

化 学

注 意

1. 問題は全部で8ページである。
2. 解答用紙に氏名・受験番号を忘れずに記入すること。
3. 解答はすべて解答用紙に記入すること。
4. 解答用紙は必ず提出のこと。この問題冊子は提出する必要はない。
5. **I** の答はマーク・シート解答用紙に記入し、**II** , **III** の答は記述式解答用紙に記入すること。
6. 問題冊子の余白等は適宜利用してよいが、どのページも切り離してはいけない。

マーク・シート記入上の注意

1. **HB**の黒鉛筆またはシャープペンシルを用いて記入すること。
2. 解答用紙にあらかじめプリントされた受験番号を確認すること。
3. 解答する記号の○を塗りつぶしなさい。○で囲んだり×をつけたりしてはいけない。

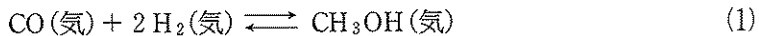
解答記入例(解答が1のとき)

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

4. 一度記入したマークを消す場合は、消しゴムでよく消すこと。×をつけても消したことになる。
5. 解答用紙をよごしたり、折り曲げたりしないこと。

I 次の問1，問2の答を解答用マーク・シートの指定された欄にマークせよ。

問1 一酸化炭素と水素からメタノールを生成する平衡反応



に関する以下の文を読み，下線①から下線③の数値を有効数字2桁で求め，

から にあてはまる最も適切な数値を，同じ番号の解答欄にマークせよ。ただし，気体はすべて理想気体とし，燃焼熱は一酸化炭素 280 kJ/mol，水素 280 kJ/mol，メタノール 740 kJ/mol とする。また，触媒の体積は無視でき，燃焼の際に平衡は移動しないものとする。原子量は H 1.0，C 12.0，O 16.0 とする。

容積 0.50 L の密閉容器に一酸化炭素と水素の混合気体を 15 g 入れた後，固体触媒を加えてある温度 T に保ったところ，気体のメタノールが生成し平衡に達した。このとき，容器内はすべて気体であり，その圧力は最初の圧力の 0.60 倍になった。平衡状態において，一酸化炭素と水素の物質量の和 ^① に対するメタノールの物質量の比は . $\times 10^{-$ である。容器から触媒を取りのぞき混合気体を完全燃焼したところ，260 kJ の燃焼熱が得られた。燃焼によって生成した二酸化炭素の物質量は， ^② . $\times 10^{-$ mol である。メタノールを生成する反応 ^③ (1) の温度 T における平衡定数を求めると， . $\times 10^$ L^2/mol^2 となる。

問 2 以下の文を読み、下線①から下線⑤の数値を有効数字2桁で求め、
 [10] から [24] にあてはまる最も適切な数値を、同じ番号の解答
 欄にマークせよ。ただし、必要であれば、 $\log_{10} 2 = 0.30$, $\log_{10} 3 = 0.48$ を
 使うこと。

酢酸は水溶液中では一部しか電離していない。



この電離平衡状態での各成分のモル濃度を $[\text{CH}_3\text{COOH}]$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$,
 $[\text{H}^+]$ とすると、酸の電離定数 K_a は

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

と表される。酢酸の 25℃ における電離定数は、 $K_a = 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ で
 ある。酢酸は弱酸であるため、その電離度 α は非常に小さく、1 と比べて無
 視できるものとする。ここで、0.12 mol/L の酢酸水溶液の 25℃ における電
 離度 α を計算すると [10] . [11] $\times 10^{-[12]}$ となり、pH は
 [13] . [14] $\times 10^{[15]}$ となる。

酢酸ナトリウムと酢酸を含む水溶液は緩衝溶液として用いられ、少量の強
 酸や強塩基を加えても pH は大きく変化しない。いま、0.40 mol/L の酢酸
 ナトリウム水溶液と同じ濃度の酢酸水溶液を同じ量だけ混合した水溶液の
 25℃ における pH を計算してみる。この溶液中では酢酸イオン CH_3COO^-
 と酢酸分子 CH_3COOH の濃度は近似的に等しいと仮定できるので、水溶液
 の pH は [16] . [17] $\times 10^{[18]}$ となる。

