

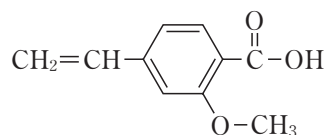
化 学

答えは、全て解答用紙に記入せよ。複数の解答が必要な場合には、解答の順序は問わない。数値を解答する場合の有効数字の桁数は、問題文に示す条件をよく読んで適切な桁数で解答すること。特別に指示がなければ、気体は全て理想気体とする。特別に指示がなければ、次の数値を用い、構造式は例にならって記せ。

原子量：H = 1.00, C = 12.0, O = 16.0, Ca = 40.0, I = 127, Cs = 133

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

構造式の例：



1. 次の文Ⅰ～Ⅲを読み、以下の問いに答えよ。

Ⅰ. 原子は、原子核と電子から構成され、電子は原子核の周りの電子殻に存在する。例えば、 ${}_{12}\text{Mg}$ 原子の最外殻電子は 殻に 個入っている。また、貴ガス(希ガス)とよばれる 族の原子の最外殻電子の数は、 の場合のみ2個であり、それ以外は 個である。

周期表の元素は、 と に大別される。同族の元素どうしで価電子の数が等しく、かつ化学的性質が似ているのは である。一方、同一周期の隣り合う元素どうしの化学的性質が似ているのは であり、 を構成する族の数は、亜鉛や水銀が属する族を含めると である。

多くの元素では、原子番号が同じで質量数が異なる同位体が存在する。表1に、マグネシウムの同位体とその相対質量の例を示す。質量数24のMg原子についてみると、その相対質量は23.985である。このことから、質量数24のMg原子の相対質量は、原子の相対質量の基準となる質量数12のC原子の質量(12(基準))を正確に2倍した値である24よりも0.015小さいことがわかる。

表1 マグネシウムの同位体と相対質量の例

同位体	相対質量
${}^{24}_{12}\text{Mg}$	23.985
${}^{25}_{12}\text{Mg}$	24.986
${}^{26}_{12}\text{Mg}$	25.983

問1 空欄 ～ に適する語句や数字を答えよ。ただし、空欄 はアルファベット1文字で、空欄 は ${}_{12}\text{Mg}$ のような原子の表記法でそれぞれ答えよ。

問2 下線部①の理由として最も適するものを、以下から一つ選び記号で答えよ。

- (a) ${}^{24}_{12}\text{Mg}$ の電子数が ${}^{12}_6\text{C}$ の電子数の2倍ではないから
- (b) ${}^{24}_{12}\text{Mg}$ と ${}^{12}_6\text{C}$ では陽子と中性子の構成比が異なっているから
- (c) 陽子と中性子の相対質量が正確に1ではないから
- (d) 同位体の存在比がマグネシウムと炭素では異なっているから
- (e) ${}^{24}_{12}\text{Mg}$ の原子核の質量が、 ${}^{12}_6\text{C}$ の原子核の質量の正確に2倍ではないから
- (f) 相対質量は基準に対しての相対値であって、絶対質量ではないから
- (g) 質量数は正確には自然数ではないから

II. 放射性同位体は、原子核が不安定で、放射線とよばれる粒子や電磁波を放出する。放射性同位体として、 ^{131}I と ^{137}Cs をある割合で含むサンプルから出る放射線の量は、時間 $t = 0$ で $5.0 \times 10^5 \text{ Bq}$ (ベクレル、1秒間に起こる原子の壊変数)、 $t = 16$ 日で $3.5 \times 10^5 \text{ Bq}$ であった。このサンプルには ^{131}I と ^{137}Cs 以外の放射性同位体は含まれていない。また、放射性同位体の半減期について、 ^{131}I は 8.0 日、 ^{137}Cs は 30 年とする。

問 3 $t = 0$ のときのサンプルから出る放射線の量のうち、 ^{131}I から出る放射線の量の割合(%)を有効数字 2 桁で答えよ。

問 4 このサンプルから出る放射線の量が $1.0 \times 10^5 \text{ Bq}$ となる時間 t を、有効数字 2 桁で、適切な単位とともに答えよ。必要であれば以下の値を計算に用いよ。

$$\log_{10} 2 = 0.30, \log_{10} 3 = 0.48, \log_{10} 5 = 0.70, \log_{10} 7 = 0.85$$

