ —NaCl |
| E CaSO ₄ —MgSO ₄ —NaCl | F MgSO ₄ —NaCl—CaSO ₄ |

(3) 上記文中の 17 に入る最も適切な数値を記号で答えなさい。

17

- | | | |
|---------|--------|--------|
| A 0.091 | B 0.18 | C 0.26 |
| D 0.37 | E 0.52 | F 1.0 |

2 第 3 周期の各元素の水酸化物の構造と性質を調べると、酸と塩基のことがよくわかるようになる。(a), (b), (c)は NaOH, Mg(OH)₂, Al(OH)₃ のいずれかであるとする。X 線による結晶構造解析から、1 個の陽イオンの周りに 6 個の OH⁻ が八面体形に配位し、その OH⁻ がさらに他の陽イオンにも配位した構造であることがわかっている。イオン半径比も 0.68, 0.46, 0.41 と 6 配位八面体構造の範囲に入っている。M—OH 結合が M⁺ と OH⁻ に電離しやすいとき、この水酸化物は水に溶けて強塩基性を示す。(a)がこれに相当する。(b)は、陽イオンの電荷が大きく OH⁻ との静電的引力が強いため、電離がわずかで水に溶けにくい。(c)は、陽イオンの電荷がさらに大きくなり、OH⁻ との静電的引力が非常に強いため電離せ

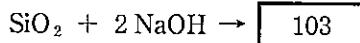
ず、巨大分子となって水に不溶である。

分子中に酸素原子を含んだ酸を(d)という。M-OH 結合は、M が非金属であり M-O 間結合の共有結合性が大きいと(d)を生じる。(c)は陽イオンと OH⁻ の静電的引力が大きく、さらに M-O 間結合も共有結合性を帯びるので(e)を示す。15族以上にある非金属元素の、最高原子価の水酸化物については、配位数が全て4であることがイオン半径比からもわかつている。いずれも原子価の方が配位数を上回っている。したがって、リンは電気的中性の法則から要求される P(OH)₅ のような構造はとることはできず、 $2(\text{OH}^-) \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ のように、O²⁻ と OH⁻ の和が配位数に等しくなるまで脱水される。リンの水酸化物では、P(OH)₅ → PO(OH)₃ + H₂O のよう に1分子の水が脱水されると原子価と配位数が一致し、分子として存在しうるようになる。したがってリン酸の立体構造は正四面体構造であり、P と O は二重結合で、P と OH は単結合で結ばれている。いずれも共有結合である。リン酸の分子式を酸として化学的性質を重視して書くと、H₃PO₄ となる。同様に S および Cl の最高酸化物に対するオキソ酸はそれぞれ H₂SO₄ および

20 である。

ケイ素の水酸化物 Si(OH)₄ は配位数と原子価が一致して電荷が中和されている。また、この分子は Si の sp³ 混成軌道からなる正四面体構造をしており、Si と OH の結合は(f)性である。

- (1) 二酸化ケイ素を水酸化ナトリウムと混合して融解すると、ケイ酸ナトリウムが得られる。



右辺を解答欄 103 に記入して反応式を完成させなさい。

(2) 上記文中(a), (b), (c)の組み合わせとして正しいのは 18 である。

18

	(a)	(b)	(c)		(a)	(b)	(c)
A	NaOH	Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃	D	Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃	NaOH
B	NaOH	Al(OH) ₃	Mg(OH) ₂	E	Al(OH) ₃	NaOH	Mg(OH) ₂
C	Mg(OH) ₂	NaOH	Al(OH) ₃	F	Al(OH) ₃	Mg(OH) ₂	NaOH

(3) 上記文中空欄(d), (e), (f)に入る語句の正しい組み合わせは 19 である。

19

	(d)	(e)	(f)		(d)	(e)	(f)
A	オキソ酸	塩基性	共有結合	G	オキソ酸	塩基性	イオン結合
B	水素酸	塩基性	共有結合	H	水素酸	塩基性	イオン結合
C	オキソ酸	酸性	共有結合	I	オキソ酸	酸性	イオン結合
D	水素酸	酸性	共有結合	J	水素酸	酸性	イオン結合
E	オキソ酸	両性	共有結合	K	オキソ酸	両性	イオン結合
F	水素酸	両性	共有結合	L	水素酸	両性	イオン結合

(4) 上記文中 20 に入る最も適切な化学式を答えなさい。

20

- | | | | |
|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------|
| A H ₇ ClO ₇ | B H ₅ ClO ₆ | C H ₃ ClO ₅ | D HClO ₄ |
| E H ₃ ClO ₄ | F HClO ₃ | G H ₃ ClO ₃ | H HClO ₂ |

