

化 学 (前期)

[注意] 問題を解く際に、必要ならば次の値を用いなさい。

原子量 $H = 1.0$, $C = 12.0$, $N = 14.0$, $O = 16.0$, $S = 32.1$,

$Cl = 35.5$, $Fe = 55.9$, $Ba = 137$, $Pb = 207$

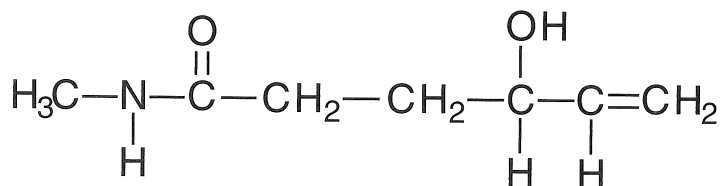
ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$

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

$\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$, $\sqrt{5} = 2.24$, $\sqrt{7} = 2.65$, $\sqrt{11} = 3.32$,

$\sqrt{13} = 3.61$

また、有機化合物を構造式で解答する場合には、次の例を参考にしなさい。



I 以下の文章を読み、問いに答えなさい。

鏡は、古来より人々の興味の対象であった。鏡にまつわる記述は世界中に残されているが、人が利用した鏡として最も古いものは水面(水鏡)と言えよう。水以外では、天然に産する光沢をもつ^①ガラスのような石を利用していたと考えられるが、やがて金属の利用が広まり、^②青銅鏡などの金属鏡が生産され、広まっていった。

19世紀になって、ガラスに銀を固着させた^③銀鏡が大量生産されるようになり、一般に普及したが、近年ではガラスやプラスチックにアルミニウムを固着(蒸着)^④させて作る鏡も多く利用されている。

問 1 下線部①のガラスのように、固体であるが構成粒子の配列に空間的な規則性が見られないものを一般に何というか。解答欄に答えなさい。

問 2 下線部②の原料である青銅は合金の一例である。金属には、合金にすることで、その金属の単体自身よりも優れた性質をもつようになるものがあり、日常生活にも多くの種類の合金が利用されている。

以下の表は5種類の合金についての名称、構成元素をまとめたものである。表の空欄(ア)～(エ)には最も適切な金属を元素記号で、(オ)には最も適切な語句を、それぞれ解答欄に答えなさい。

合金の名称	主成分の金属	主成分の次に多く含まれる金属
青銅	Cu	(ア)
黄銅	Cu	(イ)
ジュラルミン	(ウ)	Cu
ステンレス鋼	(エ)	Cr
(オ)	Ni	Cr

問 3 下線部②の青銅鏡、下線部③の銀鏡は、いずれも金属光沢を利用している。この金属光沢をもたらす電子を何というか。最も適切な名称を解答欄に答えなさい。

問 4 下線部③について、銀鏡の作製を計画し、以下のように試薬の調製を行った。

「試験管に硝酸銀水溶液を入れ、ここにアンモニア水を少量混ぜたところ、水溶液は褐色に濁った。この褐色に濁った水溶液に、さらにアンモニア水を攪拌しながら少しずつ加えていくと、やがて水溶液は無色透明になった。」

上の下線部で示した反応を化学反応式で表し、解答欄に答えなさい。

問 5 下線部③について、問 4 で調製した無色透明な水溶液にグルコース水溶液を混ぜてあたためたところ、しばらくすると試験管に銀の鏡面が生じた。

この銀の鏡面が生じた反応において、グルコースの代わりに利用できる化合物を以下の語群からすべて選び、解答欄に分子式で答えなさい。

■ 語群 ■

マルトース	デンプン	ギ酸	酢酸
アセチルサリチル酸	グリシン	グリセリン	ホルムアルデヒド
クロロホルム			

問 6 下線部④について、以下の文の(ア)～(オ)に入る最も適切な語句を解答欄に答えなさい。

このような鏡の作製においては、アルミニウムを気体にしたものをプラスチックの表面に付着させる。その際には、鏡を作る材料を高温で処理するため、材料として用いられるプラスチックとしては(ア)性樹脂が適している。一般的な(ア)性樹脂としては、ノボラックやレゾールなどを熱処理して造られる(イ)樹脂や、アミノ樹脂に分類される(ウ)樹脂や(エ)樹脂などがある。このうち(エ)樹脂は食器などによく用いられている。これらの樹脂はいずれも(イ)、(ウ)、(エ)といった原材料に(オ)を混合して付加縮合により合成されている。