III. 水素には、水素 ^1H 、重水素 ^2H 、三重水素 ^3H の三つの同位体が存在する。現実の世界における、これらの同位体の存在比は、 $^1\text{H} : ^2\text{H} : ^3\text{H} = 99.9885 : 0.0115 : \text{ごく微量}$ である。現実世界には、 ^2H と酸素から構成される重水が存在し、その凝固点は 3.8°C 、沸点は 101.4°C である。ここで、水素の同位体の存在比が、 $^1\text{H} : ^2\text{H} : ^3\text{H} = 1 : 1 : \text{ごく微量}$ で一定である仮想の世界を考える。この仮想世界では、水素の同位体の存在比は異なるが、濃度、密度、アボガドロ定数、原子量などの定義は現実世界と変わらないとする。

問 5 この仮想世界を現実世界と比べた際に正しいと考えられるものを、以下から全て選び記号で答えよ。ただし、現実と仮想の両世界において、水とは各種の同位体が含まれる分子を示す。

- (a) 水素の原子量は異なる
- (b) 水の密度は異なる
- (c) 1 mol の水に含まれる分子数は異なる
- (d) 仮想世界においても、化学平衡に関するルシャトリエの原理は成立する
- (e) 仮想世界では、ボイルの法則は成立しない
- (f) 仮想世界においても、ドルトンの分圧の法則は成立する
- (g) 気体定数の値は異なる
- (h) 同じ質量パーセント濃度で同じ質量の NaCl 水溶液に含まれる NaCl の物質量は同一である
- (i) 同じ質量モル濃度で同じ体積の NaCl 水溶液に含まれる NaCl の質量は同一である
- (j) 仮想世界では、ジエチルエーテルの水への溶解度は、エタノールの水への溶解度よりも大きい

2. 次の文を読み、以下の問いに答えよ。

【実験1】 分子量 1000 以下の分子を通過させる膜でつくった袋に、植物性の多糖 A(注1)の水溶液およびタンパク質 B の水溶液を入れ、混ぜ合わせて口を閉じた後、その袋を水中に浸し、タンパク質 B が安定な条件で十分な時間放置した。放置後、袋の中に残った溶液の一部を試験管に移して少量のヨウ素溶液を加えても呈色しなかった。^①袋の外側の水は分液ろうとに移し、ヘキサン(密度 0.66 g/cm^3)を加えて十分に振り混ぜた後、上層(溶液 C)と下層(溶液 D)に分離するまで静置した。この操作で、袋の外側の水に含まれていた多糖 A に由来する物質は、溶液 C あるいは溶液 D のいずれか一方のみに存在するものとする。さらに、分離した溶液 C および溶液 D の溶媒を蒸発させ、いずれか一方の溶液から化合物 E を得た。

【実験2】 実験1下線部①の袋の中に残った溶液、リン酸水溶液、炭酸水溶液、ミリスチン酸($\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}$)、パルミチン酸($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$)、リノレン酸($\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$)の混合物に十分な量の四塩化炭素(密度 1.59 g/cm^3)を加え、十分に振り混ぜた。凝固した物質^②を除いた後、残りの溶液を分液ろうとに移して静置し、上層と下層を分離した。これらの操作で、実験1下線部①の袋の中に残った溶液に含まれていた物質、リン酸、炭酸、脂肪酸は、それぞれ、凝固した物質、上層、下層のいずれか一つのみに存在するものとする。次に、上層に 18 mol/L の硫酸を少量(0.61 mL)に加え、溶媒が失われないように注意しながら、気体^③が発生しなくなるまで長時間加熱して溶液 F を得た。溶液 F には、下線部③の気体が発生する原因となった物質は存在しないものとする。また、溶液 F に含まれる有機化合物を分析したところ、化合物 G のみが検出された。最後に、下層の溶媒を蒸発させ、混合物 H を得た。