[IV] 以下の問い合わせに答え、21 ~ 26 にあてはまる答として最もふさわしいものを各解答群の中から 1 つ選び、記号をマークしなさい。

解答欄 104 には化学構造式を書きなさい。

生体機能を利用して物質を変換する触媒は、生体触媒と呼ばれる。微生物や酵素が代表的な生体触媒であるが、これらによって触媒される反応は、化学触媒による反応と比較して、常温、常圧下、高い基質選択性で反応を触媒することができる。そのため、医薬品の合成などの有用物質生産や環境浄化のための触媒として利用されている。以下の生体触媒反応に関する問い合わせに答えなさい。

1 パン生地を膨らますのに使われる酵母(*Saccharomyces cerevisiae*)は、パン酵母(baker's yeast)と呼ばれている。酵母は、アルコール発酵を行い、糖からエタノールを生成する。この最終段階の反応が21 のエタノールへの還元反応である。この酵素を含めて酵母に含まれる複数の酵素は、さまざまな構造のアルデヒドやケトンを還元することができる。特に、ケトンの還元反応では、光学異性体が得られる場合があり、酵母を利用して光学異性体を合成することが可能である。

(1) 化合物21 の構造を選びなさい。

21

A HCHO

B CH₃CHO

C CH₃OH

D CH₃CH₃

E CH₃CH₂OCH₂CH₃

(2) 化合物 21 に関する記述として誤っているものは、22 である。

22

- A 工業的には触媒を用いてエチレンを酸化してつくる。
- B ヨードホルム反応を示す。
- C ジアゾカップリング反応を示す。
- D アンモニア性硝酸銀溶液を加えて穏やかに加熱すると金属銀が析出する。

(3) 下線部 1) に関連して、次の化合物のうち、カルボニル基の還元反応により光学異性体が得られるものを選びなさい。

23

- A CH_3COCH_3
- B CH_3COOH
- C CH_3CHO
- D $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$
- E $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$
- F $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$

2 化合物 [a] は、パン酵母による還元反応の基質として利用される化合物で、炭素、水素、酸素からなる。その 1 mmol を完全燃焼させたところ、二酸化炭素 264 mg、水 90 mg が生じた。

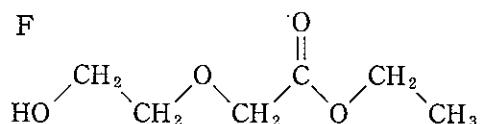
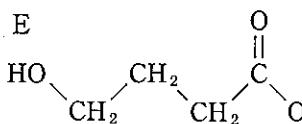
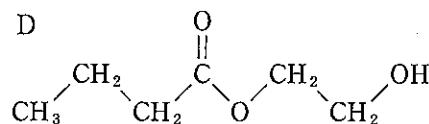
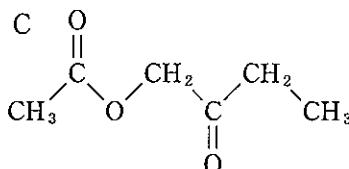
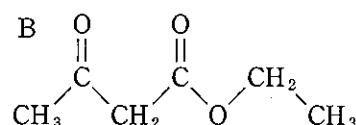
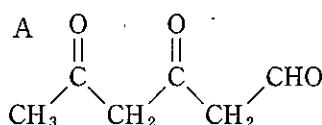
(1) 化合物 [a] として可能な分子式を次の中から選びなさい。

24

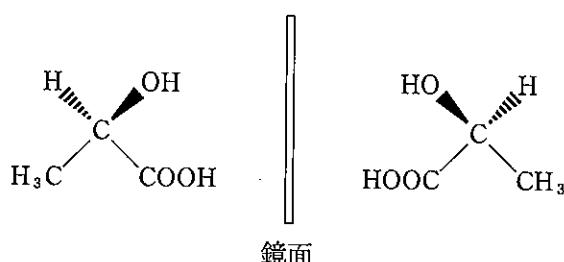
- A $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$
- B $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$
- C $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$
- D $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$

(2) 化合物[a]は、パン酵母による還元反応で、光学異性体を与えた。また、化合物[a]は還元性を示さず、酸性条件下で加水分解したところエタノールが得られた。化合物[a]の条件を満たすものを次のの中から選びなさい。

