

化 学

必要なら次の値を用いなさい。原子量：H = 1.0, C = 12, N = 14, O = 16, Na = 23, Mg = 24, Al = 27, S = 32, Cl = 35.5, K = 39, Ca = 40, Fe = 56, Ag = 108, I = 127, Ba = 137, アボガドロ定数： $N_A = 6.0 \times 10^{23}/\text{mol}$, 気体定数： $R = 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$, ファラデー定数： $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$, 気体はすべて理想気体として扱うものとする。また, $\log_{10} 2 = 0.30$, $\log_{10} 3 = 0.48$, $\log_{10} 5 = 0.70$, $\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$, $\sqrt{5} = 2.24$ とする。化学式が[]で囲まれている場合は, その物質のモル濃度[mol/L]を表している。

I 以下の問題(第1問～第3問)の答えをマークシートに記しなさい。

第1問 次の各問いに答えなさい。〔解答番号 ～ 〕

問 1 地球に関する次の問い(a), (b)に答えなさい。

(a) 次の元素のうち, 地表から 16 km 下までの大陸の地殻に存在する元素の割合(質量パーセント)が最も小さいものはどれか。正しいものを①～⑥の中から一つ選びなさい。

- | | | |
|------|---------|----------|
| ① 酸素 | ② ケイ素 | ③ アルミニウム |
| ④ 鉄 | ⑤ カルシウム | ⑥ 水素 |

(b) 大気中では $^{14}_6\text{C}$ の生じる量と壊変する量がつり合っている。植物は外界から $^{14}_6\text{C}$ を取り込んでいるが, 枯れると取り込みが途絶え, 植物中の $^{14}_6\text{C}$ は壊変して減り続けることから, この現象を利用して植物の枯れた時期を推定することができる。 $^{14}_6\text{C}$ の半減期を 5.73×10^3 年とすると, $^{14}_6\text{C}$ の濃度が生存時の8.0%になった植物が枯れたのは何年前か。最も近い値を①～⑥の中から一つ選びなさい。 年

- | | | |
|---------------------|---------------------|---------------------|
| ① 5.7×10^3 | ② 1.2×10^4 | ③ 1.9×10^4 |
| ④ 2.1×10^4 | ⑤ 2.9×10^4 | ⑥ 3.4×10^4 |

問 2 硫黄のコロイド溶液に直流電圧をかけると、硫黄粒子が陽極へ移動した。次のイオンのうち、最も少ない物質で硫黄のコロイド粒子を沈殿させるイオンはどれか。正しいものを①～⑥の中から一つ選びなさい。 3

- ① K^+ ② Na^+ ③ Ca^{2+} ④ Al^{3+} ⑤ Cl^- ⑥ SO_4^{2-}

問 3 次の問い(a), (b)に答えなさい。

(a) フッ素とフッ化水素の水への溶解度が大きく異なる理由として最も適切なものを①～⑥の中から一つ選びなさい。 4

- ① 分子を構成している各原子のイオン半径の違いによる。
② 分子を構成している中性子の数の違いによる。
③ 分子中の電荷の偏りの違いによる。
④ 分子を構成している共有結合の結合距離の違いによる。
⑤ 分子を構成している共有結合の電子対の数の違いによる。
⑥ 分子の酸化作用の違いによる。

(b) 油脂の不飽和度の目安として、“ヨウ素価”という指標が利用されている。ヨウ素価は、油脂 100 g に付加するヨウ素の質量[g]の数値として定義される。分子量 884 の油脂のヨウ素価が 86.2 であった時、油脂 1 分子に含まれる $C=C$ 二重結合の数はいくつか。正しい数を①～⑥の中から一つ選びなさい。 5

