

化 学

注 意 事 項

1. 「解答始め」の合図があるまでこの冊子は開かないこと。
2. この冊子は表紙を除き 15 ページである。
3. 「解答始め」の合図があったら、まず、黒板等に掲示又は板書してある問題冊子 ページ数・解答用紙枚数・下書き用紙枚数が、自分に配付された数と合っているか確認し、もし数が合わない場合は手を高く挙げ申し出ること。次に、受験番号・氏名を必ずすべての解答用紙の指定された箇所に記入してから、解答を始めること。
4. 解答は、必ず解答用紙の指定された箇所に、問題に指示してある方法で、横書きで記入すること。
5. 気体は全て理想気体と考えること。1 ページに原子量，気体定数，絶対温度，および構造式の記入例が記載してあるので，必要があれば使用しなさい。
6. 文字，記号，数字などは誤読されないように正確に書くこと。

必要に応じて、次の原子量・定数を使用しなさい。

[原子量]

H = 1.00 C = 12.0 N = 14.0 O = 16.0
Na = 23.0 S = 32.0 Cl = 35.5 Cu = 63.5

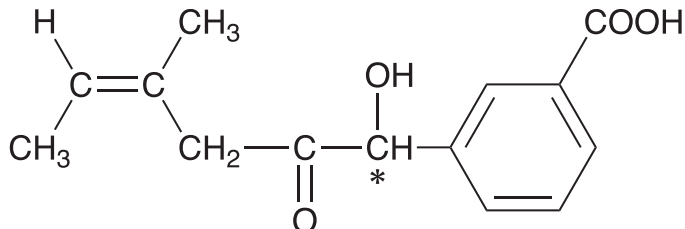
[気体定数]

$$R = 8.31 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/(\text{mol}\cdot\text{K}) = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K}) = 8.31 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$$

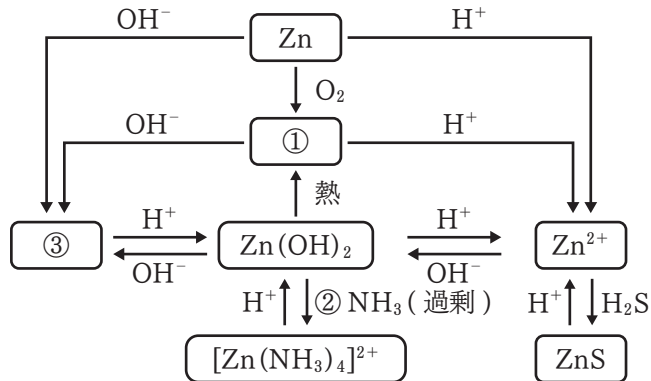
[絶対温度]

$$T[\text{K}] = t[^\circ\text{C}] + 273$$

解答で構造式を記述するときは、以下の記入例にならうこと。指示がある場合は不斉炭素原子に*マークを記すこと。



1 亜鉛(Zn)の反応をまとめた図を次に示す。この反応図に関する以下の問1～問4に答えなさい。



問1 次の文章の空欄(ア)～(ク)に当てはまる最も適切な語句または数値を選択肢より選び、記号(A)～(T)で答えなさい。

亜鉛(Zn)は周期表の第(ア)族に属する金属で、常温で青白色の金属光沢をもつ固体である。Znは塩酸と反応して(イ)を発生する。マンガン乾電池では、Znは(ウ)極として使われ、(エ)される。また、Znは銅と混合することで(オ)という合金になる。

$Zn(OH)_2$ は水に溶けにくいですが、酸の水溶液とも強塩基の水溶液とも反応して溶ける(カ)である。また、 $Zn(OH)_2$ は過剰のアンモニアと反応して、錯イオン $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ を形成する。この錯イオンは(キ)構造をとり、Znの酸化数は+(ク)である。

<選択肢>

- | | | | |
|--------|------------|-----------|-----------|
| (A) 2 | (B) 3 | (C) 4 | (D) 10 |
| (E) 12 | (F) 13 | (G) 正 | (H) 負 |
| (I) 酸化 | (J) 還元 | (K) 塩素 | (L) 酸素 |
| (M) 水素 | (N) 両性水酸化物 | (O) 両性金属 | (P) 両性塩基物 |
| (Q) 青銅 | (R) 黄銅 | (S) 平面四辺形 | (T) 正四面体 |