25



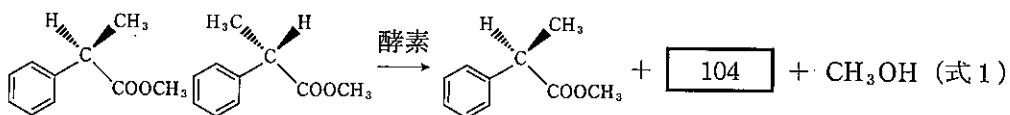
3 乳酸の中心にある炭素原子のように、結合する4個の原子または原子団がすべて異なる不斉炭素を持つ化合物には、光学異性体が存在する。光学異性体は実像と鏡像の関係にある異性体であり、その一例として図に乳酸の構造を示した。ここでは、紙面手前側への結合を実線のくさびで、紙面背後への結合を点線のくさびで表している。



光学異性体は、ほとんどの物理的性質や化学的性質は同じであるが、生理作用やある種の光学的性質が異なる。生理作用が異なることがあるため、薬剤な

どでは一方の光学異性体だけを調製することが、しばしば必要となる。通常の化学合成では、特別な触媒などを用いない限り、二種類の光学異性体の等量混合物が生成する。そのため、一方の光学異性体を得るために生体触媒反応を利用することがある。

ある酵素は、一方の光学異性体の加水分解反応のみを触媒する。この性質を利用して、どちらか一方の光学異性体のみを得ることができる。例えば、医薬品などの合成に利用される2-フェニルプロピオン酸メチルの例を(式1)に示した。



水溶液中で2-フェニルプロピオン酸メチルの二種類の光学異性体の等量混合物と酵素を反応させ、一方の光学異性体を加水分解した(式1)。反応が終了したところで、ここにジエチルエーテルと炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、分液ろうと用いて、エーテル層と水層を分離した。この操作により、一方の光学異性体の加水分解物は水層に残り、他方の未反応の光学異性体だけをエーテル層に分離することができる。

(1) 異性体に関する記述で、正しいものは 26 である。

26

- A トルエンにはオルト、メタ、パラの3種の構造異性体が存在する。
- B 1-ブテンには幾何異性体が存在する。
- C エタノールとジメチルエーテルは構造異性体の関係にある。
- D フマル酸とマレイン酸は光学異性体の関係にある。

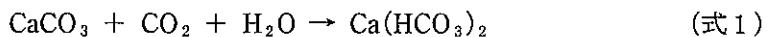
(2) (式1)の104の構造を、乳酸の例で示したように光学異性体が区別できるように書きなさい。

[V] 以下の問い合わせに答え、27 ~ 33 にあてはまる答として最もふさわしいものを各解答群の中から 1 つ選び、記号をマークしなさい。

解答欄 105 には化学反応式を書きなさい。

1 水道水には原水に由来するさまざまなミネラルが含まれているため、地方によって水の味わいが少しずつ異なる。Ca²⁺ や Mg²⁺ を多く含む水を硬水といい、少量しか含まない水は軟水とよばれる。

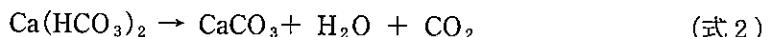
ヨーロッパでは地表に石灰岩(主成分は CaCO₃)が露出している方が多く、



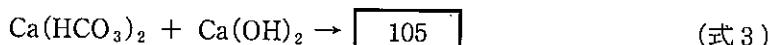
の反応により Ca²⁺ が多量に溶け込む。さらに、大陸部をゆったりと流れる大河は岩石中のミネラルが水中に溶け込む機会が多いため、硬水となりやすい。一方、日本では、雨が多い上にほとんどの河川は急流なのでミネラルが溶け込む機会が少ないため、日本の水はほとんどが軟水である。

硬水は、石けんの泡立ちが悪くなる上に、電気ポットやボイラーの内部にスケールとよばれる石のような白色の滓(カス)が析出してこびりつく。そのため、工業用水や生活用水には硬水は望ましくない。

硬水であっても、Ca²⁺ などの陽イオンに対して陰イオンが炭酸水素イオン HCO₃⁻ の形で含まれている場合は、煮沸するだけで炭酸カルシウム CaCO₃ が沈殿して軟水に変えることができる一次硬水という。