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5 ⑥ 6

問 4 ステアリン酸をベンゼンに溶かし、水面に静かに滴下し、ベンゼンを蒸発させると単分子膜ができる。ステアリン酸 w [g] をベンゼンに溶かして 100 mL の溶液を調製し、水の入った水槽にこの溶液を v [mL] 滴下したところ単分子膜ができた。単分子膜の面積を S_m [cm²], ステアリン酸 1 分子が水面上で占有する面積を S_1 [cm²], ステアリン酸のモル質量を M [g/mol] とする。次の問い(a), (b)に答えなさい。ただし、単分子膜中の分子間の隙間はないものとする。

(a) この溶液 v [mL] 中に含まれるステアリン酸の物質量を表す式として正しいものを①～⑥の中から一つ選びなさい。 6

- | | | |
|----------------------|----------------------|----------------------|
| ① $\frac{vw}{100 M}$ | ② $\frac{Mvw}{100}$ | ③ $\frac{100 M}{vw}$ |
| ④ $\frac{w}{100 Mv}$ | ⑤ $\frac{100 Mv}{w}$ | ⑥ $\frac{100 vw}{M}$ |

(b) この実験から算出されるアボガドロ定数を表す式として正しいものを①～⑥の中から一つ選びなさい。 7

- | | | |
|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| ① $\frac{100 S_m}{MS_1 vw}$ | ② $\frac{100 MS_1}{S_m vw}$ | ③ $\frac{100 MS_m}{S_1 vw}$ |
| ④ $\frac{S_1 vw}{100 MS_m}$ | ⑤ $\frac{100 S_1 v}{MS_m w}$ | ⑥ $\frac{S_m w}{100 MS_1 v}$ |

問 5 鉄の単体 x [g] をビーカーに入れ、 1.0×10^{-1} mol/L の硫酸水溶液 150 mL を加えたところ、気体 22.4 mL (0℃, 1.013×10^5 Pa) を発生しながらすべて溶けて水溶液⁽ⁱ⁾となった。この水溶液に酸化剤を加えたところ、溶液中の鉄イオンはすべて酸化され、溶液は黄褐色に変化した。さらによくかき混ぜながら水酸化ナトリウム水溶液 50 mL を加えたところで水酸化鉄(III)⁽ⁱⁱ⁾の沈殿が生じ始めた。次の問い(a)～(c)に答えなさい。ただし、温度は常に 25℃ で一定であり、鉄の溶解および酸化剤を加えたことによる水溶液の体積変化は無視できるものとする。

(a) 下線(i)の水溶液の色として最も適切なものを①～⑥の中から一つ選びなさい。

8

- ① 淡緑色 ② 深青色 ③ 淡桃色 ④ 黄色 ⑤ 褐色 ⑥ 無色

(b) x は何 g か。最も近い値を①～⑥の中から一つ選びなさい。 9 g

- | | | |
|------------------------|------------------------|------------------------|
| ① 2.8×10^{-2} | ② 5.6×10^{-2} | ③ 8.4×10^{-2} |
| ④ 2.8×10^{-1} | ⑤ 5.6×10^{-1} | ⑥ 8.4×10^{-1} |

(c) 下線(ii)の沈殿が生じはじめたときの溶液のpHはいくつか。水のイオン積 $K_w = 1.0 \times 10^{-14}(\text{mol/L})^2$ 、水酸化鉄(Ⅲ)の溶解度積 $K_{sp} = 4.0 \times 10^{-38}(\text{mol/L})^4$ とする。最も近い値を①～⑥の中から一つ選びなさい。

