

化 学

注 意

1. 問題は全部で 10 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。

マーク・シート記入上の注意については、この問題冊子の裏表紙に記載されているので試験開始までに確認すること。ただし、冊子は開かないこと。

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 以下の文を読み、設問(1)～(4)に答えよ。設問(1), (3), (4)の答は有効数字2桁でマーク・シートの解答欄にマークせよ。設問(2)の答はマーク・シートの解答欄から一つ選び、該当する数字をマークせよ。ただし、気体はすべて理想気体とする。原子量はそれぞれH 1.0, C 12.0, O 16.0, Ca 40.1とする。気体定数は $8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$ とする。

炭化カルシウムに水を加えると、無色・無臭の気体Xが発生した。Xをすべて捕集すると、その体積は 0°C , $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ で 2.24 L になった。酢酸亜鉛を触媒として、発生したXと酢酸を反応させると、ビニル基を有する化合物Yを生じた。この反応で生じたすべてのYを完全燃焼させることで得られる二酸化炭素の質量は、酢酸と反応しなかったXをすべて回収して完全燃焼させることで得られる二酸化炭素の質量の8倍であった。

- (1) 水と反応した炭化カルシウムの質量(g)を求めよ。
- (2) Yが持っている非共有電子対の数を答えよ。
- (3) Xと酢酸の反応によって得られたYの物質量を求めよ。
- (4) すべてのYを完全燃焼させることで得られる二酸化炭素の質量(g)を求めよ。

問 2 ある温度における 2.0×10^{-3} mol/L の酢酸水溶液 A の電離度は 2.0×10^{-1} である。酢酸水溶液の電離平衡に関する設問(1)～(5)に答えよ。 答は有効数字 2 桁でマーク・シートの解答欄にマークせよ。ただし、水溶液の温度は変わらないものとし、水のイオン積は $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ (mol/L)² とする。必要であれば、 $\log_{10} 2 = 0.30$, $\log_{10} 3 = 0.48$, $\log_{10} 5 = 0.70$ を使うこと。

- (1) 酢酸水溶液 A の水素イオン濃度(mol/L)を求めよ。
- (2) 酢酸の電離定数 K_a (mol/L) を求めよ。
- (3) 電離度が 5.0×10^{-1} の酢酸水溶液 B の濃度(mol/L)を求めよ。
- (4) 酢酸水溶液 B の pH を求めよ。
- (5) 0.50 mol/L の酢酸水溶液 50 mL に 0.50 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 50 mL を加え、100 mL にした。この水溶液の pH を求めよ。

II

亜鉛とアルミニウムに関する次の設問(1)～(5)の答を解答欄に記入せよ。

金属M1および金属M2の小さな塊が1個ずつある。これらは一方が亜鉛で他方はアルミニウムである。M1と高温の水蒸気を反応させると、反応したM1の物質量に対し、1.5倍の気体G1を発生した。 M1は濃硝酸に入れると、表面にち密な酸化物の膜ができる。このような状態を一般に A という。M2は、希硫酸と反応させると、気体G2を発生する。

アルミニウムの粉末を空気中で燃焼させると、酸化アルミニウムが得られる。酸化アルミニウムは、酸性水溶液とも強塩基性水溶液とも反応する B 酸化物である。アルミニウムのほかに亜鉛も B 金属として知られている。

- (1) M1およびM2に相当する元素名を元素記号で示せ。
- (2) G1およびG2に相当する化学式を示せ。
- (3) A および B にあてはまる語句を記せ。
- (4) 下線①および下線②の反応で、それぞれ1molのM1およびM2を用いた場合、得られるG1とG2の物質量を簡単な整数比で表わせ。
- (5) 酸化アルミニウムと水酸化ナトリウム水溶液との反応の化学反応式を示せ。

〈余白〉

III

次の問1、問2の答を解答欄に記入せよ。

問1 次の文を読み、以下の設問(1)～(3)に答えよ。

エタノールに濃硫酸を加えて約130℃に加熱すると化合物Aが生成し、160℃以上に加熱すると化合物Bが生成する。

化合物Aは揮発性の液体で、1価のアルコールの構造異性体であり、単体のナトリウムとは反応しない。

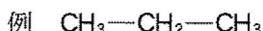
化合物Bは無色の気体であり、臭素と反応して化合物Cを生成する。臭素の付加反応は、臭素の赤褐色が消失する変化によって確認できる。