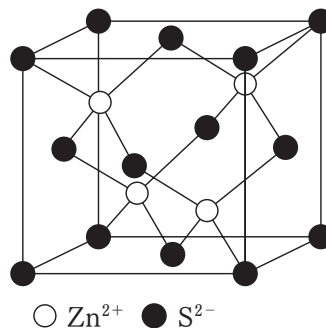
問 2 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ は、加熱や各種水溶液との反応によって異なる生成物を与える。反応図を参照して、以下の(1)~(3)に答えなさい。

- (1) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ を加熱した結果、①が生成した。このときの化学反応式を示しなさい。
- (2) 図中②に示すように、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ に過剰のアンモニア水を加えたときの化学反応式を示しなさい。
- (3) 図中③にあてはまる錯イオンの化学式を示しなさい。

問 3 次の文章の空欄(ケ)~(ス)に当てはまる数値を答えなさい。ただし、空欄(サ)については、最も適切な数値を選択肢より選び、記号(A)~(F)で答えなさい。

金属である亜鉛は、六方最密構造をとることから、1個の亜鉛原子には他の(ケ)個の亜鉛原子が隣接するように結晶を構成している。この単位格子中に含まれる亜鉛原子の数は(コ)個である。亜鉛原子の形状を球と考えた場合、単位格子全体の体積に対して原子が占める割合を充填率といい、亜鉛の結晶中における充填率はおおよそ(サ)%となる。

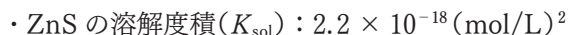
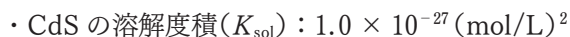
一方、 ZnS (硫化亜鉛)の結晶構造の1つは「閃亜鉛鉱型構造」と呼ばれ、右図に示す立方晶系のイオン結晶構造をとる。単位格子に含まれるイオンの数は、 Zn^{2+} が(シ)個、 S^{2-} が(ス)個である。



< 選択肢 >

- (A) 60 (B) 65 (C) 70 (D) 75 (E) 80 (F) 85

問 4 亜鉛イオン(Zn^{2+})とカドミウムイオン(Cd^{2+})をそれぞれ $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ずつ含む水溶液を $\text{pH} = 2.0$ に保ち、この溶液に硫化水素(H_2S)を吹き込んだとき、何の沈殿物が生じるかを考えたい。以下の(1)~(3)に答えなさい。ただし、硫化水素の濃度は $[\text{H}_2\text{S}] = 0.10 \text{ mol/L}$ に保たれているものとする。また、問いに答える際には以下の値を用いなさい。



- (1) 溶液中の $[\text{S}^{2-}]$ を求めなさい。導出過程も示しなさい。
- (2) $[\text{Cd}^{2+}]$ と $[\text{S}^{2-}]$ の積および $[\text{Zn}^{2+}]$ と $[\text{S}^{2-}]$ の積を求め、 CdS 、 ZnS のどちらが沈殿するかを、理由とともに判定しなさい。
- (3) (2)で沈殿する化合物の色を次の(ア)~(エ)から選び、記号で答えなさい。

< 選択肢 >

- (ア) 黒色 (イ) 黄色 (ウ) 淡赤色 (エ) 白色

試験問題は次に続く。

2 炭酸カルシウムは、自然界に豊富に存在する物質であり、鍾乳石などの無機物から、サンゴやプランクトンなどの生物の体の一部にまで、地球上に幅広く分布している。炭酸カルシウムの溶解や析出などの現象を定量的に考察することは、サンゴ礁や鍾乳洞の形成など、地球環境と生態系についてのより深い理解を助けるだけでなく、持続可能な世界を実現するためにも必要不可欠と言える。これに関連したカルシウム塩水溶液の化学平衡について、次の問1～問3に答えなさい。