(注1) 多糖 A はアミロース、アミロペクチン、グリコーゲン、セルロースのいずれかである。

問 1 多糖 A を構成する単糖、ヘキサン、四塩化炭素は、それぞれ極性分子あるいは無極性分子のどちらの性質をより強くもつか、解答欄の当てはまる方を丸で囲め。

問 2 下線部①について、以下の問いに答えよ。

(i) タンパク質 B の名前として最も適するものを、以下から一つ選び記号で答えよ。

- (a) マルターゼ
- (b) ペプシン
- (c) セルラーゼ
- (d) スクララーゼ
- (e) アミラーゼ

(ii) (i)の選択肢のように、生体内で触媒としてはたらくタンパク質を何というか答えよ。

(iii) タンパク質 B を 0.0112 g 溶かした水溶液 6.2 mL の浸透圧は 37℃ で 83.1 Pa であった。

タンパク質 B の分子量を答えよ。ただし、タンパク質 B は非電解質とする。

問 3 溶液 C および溶液 D それぞれの性質として最も適するものを、以下から一つ選び記号で答えよ。

- (a) ヨウ素溶液を加えると濃青色に呈色する
- (b) 塩基性にした後、ヨウ素と反応させると黄色物質が生成する
- (c) ニンヒドリン溶液を加えて加熱すると赤紫～青紫色になる
- (d) アンモニア性硝酸銀溶液を加えて加熱すると銀が生成する
- (e) 横から強い光を当てると、光の進路が明るく輝いて見える
- (f) (a)～(e)はいずれも該当しない

問 4 溶媒 I (5.20 g) に 0.171 g の化合物 E を溶解した溶液の凝固点降下度は、溶媒 I にヨウ化セシウムを溶解して 32.40 g とした溶液と同じであった。用いたヨウ化セシウムの質量(g)を有効数字 2 桁で答えよ。ただし、化合物 E は分子量 342 の非電解質であり、ヨウ化セシウムは、用いた溶媒中で完全に電離するものとする。

問 5 下線部②について、この物質は以下のいずれかより生じたものとする。最も適するものを、以下から一つ選び記号で答えよ。

- (a) 多糖 A
- (b) タンパク質 B
- (c) リン酸
- (d) 炭酸
- (e) ミリスチン酸
- (f) パルミチン酸
- (g) リノレン酸

問 6 溶液 F を中和するために、3.70 g の水酸化カルシウムが必要であった。

(i) 水酸化カルシウムは、水に炭化カルシウム(CaC_2)を加えると生成する。この反応の化学反応式を答えよ。

(ii) (i)の反応で生成する気体の燃焼エンタルピーが -1301 kJ/mol (燃焼熱 $+1301 \text{ kJ/mol}$)、 CO_2 (気)および H_2O (液)の生成エンタルピーがそれぞれ -394 kJ/mol 、 -286 kJ/mol (生成熱 $+394 \text{ kJ/mol}$ 、 $+286 \text{ kJ/mol}$)のとき、(i)の反応で生成する気体の生成エンタルピーあるいは生成熱(kJ/mol)を正負の符号とともに答え、解答の値が生成エンタルピーあるいは生成熱のいずれを示すか、解答欄の当てはまる方を丸で囲め。

(iii) 溶液 F に含まれていた、この中和反応に関係する酸性物質の物質名および物質量(mol)を答えよ。該当する物質が二つ以上ある場合、それぞれについて物質名と物質量(mol)を解答し、解答欄の使用しなかった箇所は空欄のままにせよ。

問 7 化合物 G の物質名を答えよ。

問 8 混合物 H を，触媒の存在下，水素と完全に反応させたところ， 0.036 mol の水素が消費された。混合物 H のうち，水素と反応した反応物の物質名と物質量(mol)を答えよ。反応物が二つ以上ある場合，それぞれについて物質名と物質量(mol)を解答し，解答欄の使用しなかった箇所は空欄のままにせよ。