一次硬水に消石灰 Ca(OH)₂ を加えて軟水に変えることもできる。



右辺を解答欄 105 に記入して、(式 3)を完成させなさい。

一方、陰イオンとして SO_4^{2-} や Cl^- などの強酸のイオンを含む硬水は、煮沸しても軟水とはならないため永久硬水という。

水に含まれる Ca^{2+} や Mg^{2+} などの量を測定し、その物質量の総和を炭酸カルシウム CaCO_3 に換算した値を mg/L を単位として表したものと水の硬度という。実際に水の硬度を求める場合は、1Lの水に含まれる Ca^{2+} と Mg^{2+} の合計量を測定し、すべて Ca^{2+} とみなしてその全量が CaCO_3 となった場合の重さを mg 単位で算出する。硬度が 0 ~ 60 が軟水、60 ~ 120 が中程度の軟水(中硬水)、120 ~ 180 が硬水、180 以上が高度の硬水である。フランスのミネラルウォーターであるエビアンは硬度が 304 で高度の硬水に分類される。

水の硬度を測定する目的で、水に含まれる金属イオンを滴定により測定することを考える。

2 エチレンジアミン四酢酸(EDTA)は、2価から4価の金属イオンと、そのイオンの価数に関係なく 1:1 で結合し、安定なキレート化合物を生成する。中心金属イオンを、あたかもカニが獲物をはさむように環状構造をもつ錯イオンを形成する(図1)。

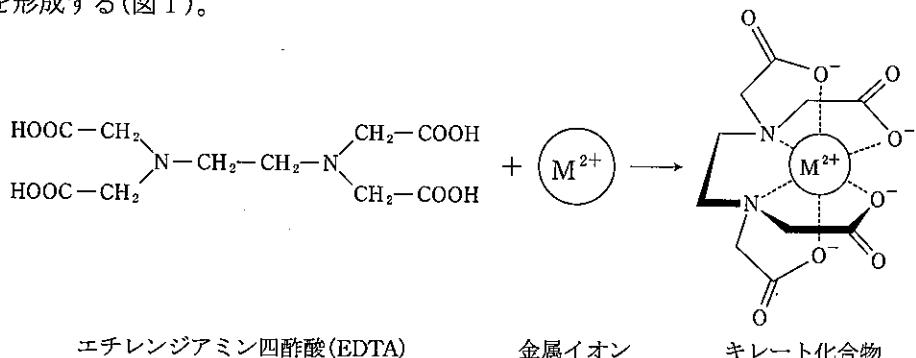
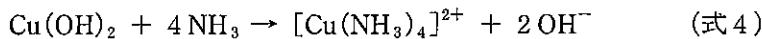


図1 EDTA と金属イオンとのキレート化合物の形成(6座配位)

銅(II)イオン Cu^{2+} を含む水溶液に少量のアンモニア NH_3 水を加えると、青白色の水酸化銅 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の沈殿を生じる。さらにアンモニア水を加えていくと沈殿は溶け、深青色の水溶液となる。このとき、4個の NH_3 分子が Cu^{2+} と配位結合してできたテトラアンミン銅(II)イオン $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ が生じている。



(1) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ の立体構造は、 27 形である。

27

- | | | |
|-------|--------|--------|
| A 直線 | B 正 方 | C 正四面体 |
| D 正六角 | E 正六面体 | F 正八面体 |

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 水溶液に EDTA 水溶液を加えてゆくと、アンモニア NH_3 よりも EDTA の方が Cu^{2+} への結合力が強いため、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ が分解してゆき、すべて分解した時点で深青色が消失することから当量点を正確に見きわめることができる。この時点で、加えた EDTA の物質量が水溶液中に含まれていた $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ の物質量と等しくなっている。この原理を利用して、金属イオンの濃度や量を求める操作をキレート滴定という。

(2) EDTA は水に溶けにくいので、通常はエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩(EDTA-2 Na)が用いられる($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 分子量 372.0)。良く乾燥した EDTA-2 Na 粉末を 1.86 g 秤量し、メスフラスコを用いて 500.0 mL の EDTA-2 Na 水溶液(0.010 mol/L)を調製した。

ある工場の浄化処理前の廃水には高濃度の Cu^{2+} が含まれている。この廃水を、ホールピペットを用いて 50.0 mL 測り取ってコニカルビーカーに入れ、アンモニア NH_3 水を数滴加えた。この時点で、含まれていた Cu^{2+} はすべて $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ に変換した。

調製した EDTA-2 Na 水溶液をビュレットから滴下したところ、12.0 mL で濃青色が消失した。この廃水に含まれる Cu^{2+} の濃度は 28 mmol/L である。

また、この廃水には Cu^{2+} 以外に EDTA に結合する金属イオンは含まれないものとする。

28

- | | | | |
|-------|-------|-------|--------|
| A 9.6 | B 6.0 | C 4.8 | D 3.0 |
| E 2.4 | F 1.5 | G 1.2 | H 0.80 |

(3) この廃水に含まれている Cu^{2+} の濃度は 29 mg/L である。なお、環境省の定める排水基準では、銅含有量の許容限度は 3 mg/L である。工場では、このデータを基に、廃水の処理方法を策定することになる。