解答する数値は、有効数字2桁で答えなさい。水溶液は等温等圧に維持されているものとする。

問1 濃度既知の硫酸カルシウムの水溶液を25℃で調製したい。固体の硫酸カルシウムは水和物としても存在するが、ここでは水和水を持たない無水物とする。調製した水溶液内の硫酸水素イオン(HSO_4^-)と硫酸(H_2SO_4)の存在は無視する。次の(1)～(3)に答えなさい。

- (1) 硫酸カルシウム 5.0×10^{-4} mol に純水を加えて溶解させ、さらに純水を加えて全量を1 Lにした水溶液(原液)がある。これを純水で希釈して、濃度 2.5×10^{-4} mol/L の硫酸カルシウム水溶液を体積100 mLだけ調製するのに必要な原液の体積[mL]を求めなさい。
- (2) 濃度 1.0×10^{-4} mol/L の硫酸カルシウム水溶液(A液)と、濃度 6.0×10^{-4} mol/L の硫酸カルシウム水溶液(B液)を混合して、濃度 4.0×10^{-4} mol/L の硫酸カルシウム水溶液を体積100 mLだけ調製するのに必要なA液の体積[mL]を求めなさい。ただし、A液とB液の混合物の体積は、混合前の各水溶液の体積の和に等しい、とみなす。
- (3) 単一の塩が飽和する水溶液を得ることで、ある決まった濃度の水溶液を調製することができる。硫酸カルシウムの溶解度積の値は、次に示す通りである。

$$K_{\text{sol}} = 4 \times 10^{-5} (\text{mol/L})^2$$

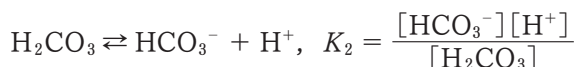
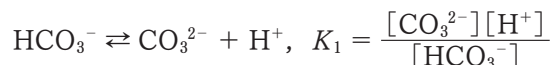
硫酸カルシウムの飽和水溶液におけるカルシウムイオンの濃度[mol/L]を表す式を、下の5個の選択肢からひとつ選んで、記号(A)~(E)で解答しなさい。

< 選択肢 >

(A) : $\frac{1}{2}K_{\text{sol}}$ (B) : $\sqrt{K_{\text{sol}}}$ (C) : K_{sol} (D) : $-\log K_{\text{sol}}$ (E) : K_{sol}^2

問 2 炭酸カルシウムの水溶液の電離平衡を 25 °C で調べた。固体の炭酸カルシウムは水和物としても存在するが、ここでは水和水を持たない無水物とする。また、二酸化炭素の存在は無視する。水溶液は、密閉容器内に存在し大気と触れていないものとする。

炭酸カルシウムに純水を加えて完全に溶解することにより調製した水溶液においては、水素イオン(H^+)が炭酸イオン(CO_3^{2-})と 1 対 1 で結合した炭酸水素イオン(HCO_3^-)と、その炭酸水素イオンが水素イオンとさらに 1 対 1 で結合した炭酸(H_2CO_3)の存在が考えられる。これらと炭酸イオンは電離平衡によって以下のように関係づけられている。



ここで K_1 と K_2 は電離平衡定数である。もともと固体の塩から溶解して供給された炭酸イオンは、これらの電離平衡により大部分が炭酸水素イオンになり、さらに一部は炭酸になっていると考えられる。

次の(1), (2)に答えなさい。

(1) 下の式で表すように、炭酸水素イオンの濃度(> 0)が炭酸イオンの濃度に等しいとき、この水溶液の pH を数式で表しなさい。ただし、化学種の濃度を用いないこと。

$$[\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_3^{2-}]$$

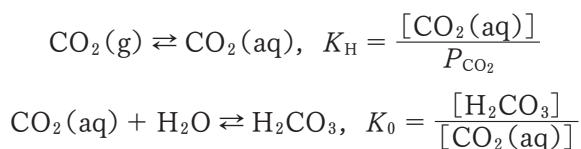
- (2) 炭酸カルシウムを純水に完全に溶解した水溶液では、水素イオンが関わる電離平衡が存在する。その影響について、下の3つの説明文の中で最も適切な記述をひとつ選んで記号(F)~(H)で解答しなさい。