Ⅱ 以下の文章を読み、問いに答えなさい。

ある温度において、二酸化窒素 NO_2 と四酸化二窒素 N_2O_4 はともに気体として存在し、式 1 のような平衡状態にある。



式 1 で表される反応の平衡定数 K は、 NO_2 の濃度 $[\text{NO}_2]$ を $x \text{ mol/L}$ および N_2O_4 の濃度 $[\text{N}_2\text{O}_4]$ を $y \text{ mol/L}$ とすると、 x , y を用いて次のように表すことができる。

$$K = (\quad \text{ア} \quad)$$

ここで、 NO_2 と N_2O_4 がともに理想気体であると仮定し、 $[\text{NO}_2]$ を、 NO_2 の分圧 $a \text{ Pa}$ 、温度 $T \text{ K}$ 、気体定数 $R \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ を用いて表すと、次のようになる。

$$[\text{NO}_2] = (\quad \text{イ} \quad)$$

また、 $[\text{N}_2\text{O}_4]$ と N_2O_4 の分圧との間にも同様の関係が成り立つ。したがって、 N_2O_4 の分圧を $b \text{ Pa}$ とすると、平衡定数 K は a , b , T , R を用いて次のように表わされる。

$$K = (\quad \text{ウ} \quad)$$

いま、二酸化窒素 NO_2 と四酸化二窒素 N_2O_4 、そして五酸化二窒素 N_2O_5 の気体を用いて、【実験Ⅰ】、【実験Ⅱ】を行った。

なお、この実験において各分子はすべて理想気体であるとする。

【実験Ⅰ】

下の図のように、ピストンがあり、容積を変えることのできる密閉容器がある。

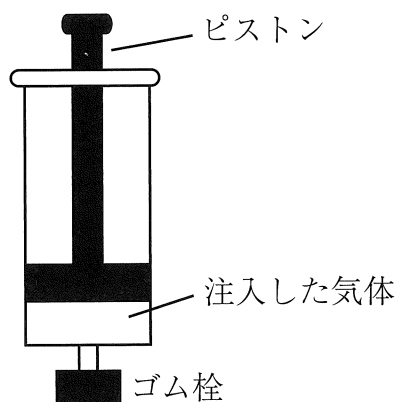


図 密閉容器

まず、温度を 320 K に保ち、容積を 1.00 L に設定した容器へ NO_2 を入れて平衡状態にした。このとき容器内には、4.00 mol の NO_2 と 2.00 mol の N_2O_4 が存在していた。

次に、容器の体積と温度は変えずに容器へ 4.00 mol の NO_2 を追加して十分な時間静置したところ、新たな平衡状態に達した。

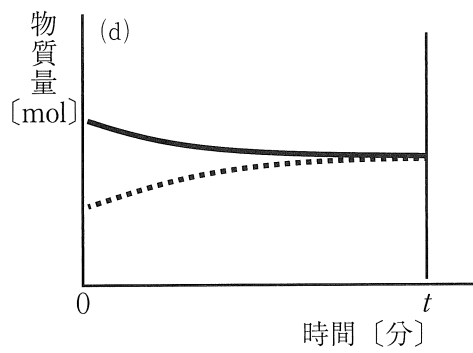
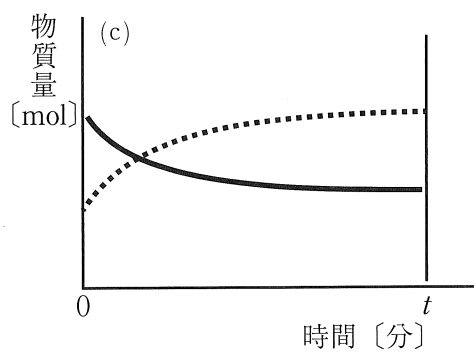
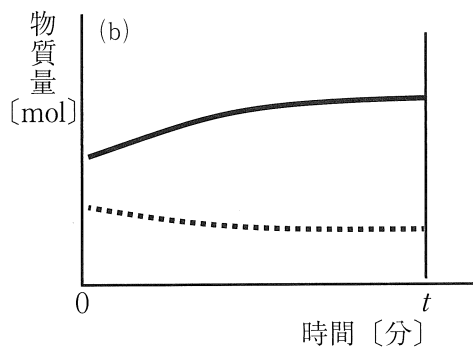
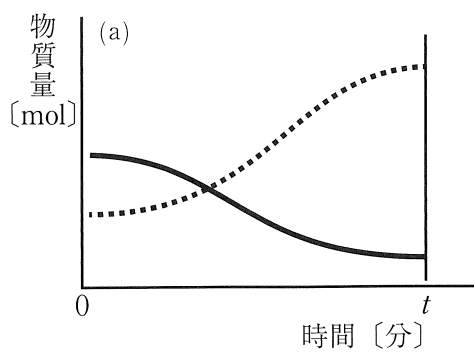
続いて、温度を 320 K に保ったまま素早くピストンを引き、密閉容器の容積を 2.00 L にしたところ、混合気体の色が薄くなった。その容積のまま温度を一定に保ったところ、混合気体の色の濃さが徐々に変わり、 t 分後には色の濃さの変化が認められなくなった。