29

A 190.5 B 152.4 C 95.3 D 76.2 E 50.8 F 38.1

3 M 大学の学生 A 君は、ミネラル豊富という評判の川の水の硬度の測定を試みることにした。水の硬度は、試料水の pH を 10 に調整し、BT 指示薬を加えて EDTA 水溶液で滴定して算出する。BT 指示薬は、pH 10 付近では青色を呈するが、 Ca^{2+} や Mg^{2+} などの金属イオンを含む水溶液に加えると錯イオンを生成して赤紫色を呈する。この水溶液に EDTA 水溶液を滴下すると、EDTA の方が BT 指示薬よりも強く Ca^{2+} や Mg^{2+} と結合するため、EDTA と結合して無色のキレート化合物となる。 Ca^{2+} や Mg^{2+} がすべて EDTA と結合した時点で、反応液は BT 指示薬の青色に戻る。

(1) A 君が調べようとしている川の水には鉄(II)イオン Fe^{2+} が含まれていることが分かっている。硬度を測定する上で Fe^{2+} は障害になるので、30 生じた沈殿物をろ過することにより Fe^{2+} を除去した。ただし、この川の水に含まれている Ca^{2+} , Mg^{2+} 以外の金属イオンは Fe^{2+} のみとする。

30

- A 硝酸 HNO_3 を滴下し,
- B 塩酸 HCl を滴下し,
- C 硫酸 H_2SO_4 を滴下し,
- D 塩酸 HCl を滴下して硫化水素 H_2S を吹き込み,
- E 硫化ナトリウム Na_2S を添加し,
- F 二酸化炭素 CO_2 を吹き込み,

(2) A君は、 Fe^{2+} を除去した川の水をホールピペットを用いて 50.0 mL 測り取ってコニカルビーカーに入れ、pH 10 の緩衝液を 5 mL 加え、BT 指示薬を数滴滴下した。

そこに、EDTA-2 Na 水溶液(0.010 mol/L)をビュレットから滴下したところ、16.0 mL で赤紫色が消失して青色となった。この川の水の硬度は 31 である。

ただし、硬度を算出する際には、EDTA に結合した金属イオンはすべて Ca^{2+} であったものと見なした上で CaCO_3 に換算し、mg/L を単位として表す。

31

- | | | | |
|-------|-------|-------|-------|
| A 320 | B 240 | C 180 | D 160 |
| E 120 | F 90 | G 80 | H 60 |

(3) 前問の測定法では、川の水には Ca^{2+} と Mg^{2+} が混在しているにもかかわらず、測定された値をすべて CaCO_3 に換算して硬度を算出している。そこで、川の水の成分を正確に知るため、 Ca^{2+} と Mg^{2+} を区別して測定することを考える。

pH 12 ~ 13 の範囲では Mg^{2+} は非常に安定な水酸化物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を形成し、指示薬とも EDTA とも反応しなくなる。一方 Ca^{2+} は、pH 12 ~ 13 でも NN 指示薬と錯イオンを形成し、ここに EDTA を添加すると EDTA と優先的に結合するため、NN 指示薬を用いて Ca^{2+} だけをキレート滴定により測定することができる。pH 12 ~ 13 の範囲では、NN 指示薬は BT 指示薬と同様に、単独では青色、錯イオン形成時には赤紫色を呈する。

A君は、 Fe^{2+} を除去した川の水をホールピペットを用いて 50.0 mL 測り取ってコニカルビーカーに入れ、8 mol/L の KOH を 2 mL 加えて pH をほぼ 13 とし、NN 指示薬を 0.02 g 添加した。

そこに、EDTA-2 Na 水溶液(0.010 mol/L)をビュレットから滴下したところ、10.0 mL で赤紫色が消失して青色となった。この川の水に含まれる

Ca^{2+} の濃度は 32 mg/L であり、 Mg^{2+} の濃度は 33 mg/L である。

32

- | | | | |
|--------|--------|--------|--------|
| A 160 | B 124 | C 96.0 | D 80.0 |
| E 64.0 | F 48.0 | G 40.0 | H 32.0 |

33

- | | | | |
|--------|--------|--------|--------|
| A 282 | B 144 | C 120 | D 96.0 |
| E 48.0 | F 28.8 | G 24.0 | H 14.4 |