説明文：

- (F)：炭酸イオンが炭酸水素イオンに変化するとき、炭酸水素イオンが炭酸に変化するときに、どちらも水素イオンを消費するので、水素イオン濃度が減少して pH はより大きくなる。
- (G)：炭酸水素イオンが生成した分、それに見合った量の水素イオンが水溶液中に存在しないと平衡が釣り合わなくなるので、炭酸カルシウムの濃度が大きいほど、それだけ pH はより小さくなる。
- (H)：電荷をもたない塩である炭酸カルシウムが、同様に電荷のない純水の中で溶解したので、水素イオンと水酸化物イオンの濃度がもし等しくなくなれば、電荷が発生したことになり矛盾する。したがって液性は緩衝作用により中性に維持される。

問 3 二酸化炭素と平衡にある炭酸カルシウムの水溶液の電離平衡を 25℃で調べた。問 2 の中で考察したのと同様に、炭酸カルシウムの水溶液は炭酸イオン、炭酸水素イオン、炭酸などの化学種が電離平衡の関係にある。ここでは、水溶液は固体の炭酸カルシウムと共存しており、炭酸カルシウムの溶解や水溶液からの析出も可能であるとする。また、空気中の水蒸気と水溶液中の水分子の間には気液平衡が成立しており、水溶液の体積変化は無視できるものとする。

下に示すように、空気中の二酸化炭素($\text{CO}_2(\text{g})$)は、水溶液と接触すると、その一部が平衡状態において水和した二酸化炭素($\text{CO}_2(\text{aq})$)として水溶液に溶解し、さらにその一部が炭酸になる。



ここで P_{CO_2} は、二酸化炭素分圧であり、 K_{H} 、 K_0 はそれぞれ、平衡定数である。

また、固体の炭酸カルシウムの溶解度積の値は $3.0 \times 10^{-9} (\text{mol/L})^2$ とする。次の(1)、(2)に答えなさい。

- (1) 空気中の二酸化炭素分圧が変動すると、それと平衡状態にある炭酸カルシウム水溶液内の炭酸濃度はどのような影響を受けるだろうか。両者の関係について、次の3つの説明文の中から最も適切な記述を選んで記号(J)～(L)で解答しなさい。

説明文：

(J)：空気中の二酸化炭素分圧は平衡の式の分母に現れるが、炭酸濃度は平衡の式の分子にも現れるため、両者は互いに反比例の関係にある。

(K)：空気中の二酸化炭素分圧と炭酸濃度は、どちらも水和した二酸化炭素濃度に比例しているため、両者は互いに比例関係にある。

(L)：空気中の二酸化炭素分圧が変動しても、それと平衡な炭酸濃度は、炭酸水素イオンとの電離平衡によって、濃度の変動する効果が打ち消されるため、まったく影響を受けない。

- (2) ある実験から、問2の電離平衡定数が $K_1 = 1.0 \times 10^{-9.0} \text{ mol/L}$ 、 $K_2 = 1.0 \times 10^{-3.0} \text{ mol/L}$ 、と決定されたとする。この結果によれば、ア) 炭酸イオン、イ) 炭酸水素イオン、ウ) 炭酸、の濃度のうち、どれが最も比率が高いかが水溶液のpHから判断できる。以下の3つのpH範囲ごとに、これら3化学種のうち最も濃度の比率が高いと推定される化学種をア)～ウ)から選んで記号で解答しなさい。

pH 範囲：

(M)：pH < 2.9 (N)：3.1 < pH < 8.9 (P)：9.1 < pH

3

次の問1～問4に答えなさい。

問1 分子式が C_4H_8 で示される化合物について、次の(1)～(3)に答えなさい。

- (1) 鎖状構造のすべての異性体を構造式で答えなさい。ただし、シス-トランス異性体が存在する場合は、区別して答えること。
- (2) 環状構造のすべての異性体を構造式で答えなさい。
- (3) 鎖状構造の異性体に塩化水素を付加させた生成物のうち、不斉炭素原子を持つ化合物の構造式を答えなさい。なお不斉炭素原子に*印を記すこと。