問 1 文中の空欄(ア)～(ウ)に入る最も適切な式を解答欄に答えなさい。必要ならば単位を付けて答えなさい。

問 2 下線部①について、この状態での N_2O_4 の濃度は何 mol/L になるか。解答欄に有効数字 3 桁で答えなさい。

- 問 3 式 1 の反応における正反応は発熱反応である。平衡状態にある NO_2 と N_2O_4 の混合気体の入った容器の温度を 320 K から 400 K に変えた際に生じる現象として正しい記述を次の(a)～(g)からすべて選び、解答欄に記号で答えなさい。
- (a) 平衡状態に達するまでの間は、正反応のみが起こり、逆反応は起こらない。
 - (b) 平衡状態に達するまでの間は、逆反応のみが起こり、正反応は起こらない。
 - (c) 平衡状態に達するまでの間は、正反応と逆反応の両方が起こっているが、正反応の速さの方が大きい。
 - (d) 平衡状態に達するまでの間は、正反応と逆反応の両方が起こっているが、逆反応の速さの方が大きい。
 - (e) 平衡状態に達するまでの間は、正反応と逆反応の両方が起こっているが、正反応の速さと逆反応の速さは等しい。
 - (f) 平衡状態では、正反応と逆反応の両方が起こっているが、正反応の速さと逆反応の速さは等しい。
 - (g) 平衡状態では、正反応も逆反応も起こらない。

- 問 4 下線部②について、ピストンを引いた直後(0分)から t 分後までの間に NO_2 と N_2O_4 の物質量はそれぞれどのように変化するか。その概略を示した最も適切なグラフを(a)～(d)から一つ選び、解答欄に記号で答えなさい。なお、グラフ中の実線は NO_2 の物質量を、破線は N_2O_4 の物質量をそれぞれ示している。



【実験Ⅱ】

温度 320 K に保った容積 1.00 L の密閉容器の中に、五酸化二窒素 N_2O_5 の気体 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$ を入れると、式 2 のように N_2O_5 が分解し、 NO_2 と O_2 が生じた。



この反応の反応開始時から 3000 秒後までの各時刻 t において、 N_2O_5 のモル濃度 $[\text{N}_2\text{O}_5]$ を測定したところ、表のデータが得られた。

表

t [秒]	$[\text{N}_2\text{O}_5]$ [mol/L]	
0	1.0×10^{-2}	区間①
1000	5.8×10^{-3}	
2000	3.4×10^{-3}	
3000	2.0×10^{-3}	区間③

ここで、ある時刻 t_1 , t_2 における N_2O_5 のモル濃度 $[\text{N}_2\text{O}_5]$ をそれぞれ c_1 , c_2 とすると、その時間における反応速度 $v_{1,2}$ は、以下のようにして求めることができる。

$$v_{1,2} = - \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1}$$

式 2 の反応は、実際にはいくつかの反応が連続して進む多段階反応であるが、その反応速度 $v_{1,2}$ は c_1 と c_2 の平均値に比例することがわかっている。

問 5 表のデータをもとに、温度 320 K における式 2 の化学反応の反応速度定数を求めなさい。その際、反応開始時～1000 秒までを区間①、1000 秒～2000 秒までを区間②、2000 秒～3000 秒までを区間③とし、これら各区間の反応速度定数の平均値として求め、解答欄に有効数字 2 桁で答えなさい。

Ⅲ 以下の文章を読み、問いに答えなさい。

金属 A～D について、それぞれ以下の実験を行った。なお、金属 A～D は、鉄、銅、アルミニウム、鉛のいずれかである。

【金属 A】 軽くてやわらかい金属である。空気中に放置したところ表面にち密な被膜^(a)ができた。また、水酸化ナトリウム水溶液に金属 A の小片を加えたところ、^(ア)気体を発生しながら溶解した。

【金属 B】 金属 B と、金属 B の二酸化物からなる金属板を希硫酸に浸し、それらの金属板を導線でつないだところ、導線に電流が流れた。^(イ)