10

① 1.8

② 2.3

③ 2.9

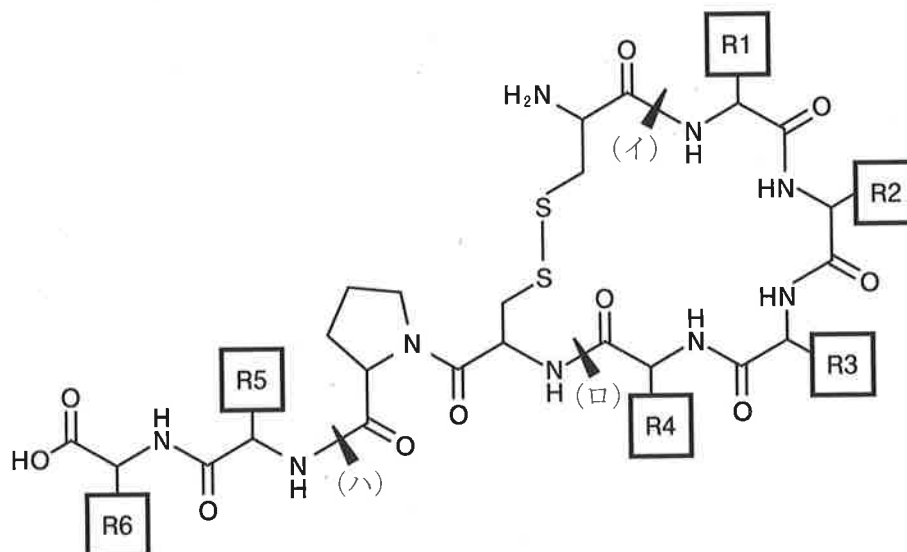
④ 3.7

⑤ 4.7

⑥ 5.3

第2問 次の各問いに答えなさい。〔解答番号 1 ~ 7 〕

図はペプチド結合と一部ジスルフィド結合によって8種類の α -アミノ酸が結合した化合物である。R1～R6はそれぞれ異なるアミノ酸の側鎖であり、表に示すいずれかの構造である。この化合物を加水分解したところ(イ)～(ハ)の3箇所のみで結合が切断されそれ以外の反応は起こらず、ペプチドⅠ～Ⅲが生じた。



図

表

アミノ酸の名称 (略記号)	アミノ酸の分子量	側鎖
アスパラギン (Asn)	132	$-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$
グルタミン (Gln)	146	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$
グリシン (Gly)	75	$-\text{H}$
イソロイシン (Ile)	131	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$
ロイシン (Leu)	131	$-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CH}_3 \end{array}$
チロシン (Tyr)	181	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$

問 1 ペプチド I は C 末端がアミノ酸 A, N 末端がアミノ酸 B で構成される分子量 210 以下のジペプチドであった。ペプチド I を加水分解して, アミノ酸 A, B を単離したところ, アミノ酸 A には鏡像異性体がなかった。また, 262 mg のアミノ酸 B を分析したところ, 28 mg の窒素が含まれていた。次の問い(a), (b)に答えなさい。

(a) アミノ酸 A は何か。正しいものを①～⑧の中から一つ選びなさい。

1

- ① グリシン ② プロリン ③ システイン ④ イソロイシン
⑤ ロイシン ⑥ アスパラギン ⑦ グルタミン ⑧ チロシン

(b) アミノ酸 B の分子量はいくつか。最も近い値を①～⑧の中から一つ選びなさい。

2

- ① 75 ② 115 ③ 121 ④ 131
⑤ 152 ⑥ 165 ⑦ 181 ⑧ 210

問 2 ペプチド II には 2 種類のアミノ酸のみが含まれていた。これらアミノ酸のうち, 一方のアミノ酸のみが示す性質はどれか。正しいものを①～⑥の中から一つ選びなさい。

3

- ① 水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱し, 酢酸鉛(II)水溶液を加えると, 黒色沈澱を生じる。
② 薄い水酸化ナトリウム水溶液を加えて混ぜた後, 薄い硫酸銅(II)水溶液を少量加えると, 赤紫色に呈色する。
③ 濃硝酸を加えて加熱すると黄色になり, さらに, 冷却後アンモニア水を加えて塩基性になると橙黄色に呈色する。
④ ニンヒドリン水溶液を加えて温めると, 赤紫～青紫色に呈色する。
⑤ 固体の水酸化ナトリウムを加えて加熱すると, 気体のアンモニアが生じる。
⑥ ヨウ素ヨウ化カリウム水溶液を加えると, 青紫色に呈色する。