次に、酢酸 $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ と酢酸ナトリウム $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ を含む水溶
 液 1.0 L に、5.0 mol/L の塩酸 2.8 mL を加えたときの 25℃ における pH の
 変化を考える。ここで、塩酸を加えたことによる水溶液の体積変化は無視で
 き、水溶液の温度は変化しないと仮定すると、酢酸分子の濃度は
 [19] . [20] $\times 10^{-[21]}$ mol/L だけ増え、酢酸イオンは同じだ
 け減少して、pH は [22] . [23] $\times 10^{[24]}$ になる。

II 次の問1, 問2の答を解答欄に記入せよ。

問1 以下の文を読み, 設問(1)~(5)に答えよ。

ケイ素(Si)は, 個の価電子を持ち, 炭素と同族の元素であり, 地表の岩石中に に次いで多く含まれる。単体のケイ素は 結合により, 正四面体の単位構造が三次元的に配置した結晶であり, 炭素原子で構成される と同様の構造をとる。高純度なケイ素の単体は, の原料として集積回路や太陽電池などに用いられる。

二酸化ケイ素は, 四面体構造(図1)が三次元的に配置した結晶である。ここで酸素原子は2個のケイ素原子に共有されるので, $\text{Si}:\text{O} = 1:2$ (ケイ素原子1個あたり $4 \times (1/2)$ 個の酸素原子)となるため, 結晶は SiO_2 という組成式で示される。

二酸化ケイ素は化学的には安定だが, フッ化水素と反応させると, 全ての Si-O 結合がより安定な Si-F 結合に置き換わり, 気体となる。 また フッ化水素酸とも反応する。 二酸化ケイ素を水酸化ナトリウムとともに加熱融解すると, 図2の化合物が生成する。これに水を加えて加圧下で加熱すると, 粘性の大きな が得られ, さらに希塩酸を加えるとケイ酸 ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) が析出する。これを乾燥させると になる。その表面はヒドロキシ基で覆われた多孔質であるため, 単位質量に対し が非常に大きく, 水分や色素の吸着剤として使われる。

岩石の主成分は, 単位構造(図1)が連結した構造に様々な金属イオンが結合したケイ酸塩である。例えば, 石綿は単位構造が鎖状に連結し, 雲母などは炭素の同素体である に似た層状の構造をとる。長石や沸石などは単位構造が三次元的に連結している。

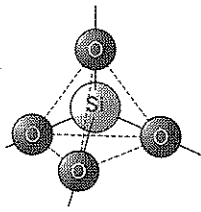


図 1

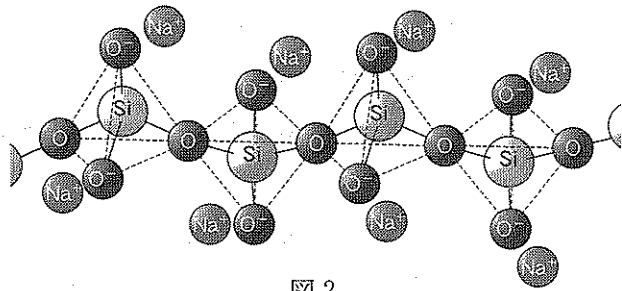


図 2

(1) 空欄 ~ にあてはまる最も適切な語句，または数字を記せ。

(2) 空欄 ~ にあてはまる最も適切な語句を下の語群から選び，番号で答えよ。

- | | | |
|-------------|--------------|------|
| ① アルミニウム | ② 酸素 | ③ 窒素 |
| ④ イオン | ⑤ 水素 | ⑥ 共有 |
| ⑦ ファンデルワールス | ⑧ ダイヤモンド | ⑨ 黒鉛 |
| ⑩ フラーレン | ⑪ カーボンナノチューブ | ⑫ 金属 |
| ⑬ 半導体 | ⑭ 高分子 | ⑮ 直径 |
| ⑯ 表面積 | ⑰ 分子量 | |

(3) 下線(a)の化学反応で生じるケイ素化合物の構造式(あ)と化学反応式(い)を示せ。

(4) 下線(b)の化学反応式を示せ。

(5) 波線部の考え方を応用して，図 2 の化合物の組成式を示せ。

問 2 以下の設問(1), (2)に答えよ。ただし, 原子量はそれぞれ H 1, Cl 35, Ag 108 とし, 必要ならば, $\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$, $\sqrt{5} = 2.24$, $\sqrt{7} = 2.65$ を用いよ。また, 実験操作による溶液の体積変化は無いものとする。