化合物Bはまた、塩化パラジウム(II) $PdCl_2$ と塩化銅(II) $CuCl_2$ を触媒に用いて酸素で酸化することで、化合物Dを工業的に製造する方法に利用されている。

エタノールの代わりに1-プロパノールを用いて、化合物Bを生成するのと同様の反応を行い、さらにその生成物を $PdCl_2$ と $CuCl_2$ を触媒として酸素を用いて酸化した。ここでは二種類の酸化生成物E、Fが考えられるが、この酸化反応によって実際に得られた生成物は单一の化合物であった。しかし、この時点ではこの酸化生成物がE、Fのどちらであるかは不明であった。

一方、出発物質の1-プロパノールを二クロム酸カリウムの硫酸酸性溶液で酸化すると化合物Eが得られたが、これは下線bの単一化合物とは異なることが判明した。このことから、下線bの酸化生成物はFであると考えることができる。

(1) 化合物A～Fの構造式を例にならって示せ。



(2) 下線部aのアルコールの構造異性体を全て構造式で示せ。

(3) 下線部cにある酸化生成物E、Fの判別に用いることのできる官能基の検出反応を一つ挙げ、どのようにして判別できるかを簡潔に記せ。

<余自>

問 2 次の文を読み、以下の設問(1)～(4)に答えよ。

水溶液中でアミノ酸のもつ電荷は、溶液の pH によって変化する。アミノ酸のもつ正負の電荷が釣り合って、分子全体として電荷をもたない pH をそのアミノ酸の等電点とよぶ。ペプチドやタンパク質はいろいろな側鎖をもつアミノ酸が脱水縮合してできているので、それぞれ特有の等電点をもつ。

アミノ酸やペプチドの混合物は等電点の違いを利用して電気泳動により分離することができる。ろ紙電気泳動法では、緩衝液で湿らせた細長いろ紙の中央に少量の混合物を付け、図 1(a)のように電極を浸した緩衝液の槽にその両端を漬ける。これに直流電圧をかけると、等電点が緩衝液の pH と等しい分子は動かないが、等しくない分子はその正味の電荷に応じて陽極または陰極の方へ移動するので、混合物を分離することができる。

アラニン(Ala), リシン(Lys), グルタミン酸(Glu)の混合溶液を pH 6.0 の緩衝液で湿らせたろ紙の中央につけて電気泳動を行った。一定時間後に通電を止め、取り出したろ紙にニンヒドリン溶液を噴霧し、90 °C で 5 分間加熱すると、図 1(b)のように a, b, c 三つの紫色のスポットが検出された。b は最初に混合液を付けた位置であった。

(1) pH 6.0 の時、アラニンは図 2 のように電離している。リシン(A)およびグルタミン酸(B)はどのように電離しているか、図 2 にならって解答欄 A および B に示せ。ただし、A の分子式は $C_6H_{14}O_2N_2$, B の分子式は $C_5H_9O_4N$ である。

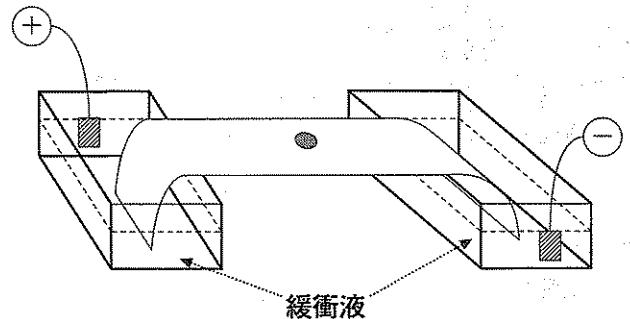
(2) 図 1(b)の a, b, c 各スポットに含まれるアミノ酸の名称を解答欄に記入せよ。

(3) N 末端側から Lys-Ala-Glu という配列を持つトリペプチドを用いて、pH 6.0 の緩衝液中で上と同じ条件で電気泳動を行った後、ニンヒドリンを反応させるとどの位置にスポットが検出されるか。図 1(b)の各スポットの位置を基準として、次のうちもっとも近いものを選び、解答欄に記号で記入せよ。

- | | | |
|--------------|--------------|----------|
| ア) a の位置 | イ) b の位置 | ウ) c の位置 |
| エ) a と b の中央 | オ) b と c の中央 | |

図 1.