問 3 ペプチドⅢはテトラペプチドであり、N末端側からアミノ酸E, F, G, と連なり、C末端はアミノ酸Hであった。ペプチドⅢを加水分解して、アミノ酸E～Hを単離したところ、アミノ酸Eのみ塩化鉄(Ⅲ)の薄い水溶液の添加により、紫色に呈色し、アミノ酸Fは分子内に不斉炭素原子を2つ含んでいた。また、0.99 gのアミノ酸Hを完全燃焼させると、1.32 gの二酸化炭素が生成した。次の問い(a)～(c)に答えなさい。

(a) アミノ酸Eは何か。正しいものを①～⑧の中から一つ選びなさい。 4

- ① グリシン ② プロリン ③ システイン ④ イソロイシン
⑤ ロイシン ⑥ アスパラギン ⑦ グルタミン ⑧ チロシン

(b) アミノ酸Hは何か。正しいものを①～⑧の中から一つ選びなさい。 5

- ① グリシン ② プロリン ③ システイン ④ イソロイシン
⑤ ロイシン ⑥ アスパラギン ⑦ グルタミン ⑧ チロシン

(c) 鏡像異性体を区別すると、ペプチドⅢとして考えられるものは何種類か。正しい数を①～⑧の中から一つ選びなさい。 6

- ① 8 ② 16 ③ 24 ④ 32
⑤ 64 ⑥ 128 ⑦ 256 ⑧ 768

問 4 R3とR5を側鎖に持つアミノ酸はそれぞれ何か。正しい組み合わせを①～⑩の中から一つ選びなさい。 7

	R3	R5
①	Gln	Leu
②	Asn	Leu
③	Gln	Gly
④	Asn	Gly
⑤	Ile	Gly
⑥	Gly	Ile
⑦	Ile	Leu
⑧	Leu	Ile
⑨	Gln	Ile
⑩	Asn	Ile

第3問 酸・塩基の中和に関する次の各問いに答えなさい。ただし、温度は常に25℃で一定であり、水のイオン積 $K_w = 1.00 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ とし、指示薬の体積は無視する。

[解答番号 1 ~ 10]

問1 ある2価の酸 H_2X (構造: $\text{H}-\text{X}-\text{H}$) は2段階に電離し、電離定数 K_1 および K_2 は図1のように示すことができる。

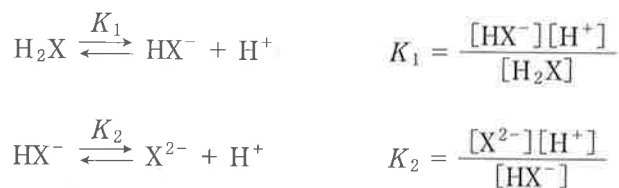


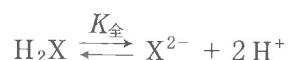
図1

$3.00 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ の H_2X 水溶液 100 mL に対して同濃度の水酸化ナトリウム水溶液で適当な指示薬を用いて中和滴定したところ第1中和点および第2中和点を得た。次の問い(a)~(d)に答えなさい。

(a) $[\text{X}^{2-}]$ を K_1 , K_2 , $[\text{H}_2\text{X}]$, $[\text{H}^+]$ で表すとどのようなになるか。正しいものを①~⑧の中から一つ選びなさい。 1