問2 次の文章を読み、(1)、(2)に答えなさい。

分子式 C_2H_2 であるアセチレンは最も単純なアルキンで、(ア)と水とを作用させることで発生させることができる(A)の気体である。工業的には、酸素とともに完全燃焼させると高温の炎を生じるため金属の加工などに用いられている。アセチレンは不飽和結合を持つことから様々な反応を起こす。例えば、臭素水にアセチレンを通じると、溶液の色は(B)から(C)になる。また、硫酸水銀(II)($HgSO_4$)などを触媒として水を付加させると、不安定な(イ)を経由して(ウ)を与える。さらに、アセチレンは赤熱した鉄に触れると重合を起こし(エ)を与える。

- (1) 文章中の(A)～(C)に最も適する色を次の(a)～(e)から選び、記号で答えなさい。なお同じ記号を使っても良い。
(a) 黒色 (b) 無色 (c) 赤褐色 (d) 深青色 (e) 黄色
- (2) 文章中の(ア)～(エ)に当てはまる化合物名を答えなさい。

問 3 次の文章を読み, (1), (2)に答えなさい。

分子式 C_2H_6O であるエタノールは, 無色の液体で古くから人類に利用されてきた有機化合物の一つであり, 酒類や消毒液, 溶媒, 燃料, さらにはより複雑な構造を持つ有機化合物を合成するための原料として用いられる。飲料に用いられるエタノールは, 主にデンプンやグルコース(ブドウ糖)を原料としたアルコール発酵により製造される。加熱した濃硫酸にエタノールを加えると化学反応が進行するが, 反応温度によって生成物が異なる。主に, $130 \sim 140^\circ C$ では(ア)が生じ, $160 \sim 170^\circ C$ では(イ)が生成する。一方, エタノールと酢酸の混合物に濃硫酸を少量加えて加熱すると(ウ)を生じる。

- (1) 文章中の(ア)～(ウ)に当てはまる化合物名を答えなさい。さらに(ア)～(ウ)のうち, 常温・常圧で液体であるすべての化合物を記号で答えなさい。
- (2) 下線部の反応について化学反応式を書きなさい。

問 4 次の文章を読み, (1), (2)に答えなさい。

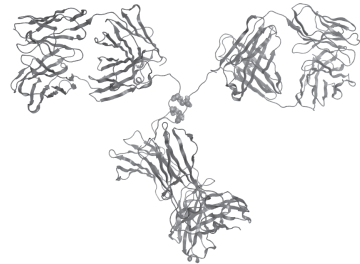
炭素・水素・酸素だけからなる芳香族化合物の構造を決定するために以下の実験を行なった。試料 24.0 mg を元素分析装置で完全燃焼させたところ, 二酸化炭素 70.4 mg, 水 14.4 mg を得た。また, この化合物を塩基性条件下でヨウ素と反応させたところ, 黄色固体が生じた。

- (1) この化合物の組成式を求めなさい。導出過程も示しなさい。
- (2) この有機化合物の分子量は 120 であった。この化合物の構造式を答えなさい。また, 答えた構造式を導き出した理由について簡潔に説明しなさい。

4

以下の文章(i), (ii)を読み, (i)については問1～問5に, (ii)については問6～問10に答えなさい。

- (i) 右の図は, 免疫グロブリンというタンパク質の三次構造を模式的に示したものである。このタンパク質は, 2本の長いポリペプチドと2本の短いポリペプチドがジスルフィド結合^①で架橋された構造をしている。

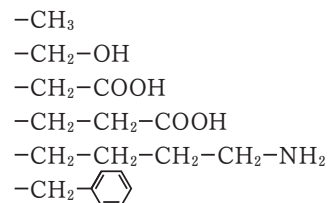


問1 上図のタンパク質は, ひだ状の平面構造が平行に並んだ二次構造を有している。このタンパク質に主に含まれている二次構造の名称を答えなさい。

問2 下線部①の結合にかかわるアミノ酸を答えなさい。

問3 このタンパク質(分子量 1.45×10^5)1.0 gを含む水溶液に, 水酸化ナトリウムを加えて分解したところ, 0.20 gのアンモニアが生じた。ただし, タンパク質に含まれるすべての窒素原子がアンモニアとなったとする。このタンパク質の窒素含有率(窒素の質量百分率)は何%か, 有効数字2桁で解答しなさい。