(a)



(b)

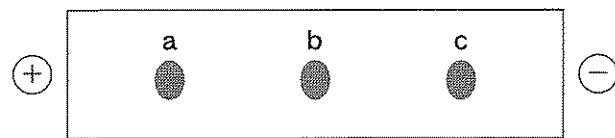
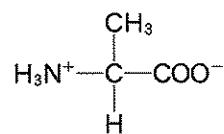


図 2.



(4) (3)のトリペプチドの水溶液を試験管に取り、以下の①～⑤の反応を行った。その結果として最も適切なものを下の解答群よりそれぞれ一つ選び、その記号を解答欄に記入せよ。

- ① 水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱し、酢酸で中和した後、酢酸鉛(II)水溶液を加えた。
- ② 水酸化ナトリウム水溶液を加えて塩基性にした後、薄い硫酸銅(II)水溶液を加えた。
- ③ 粒状水酸化ナトリウムを加えて煮沸した。
- ④ ヨウ素一ヨウ化カリウム水溶液を加えた。
- ⑤ 濃硝酸を数滴加えて加熱した。

<解答群>

- ア) 水溶液は黄色になった。
イ) 水溶液は淡青色になった。
ウ) 水溶液は黒褐色になった。
エ) 水溶液は赤紫色になった。
オ) 白煙を生じた。
カ) 試験管の口付近に水で湿らせた赤色リトマス試験紙を近づけると青くなった。
キ) 試験管の口付近に水で湿らせた青色リトマス試験紙を近づけると赤くなった。
ク) 水溶液の色も試験管の口付近に近づけたりトマス試験紙の色も変化しなかった。

<余白>

マーク・シート記入上の注意

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。

I については以下の要領で解答すること。

1. 解答群から適切な語句または数字を選んで解答する場合には、解答用紙の各問の選択肢の中から正解と思うものを選んで、そのマーク欄をぬりつぶすこと。その他の部分には何も書いてはいけない。
2. 有効数字2桁の数値により解答する場合には、以下のようにマーク欄をぬりつぶすこと。

解答記入例 :

$123 \rightarrow 1.2 \times 10^2$ の場合

1の桁について **⊕** ① を、0.1の桁について ② を、指数部分について **⊕** ② をそれぞれマークする。

1の桁	0.1の桁	指數
● - 2 3 4 5 6 7 8 9	0 1 ● 3 4 5 6 7 8 9	● - 0 1 ● 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14

$-12.3 \rightarrow -1.2 \times 10^1$ の場合

1の桁について **⊖** ① を、0.1の桁について ② を、指数部分について **⊕** ① をそれぞれマークする。

1の桁	0.1の桁	指數
+ ● - 2 3 4 5 6 7 8 9	0 1 ● 3 4 5 6 7 8 9	● - 0 ● 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14

$1.26 \rightarrow 1.3 \times 10^0$ の場合

1の桁について **⊕** ① を、0.1の桁について ③ を、指数部分について ① をマークし、**⊕** と **⊖** の箇所にはマークしないこと。

1の桁	0.1の桁	指數
● - 2 3 4 5 6 7 8 9	0 1 2 ● 4 5 6 7 8 9	+ - ● 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14

$-0.126 \rightarrow -1.3 \times 10^{-1}$ の場合

1の桁について **⊖** ① を、0.1の桁について ③ を、指数部分について **⊖** ① をそれぞれマークする。

1の桁	0.1の桁	指數
+ ● - 2 3 4 5 6 7 8 9	0 1 2 ● 4 5 6 7 8 9	+ ● 0 ● 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14

3. 筆記具は HB の黒鉛筆またはシャープペンシルを使うこと。万年筆・ボールペンなどを使用してはいけない。

4. マークするとき、枠からはみ出したり、枠の中に白い部分を残したり、文字や番号、枠などに○や×をつけたりしてはならない。

5. 訂正する場合は、消しゴムでていねいに消すこと。消しきずはきれいに取り除くこと。

6. 探点が不可能になるので、解答用紙を折り曲げたり、破ったりしてはならない。