- | | | |
|--|--|--|
| ① $\frac{(K_1 + K_2)[\text{H}_2\text{X}]}{[\text{H}^+]}$ | ② $\frac{[\text{H}^+]}{(K_1 + K_2)[\text{H}_2\text{X}]}$ | ③ $\frac{(K_1 + K_2)[\text{H}_2\text{X}]}{[\text{H}^+]^2}$ |
| ④ $\frac{[\text{H}^+]^2}{(K_1 + K_2)[\text{H}_2\text{X}]}$ | ⑤ $\frac{K_1 K_2 [\text{H}_2\text{X}]}{[\text{H}^+]}$ | ⑥ $\frac{[\text{H}^+]}{K_1 K_2 [\text{H}_2\text{X}]}$ |
| ⑦ $\frac{K_1 K_2 [\text{H}_2\text{X}]}{[\text{H}^+]^2}$ | ⑧ $\frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2 [\text{H}_2\text{X}]}$ | |

(b) 第1中和点のpHが6であったとする。 H_2X の電離を以下のように表したときの電離定数 $K_{\text{全}}$ はいくつか。最も近い値を①~⑧の中から一つ選びなさい。ただし、 $[\text{H}^+]$ および $[\text{OH}^-]$ は $[\text{Na}^+]$ より十分に小さいとする。 2 $(\text{mol/L})^2$



- | | | | |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| ① 6.67×10^{-16} | ② 1.50×10^{-16} | ③ 1.22×10^{-16} | ④ 1.00×10^{-16} |
| ⑤ 6.67×10^{-12} | ⑥ 1.50×10^{-12} | ⑦ 1.22×10^{-12} | ⑧ 1.00×10^{-12} |

(c) 滴定過程において第1中和点を過ぎてpHが7になったとき、 $[\text{H}_2\text{X}] : [\text{HX}^-] = 1 : 10^3$ であったとすると、 K_1 はいくつになるか。最も近い値を①～⑧の中から一つ選びなさい。
 mol/L

- ① 1.00×10^{-3} ② 1.00×10^{-4} ③ 1.00×10^{-5} ④ 1.00×10^{-6}
 ⑤ 1.00×10^{-7} ⑥ 1.00×10^{-8} ⑦ 1.00×10^{-9} ⑧ 1.00×10^{-10}

(d) 第2中和点のpHはいくつになるか。最も近い値を①～⑧の中から一つ選びなさい。

ただし、 $[\text{OH}^-]$ は $[\text{Na}^+]$ より充分に小さいとする。

- ① 10.1 ② 10.3 ③ 10.5 ④ 10.7
 ⑤ 12.1 ⑥ 12.3 ⑦ 12.5 ⑧ 12.7

問2 ある分子 $\text{H}_2\text{N}-\text{Y}-\text{COOH}$ は水溶液のpHに依存して電荷状態が変化し、+1, 0, -1のいずれかをとる。この分子の酸性水溶液を水酸化ナトリウム水溶液で滴定すると2価の酸 H_2X と同様に2段階の中和反応が起きるので、 $\text{H}_2\text{N}-\text{Y}-\text{COO}^-$ を Z^- とすると $^+\text{H}_3\text{N}-\text{Y}-\text{COOH}$ は H_2Z^+ と書き換えられ、電離定数 K_I および K_{II} は図2のように示すことができる。次の問い(a)～(c)に答えなさい。

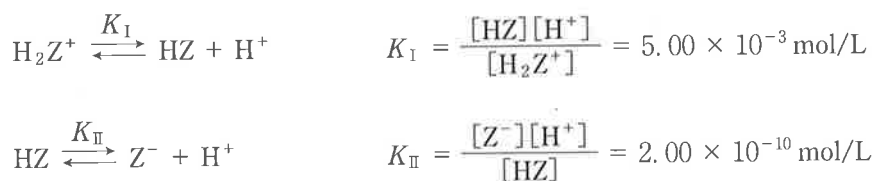
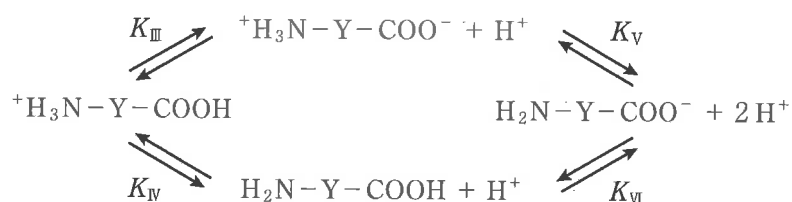