- (1) 塩化銀の飽和水溶液が 1.0 L がある。この水溶液中には塩化銀が $1.43 \times 10^{-3} \text{ g}$ 溶解していた。塩化銀の溶解度積 (mol^2/L^2) を求め, 有効数字 2 桁で記せ。
- (2) (1)の水溶液に 0.10 mol/L の塩酸 0.10 mL を加えた。この時, 溶解している銀イオンのモル濃度 (mol/L) を求め, 有効数字 2 桁で記せ。

<余 白>

Ⅲ 次の問 1, 問 2 の答を解答欄に記入せよ。

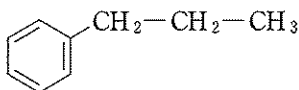
問 1 以下の文を読み, 設問(1)~(4)の答を解答欄に記入せよ。ただし, 原子量はそれぞれ H 1.0, C 12.0, O 16.0 とする。

炭素, 水素, 酸素からなるエステルがある。その分子式は $C_{20}H_{22}O_4$ である。エステルの加水分解を行うと化合物 A と化合物 B と化合物 C が得られた。ニクロム酸カリウムの希硫酸溶液との反応では, A からは化合物 D が得られ, B からは化合物 E が得られた。D に十分な量のヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱すると, 黄色沈澱が生成した。D をアンモニア性硝酸銀水溶液に加えて加熱したところ, 銀鏡は生成しなかった。D の分子式は C_3H_6O であった。E に十分な量のヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱したところ, 黄色沈澱は生成しなかった。E をアンモニア性硝酸銀水溶液に加えて加熱すると, 銀鏡は生成しなかった。E はフェニル基 (C_6H_5-) をもち, 分子量は 134 であった。67 mg の E を完全燃焼すると, 二酸化炭素 198 mg と水 45 mg のみ得られた。

C に濃硫酸と硝酸の混合物を反応させると, C の水素原子の一つだけがニトロ基に置換した生成物得られる。この置換反応において, ニトロ基の位置が異なる構造異性体は, この生成物を含めて三種類考えられる。

- (1) 化合物 A, B, D, E の構造式を下記の例にならって示せ。
- (2) 化合物 C の分子式を記せ。
- (3) 化合物 C の構造式を下記の例にならって示せ。
- (4) 化合物 E の構造異性体のなかで, フェニル基 (C_6H_5-) を持ち, アンモニア性硝酸銀水溶液に加えて加熱すると銀鏡を生成する化合物の構造式を二つ示せ。

構造式の例



問 2 以下の文を読み、設問(1)~(3)の答を解答欄に記入せよ。

以下に示す 6 種類の α -アミノ酸のうち、3 個で構成されたトリペプチド X がある。トリペプチド X のアミノ酸配列を決定するため、実験 1 と 2 を行った。なお以下の記述では、ペプチドの遊離のアミノ基が存在する側を「アミノ末端側」、遊離のカルボキシル基が存在する側を「カルボキシル末端側」とする。また、ジペプチドを構成するアミノ酸側鎖の電荷は、遊離アミノ酸側鎖の電荷と同じとする。

グルタミン($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$)・バリン($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)・チロシン($-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$)・リシン($-(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$)・アスパラギン酸($-\text{CH}_2\text{COOH}$)・システイン($-\text{CH}_2\text{SH}$)

ただし、()内は側鎖部分の示性式を表す。

実験 1 ある酵素でトリペプチド X を加水分解したところ、アミノ末端側の α -アミノ酸とジペプチド A が生成した。この α -アミノ酸を pH 6 で電気泳動したところ、陽極側に移動した。また、ジペプチド A に濃硝酸を加えて加熱し、冷却後アンモニア水を加えて塩基性にしたところ、橙黄色になった。

実験 2 別の酵素でトリペプチド X を加水分解したところ、カルボキシル末端側の α -アミノ酸とジペプチド B が生成した。この α -アミノ酸を pH 6 で電気泳動したところ、陰極側に移動した。

- (1) 実験 1 の下線部の反応名を記せ。
- (2) ジペプチド A とジペプチド B を陽イオン交換樹脂に流し、pH 5 の緩衝液で溶出した。先に溶出したジペプチドを構成している α -アミノ酸名を答えよ。
- (3) トリペプチド X を構成している α -アミノ酸名をアミノ末端側から順に記せ。