【金属 C】 赤みを帯びた金属で、熱や電気をよく伝えた。金属 C の小片を熱濃硫酸中に入れたところ、刺激臭のある気体^(b)を発生して溶解した。またこの金属のイオンを含む水溶液に硫化水素を通じたところ黒色の沈殿^(c)が生じた。

【金属 D】 5.59 g の金属 D を、4.00 mol/L の希硫酸 20.0 mL に入れたところ、無色無臭の気体を発生しながら溶解し、淡緑色の溶液となった。この溶液に 1.00 mol/L 塩化バリウム水溶液 10.0 mL を加えると白色の沈殿^(d)が生じたので、この沈殿をろ過してろ液を得た。このろ液に過剰量の塩素を通じたところ水溶液の色が変わった。^(ウ)次に、この水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加え、生じた沈殿を回収した。回収した沈殿に酸素を通じながら強く加熱したところ、沈殿は赤褐色の粉末となった。^(オ)この赤褐色の粉末を、金属 A の粉末と混ぜて着火したところ激しい反応が見られた。

問 1 下線部(a)～(d)の物質をそれぞれ化学式で解答欄に答えなさい。

問 2 下線部(ア)の反応を解答欄に化学反応式で答えなさい。

問 3 下線部(イ)において、 2.0 A の電流が1時間4分20秒間流れた。この時、正極の質量の変化量は何 g か。増加した場合には+ (プラス)の符号を、減少した場合には- (マイナス)の符号をつけて、解答欄に有効数字3桁で答えなさい。

問 4 下線部(ウ)のろ液中に存在していたイオンについて、イオン式を用いてすべて解答欄に答えなさい。その際、イオンは存在量の多い順に並べて書きなさい。存在量が同じ場合にはイオン式の最初に来る元素記号のアルファベット順に並べなさい。なお、各過程における化学反応は完全に進行したものとし、水溶液中に存在するイオンとして、水素イオン、水酸化物イオンは考慮しないものとする。

問 5 下線部(エ)について、水溶液の色の変化の原因となった反応をイオン反応式で解答欄に答えなさい。

問 6 下線部(オ)の反応を化学反応式で解答欄に答えなさい。

IV 以下の文章を読み、問いに答えなさい。

図1の構造式で示される化合物はグルタチオンといい、グルタミン酸、システイン、グリシンからなるペプチドである。グルタチオンは、活性酸素と呼ばれる私たちの体内で生じる非常に反応性の高い化学物質の処理などに重要な働きをしている。

図1のグルタチオンは還元状態の構造をあらわしたものであるが、活性酸素などで酸化されると2分子のグルタチオンが水素原子を1つずつ失って結合し、1つの分子となる。^①

このグルタチオンについて、以下の実験を行った。

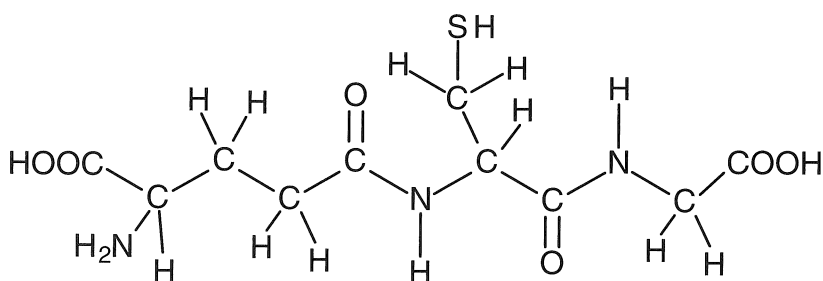


図1 グルタチオン

【実験】

グルタチオンの粉末に、6 mol/L 塩酸を加え、加熱して完全に加水分解した。^②冷却後に緩衝液 A (pH 2.5) を加えて、その pH を確認したところ、pH は 2.5 であった。この溶液を試料溶液とした。