問4 このタンパク質をトリプシンによって加水分解するとトリペプチドが得られた。トリペプチドを分析したところ, 3つの α -アミノ酸A, B, CがN末端(アミノ基のある末端)からこの順につながった構造であることが分かった。これらの各アミノ酸の分子式を以下に示す。上図のアミノ酸の側鎖の構造式を参照して, このトリペプチドの構造式を書きなさい。



A : $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$ B : $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ C : $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$

問 5 次の(ア)～(キ)の説明に合う最も適切な酵素を、下の(A)～(O)から選び、記号で答えなさい。

- (ア) 植物の細胞壁を主に構成する多糖を分解する。
- (イ) DNA を分解する。
- (ウ) この酵素による分解後、グルコースとフルクトースを生じる。
- (エ) 過酸化水素を分解する。
- (オ) 最適 pH が 8 付近でタンパク質を分解する。
- (カ) 油脂のエステル結合を加水分解する。
- (キ) 最適 pH が 2 付近でタンパク質を分解する。

<選択肢>

- | | |
|--------------------|------------------|
| (A) ラクターゼ | (I) カタラーゼ |
| (B) マルターゼ | (J) トリプシン |
| (C) セルラーゼ | (K) トリプトファン |
| (D) スクラーゼ(インベルターゼ) | (L) リボヌクレアーゼ |
| (E) ペプシン | (M) DNA ポリメラーゼ |
| (F) リパーゼ | (N) DNA リガーゼ |
| (G) ウレアーゼ | (O) デオキシリボヌクレアーゼ |
| (H) デカルボキシラーゼ | |

(ii) ナイロン 66 の合成法について以下に記した。まず、①ビーカーにヘキサメチレンジアミン 1.16 g をとり、水 15 mL を加えて溶かしたのち、水酸化ナトリウム 0.80 g を加えて溶かした。②別のビーカーにアジピン酸ジクロリドを 2.00 g とり、ヘキサン 15 mL を加えて溶かした。②の溶液をガラス棒に伝わらせながら、①のビーカーへ静かに加えた。その結果、2 層の境界面に、ナイロン 66 が膜状に形成された。

問 6 次の(ク)～(ケ)の合成繊維の合成の際に用いられる重合反応の名称を、下の選択肢(P)～(R)から選び、記号で答えなさい。また(ク)、(コ)についてはモノマー間の結合名を、選択肢から選び、記号(S)～(V)で答えなさい。

(ク) ナイロン 6

(コ) ポリエチレンテレフタレート (PET)

(ケ) ポリエチレン

< 選択肢 >

(P) 開環重合

(Q) 付加重合

(R) 縮合重合

(S) アミド結合

(T) エーテル結合

(U) グリコシド結合

(V) エステル結合

問 7 重合度 n のナイロン 66 の構造式を書きなさい。ただし、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸ジクロリドの分子式は、それぞれ $C_6H_{16}N_2$ 、 $C_6H_8Cl_2O_2$ である。

問 8 合成したナイロン 66 の平均分子量は 1.50×10^4 であった。構造単位の式量と、平均重合度 n を求め、いずれも整数値で答えなさい。

問 9 下線部の水酸化ナトリウムを加える理由について、最も適切と思われるものを1つ選び、番号で答えなさい。

- 1) ナトリウムイオンが反応の触媒として働くため。
- 2) 反応によって生じる塩酸の中和のため。
- 3) ポリマーの重合度を低く抑えるため。
- 4) エステル結合を加水分解するため。

問10 (ii)の反応条件で反応が完全に進んだとした場合、ヘキサメチレンジアミン、アジピン酸ジクロリドのどちらかが完全に消費される。消費される化合物はどちらか答えなさい。この時、最終的に得られるポリマーの量(質量)は何gか、有効数字2桁で答えなさい。