3. 次の文Ⅰ～Ⅲを読み、以下の問いに答えよ。

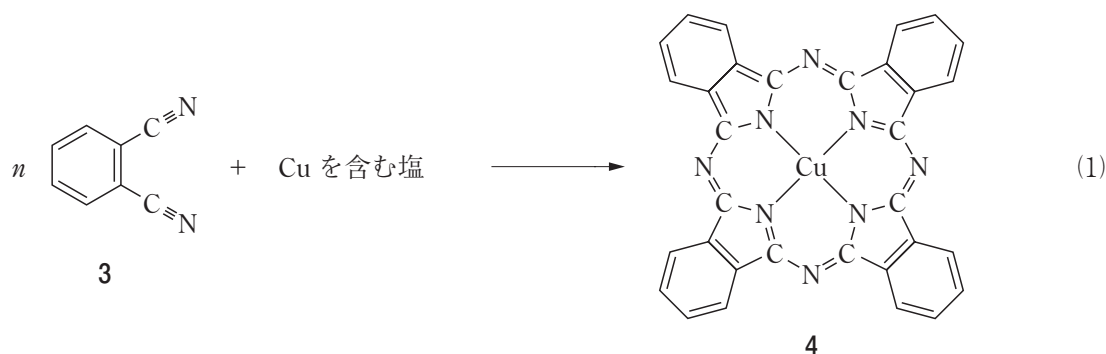
Ⅰ. 炭素原子と水素原子からなる、芳香族炭化水素の化合物 **1** は分子量が 118 であり、その構造に含まれる炭素原子間の結合はひずみをほとんどたない。化合物 **1** は、触媒の存在下、水素と反応させても何も変化しないが、酸素で酸化することによりベンゼン環に 2 個のカルボキシ基が結合した化合物 **2** に変換される。ベンゼン環に 2 個のカルボキシ基が結合した化合物には 3 種類の構造異性体が考えられ、化合物 **2** は、そのうち、2 個のカルボキシ基が互いに ア 位に結合したもので イ とよばれる。イ の 2 個のカルボキシ基をエステル化した化合物は、柔軟性や弾性を与えるために合成樹脂に添加されることもある。

問 1 化合物 **1** の構造式を記せ。

問 2 空欄 ア に適する語句、および、空欄 イ に適する化合物名を答えよ。

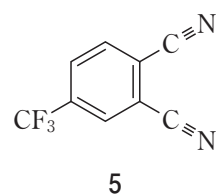
問 3 熱を加えると軟化し、冷却すると硬化する性質をもつ合成樹脂を何というか答えよ。

Ⅱ. フタロシアニンとよばれる一連の化合物は、大環状の芳香族化合物であり、その名前は、原料のフタロニトリル(化合物 **3**)と青色色素(シアン)に由来する。フタロシアニンは、様々な金属を内部に取り込むことができ、式(1)に合成例を示す銅フタロシアニン(化合物 **4**)は、インクをはじめとする着色顔料として用いられる。銅フタロシアニンは、対称性の高い化合物のため、それぞれ対称的な位置にある炭素原子どうしの間の単結合と二重結合は、実際には全て等価であり、原子間の結合の長さや性質が等しい。同様に、それぞれ対称的な位置にある炭素原子と窒素原子の間の単結合と二重結合、および、窒素原子と銅原子の間の単結合も、それぞれ、全て等価である。

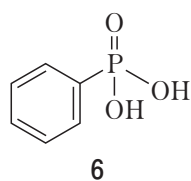


問 4 化合物 **4** は、複数個の化合物 **3** が環状に重合して、さらに内部に銅が取り込まれた構造と考えることができる。解答用紙の化合物 **4** の構造式の中に、化合物 **3** に由来する繰り返し単位を全て見つけ、繰り返し単位ごとに丸で囲め。

問 5 式(1)の化合物 **3** のかわりに、置換基をもつ化合物 **5** を用いても、化合物 **4** に類似の銅フタロシアニンを合成することができる。このときに生成する構造異性体の数を答えよ。



Ⅲ. 2価の酸であるフェニルホスホン酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3\text{H}_2$ (化合物 **6**) は水溶液中で2段階に電離して平衡に達しており、1段階目、2段階目の電離定数をそれぞれ K_1 , K_2 とする。ある温度 T において、化合物 **6** の電離定数は、 $K_1 = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, $K_2 = 4.00 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ とする。



問 6 ある温度 T において、化合物 **6** の水溶液の濃度が 0.00500 mol/L のとき、この水溶液の水素イオン濃度を有効数字2桁で答えよ。ただし、考え方や計算の過程を示すこと。1段階目に比べて2段階目の電離定数は著しく小さいので、1段階目の電離のみを考えればよい。必要であれば以下の値を計算に用いよ。

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