図2のように陽イオン交換樹脂をカラム(筒形容器)に詰めて、あらかじめ十分な量の緩衝液 A を通し、その pH を 2.5 にした。

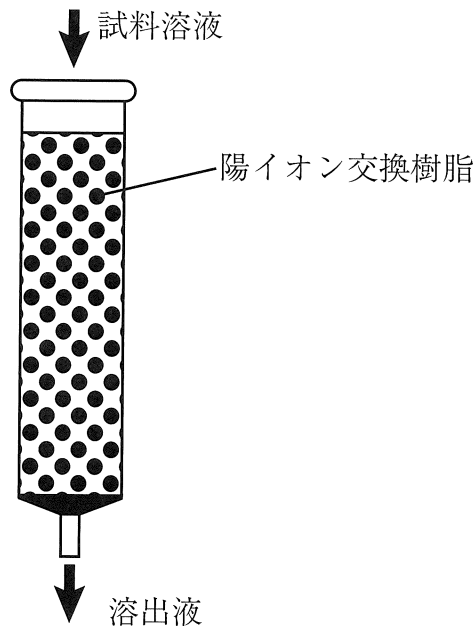


図2 陽イオン交換樹脂を詰めたカラム

このカラムを用いて試料溶液中に含まれる物質の分離実験(以下の操作1から操作6)を行った。

操作1：カラム上部から試料溶液を注ぎ入れ、すべての試料溶液がイオン交換樹脂の中に入ったのを確認したのち、緩衝液Aを十分量流した。その後、カラム出口から溶出された溶液(溶出液)を調べたところ、緩衝液Aの成分の他に物質は検出されなかった。

操作2：緩衝液B(pH 3.5)をカラムに流し、同様に溶出液を回収し、そこに含まれる物質を確認したところ、緩衝液Bの成分の他に、③ アミノ酸が検出された。

操作3：緩衝液C(pH 4.5)をカラムに流し、同様に溶出液を回収し、そこに含まれる物質を確認したところ、緩衝液Cの成分の他に物質は検出されなかった。

操作 4 : 緩衝液 D (pH 5.5) をカラムに流し、同様に溶出液を回収し、そこに含まれる物質を確認したところ、緩衝液 D の成分の他に、④ アミノ酸が検出された。

操作 5 : 緩衝液 E (pH 6.5) をカラムに流し、同様に溶出液を回収し、そこに含まれる物質を確認したところ、緩衝液 E の成分の他に、⑤ アミノ酸が検出された。

操作 6 : 緩衝液 F (pH 7.5) をカラムに流し、同様に溶出液を回収し、そこに含まれる物質を確認したところ、緩衝液 F の成分の他に物質は検出されなかった。

問 1 グルタチオンを水に溶解し、5 本の試験管に分けて入れた。それらの試験管に次の i ~ v の操作を行ったとき、それぞれの結果として最も適切なものを選択肢より 1 つ選び、解答欄に記号で答えなさい。ただし、同じ選択肢を何度使用しても構わない。

■ 操作 ■

- i. 水酸化ナトリウム水溶液を加えた後、硫酸銅(Ⅱ)水溶液を加えた。
- ii. 濃硝酸を加えて加熱し、冷却後にアンモニア水で塩基性にした。
- iii. 水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱した後、酢酸鉛(Ⅱ)水溶液を加えた。
- iv. ニンヒドリン溶液を加えて加熱した。
- v. ヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱した。

■ 選択肢 ■

- | | | |
|--------------|---------------------|--------------|
| ア. 青くなった | イ. 赤くなった | ウ. 黄色くなった |
| エ. 緑色になった | オ. 紫色(赤紫色, 青紫色)になった | |
| カ. 白い沈殿ができた | キ. 黒い沈殿ができた | ク. 褐色の沈殿ができた |
| ケ. 赤色の沈殿ができた | コ. 激しく気体が発生した | |
| サ. 変化がなかった | | |

問 2 下線部①の結合は、タンパク質の三次構造を維持する役割も担う。このような結合を何というか。解答欄に 6 文字で答えなさい。

問 3 グルタチオンに不斉炭素原子が存在する場合には、解答欄の構造式のすべての不斉炭素原子を○で囲みなさい。ただし、不斉炭素原子が存在しない場合には解答欄のグルタチオン分子の構造式に大きく×印をつけなさい。

問 4 下線部②の反応で生じたアミノ酸のうち、最も分子量が小さいアミノ酸について、加水分解後の溶液中での状態がわかるように、解答欄に構造式で答えなさい。

問 5 下線部③のアミノ酸の等電点(pI とする)はどのような値をとりうるか。この実験から予想される最も狭い pH の値の範囲を、不等号を用いた式で解答欄に答えなさい。

問 6 下線部④と下線部⑤で溶出したアミノ酸を判別するために、最も適切な方法を以下のア～オから一つ選び、解答欄に記号で答えなさい。

ア. 水酸化ナトリウム水溶液を加えた後、硫酸銅(Ⅱ)水溶液を加える。

イ. 濃硝酸を加えて加熱し、冷却後にアンモニア水で塩基性にする。

ウ. 水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱した後、酢酸鉛(Ⅱ)水溶液を加える。

エ. ニンヒドリン溶液を加えて加熱する。

オ. ヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱する。