図2

(a) 平衡混合物の電荷が全体としてゼロとなるときのpHを等電点という。等電点はいくつになるか、最も近い値を①～⑥の中から一つ選びなさい。

- ① 2.3 ② 5.6 ③ 6.0 ④ 7.0 ⑤ 7.4 ⑥ 9.7

$\text{H}_2\text{N}-\text{Y}-\text{COOH}$ の水溶液中の実際の平衡状態と電離定数は図 3 のように示すことができる。



$$K_{\text{III}} = \frac{[{}^+\text{H}_3\text{N}-\text{Y}-\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[{}^+\text{H}_3\text{N}-\text{Y}-\text{COOH}]}$$

$$K_{\text{IV}} = \frac{[\text{H}_2\text{N}-\text{Y}-\text{COOH}][\text{H}^+]}{[{}^+\text{H}_3\text{N}-\text{Y}-\text{COOH}]}$$

$$K_{\text{V}} = \frac{[\text{H}_2\text{N}-\text{Y}-\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[{}^+\text{H}_3\text{N}-\text{Y}-\text{COO}^-]}$$

$$K_{\text{VI}} = \frac{[\text{H}_2\text{N}-\text{Y}-\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{N}-\text{Y}-\text{COOH}]}$$

図 3

- (b) K_{II} を K_{III} , K_{IV} , K_{V} , K_{VI} で表すとどのようなになるか。正しいものを①～⑩の中から一つ選びなさい。ただし, K_{III} , K_{IV} , K_{V} , K_{VI} すべての文字を使用するとは限らない。

6

- | | | | |
|--|--|--|--|
| ① $K_{\text{III}} + K_{\text{IV}}$ | ② $\frac{1}{K_{\text{III}} + K_{\text{IV}}}$ | ③ $\frac{K_{\text{III}}K_{\text{IV}}}{K_{\text{III}} + K_{\text{IV}}}$ | ④ $\frac{K_{\text{III}} + K_{\text{IV}}}{K_{\text{III}}K_{\text{IV}}}$ |
| ⑤ $K_{\text{V}} + K_{\text{VI}}$ | ⑥ $\frac{1}{K_{\text{V}} + K_{\text{VI}}}$ | ⑦ $\frac{K_{\text{V}}K_{\text{VI}}}{K_{\text{V}} + K_{\text{VI}}}$ | ⑧ $\frac{K_{\text{V}} + K_{\text{VI}}}{K_{\text{V}}K_{\text{VI}}}$ |
| ⑨ $K_{\text{III}}K_{\text{IV}}K_{\text{V}}K_{\text{VI}}$ | ⑩ $\frac{1}{K_{\text{III}}K_{\text{IV}}K_{\text{V}}K_{\text{VI}}}$ | | |

(c) 等電点のときを考える。次の問い(i)~(iv)に答えなさい。ただし、 K_{IV} は K_{III} より充分に小さく、 K_V は K_{VI} より充分に小さいとする。

(i) $[^+H_3N-Y-COO^-]$ は $[^+H_3N-Y-COOH]$ の何倍か。最も近い値を①~⑧の中から一つ選びなさい。 7 倍

- ① 1.00×10^{-8} ② 5.00×10^{-5} ③ 1.00×10^{-4} ④ 5.00×10^{-3}
 ⑤ 5.00×10^3 ⑥ 1.00×10^4 ⑦ 5.00×10^5 ⑧ 1.00×10^8

(ii) $[^+H_3N-Y-COOH]$ が $[H_2N-Y-COOH]$ の 1.00×10^2 倍であった。 K_{IV} はいくつか。最も近い値を①~⑧の中から一つ選びなさい。 8 mol/L

- ① 1.00×10^{-8} ② 5.00×10^{-5} ③ 1.00×10^{-4} ④ 5.00×10^{-3}
 ⑤ 5.00×10^3 ⑥ 1.00×10^4 ⑦ 5.00×10^5 ⑧ 1.00×10^8

(iii) $[^+H_3N-Y-COO^-]$ は $[H_2N-Y-COOH]$ の何倍か。最も近い値を①~⑧の中から一つ選びなさい。 9 倍

- ① 1.00×10^{-8} ② 5.00×10^{-5} ③ 1.00×10^{-4} ④ 5.00×10^{-3}
 ⑤ 5.00×10^3 ⑥ 1.00×10^4 ⑦ 5.00×10^5 ⑧ 1.00×10^8

(iv) K_{VI} はいくつか。最も近い値を①~⑧の中から一つ選びなさい。 10 mol/L

- ① 1.00×10^{-8} ② 5.00×10^{-5} ③ 1.00×10^{-4} ④ 5.00×10^{-3}
 ⑤ 5.00×10^3 ⑥ 1.00×10^4 ⑦ 5.00×10^5 ⑧ 1.00×10^8

Ⅱ 次の各問いの答えを解答用紙に記しなさい。

一般に A_aB_b で表される難溶性塩を水に加えてよくかき混ぜると、ごく一部が溶解して飽和溶液になり、(I)式の溶解平衡が成り立つ。



このときの溶解度積 K_{sp} は(II)式で表され、温度が変わらなければ常に一定に保たれる。

$$K_{sp} = [A^{m+}]^a [B^{n-}]^b \quad \text{----- (II)}$$

この難溶性塩 A_aB_b の飽和溶液へ A^{m+} もしくは B^{n-} を加えると、 A_aB_b が沈殿する。このように難溶性塩の構成イオンを添加することにより、難溶性塩の溶解度が (イ) くなる現象を (ロ) という。この沈殿生成反応を利用した沈殿滴定によって特定のイオン濃度を求めることができる。以下の実験のように塩化物イオン濃度を求める方法をモール法という。

未知濃度の塩化ナトリウム水溶液 X 20 mL にクロム酸カリウムを加えたのち、水を加えて 100 mL の試料溶液 Y を調製した。Y に $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ の硝酸銀水溶液を滴下すると、まず (イ) の白色沈殿が生じ始めた。塩化物イオンがほぼ完全に (イ) として沈殿し終わると同時に (ニ) の赤褐色沈殿が生じ始めた。このとき用いた硝酸銀水溶液は 25 mL であり、終点と当量点は同じであった。ただし、このときの温度は一定であり、溶液の pH は中性付近である。(イ) と (ニ) の溶解度積をそれぞれ $1.8 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$, $3.6 \times 10^{-12} (\text{mol/L})^3$ とする。必要なら、 $\sqrt{1.8} = 1.3$, $\log 1.3 = 0.1$ を用いなさい。

問 1 (イ) および (ロ) に当てはまる語句をそれぞれ記しなさい。

問 2 (イ) および (ニ) に当てはまる化合物の化学式をそれぞれ記しなさい。

問 3 滴定開始前の Y における塩化物イオン濃度指数 $pCl = -\log[Cl^-]$ はいくつか。数値を記しなさい。

問 4 縦軸に pCl 、横軸に使用した硝酸銀水溶液の液量として滴定曲線の概図を描きなさい。

問 5 塩化ナトリウム水溶液 X の濃度は何 mol/L か。数値を記しなさい。

問 6 Y に含まれていたクロム酸カリウムの濃度は何 mol/L か。数値を記しなさい。

問 7 塩基性条件下ではモール法を用いた塩化物イオンの定量ができない。この理由を 50 文字以内で記しなさい。ただし、化学式は用いず、句読点は 1 文字として数えなさい。