

化 学

解答上の注意

1. 解答は、解答用紙の解答欄にマークすること。

例えば、

6

 と表示のある問題に対して、「①～⑨のうちからすべて選び、一緒にマークせよ。」の場合には、次の例に従う。

例：①と③と⑤と⑦と⑨と答えたい場合には

解答 番号	解 答 欄									
6	☒	☐ 2	☒	☐ 4	☒	☐ 6	☒	☐ 8	☒	☐ 0

2. 気体は、実在気体とことわりがない限り、理想気体として扱うものとする。
3. 必要があれば次の値を用いること。

原子量：H = 1.0 C = 12 N = 14 O = 16 Na = 23 P = 31

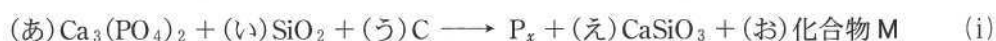
S = 32

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

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

1 次の文章を読み、後の問い(問1～4)に答えよ。

リンの単体は、天然には存在しないが、リン鉱石(主成分 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)にけい砂(主成分 SiO_2)とコークス(主成分 C)を混合して電気炉で強熱すると蒸気となって発生し、これを水中で固体にすると分子式 P_x で表される黄リン(白リン)が得られる。このときの反応式は、式(i)のように表される。 P_x と同時に生じる化合物 M は、ギ酸を濃硫酸で脱水して得られる物質で、きわめて有毒である。



酸素を遮断して P_x を約 250°C で加熱すると、赤リンを生じる。一方、 P_x を過剰の乾燥空气中で燃焼させると分子式 P_yO_z で表される酸化物を生じ、このときの反応式は式(ii)のように表される。生じた P_yO_z のリン原子はすべて最高酸化数をとっている。



さらに、 P_yO_z を多量の水と反応させるとリン酸 イ H_3PO_4 を生じ、このときの反応式は式(iii)のように表される。



H_3PO_4 は生体内では有機化合物と結合することにより、リン脂質や核酸などがつくられる。また、 H_3PO_4 から誘導された塩であるヒドロキシアパタイトは、主成分として歯や骨に含まれている。

問 1 x , y , z に入る数字として最も適切なものを、次の①～⑩のうちからそれぞれ1つずつ選べ。同じものを繰り返し選んでもよい。

x y z

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5
⑥ 6 ⑦ 7 ⑧ 8 ⑨ 9 ⑩ 10

問 2 (あ)～(く)に入る反応式の係数として最も適切なものを、次の①～⑩のうちからそれぞれ1つずつ選べ。同じものを繰り返し選んでもよい。

(あ) (い) (う) (え)
(お) (か) (き) (く)

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5
⑥ 6 ⑦ 7 ⑧ 8 ⑨ 9 ⑩ 10

問 3 下線部アについて、赤リンに関する記述として正しいものを、次の①～⑤のうちからすべて選び、一緒にマークせよ。

- ① 分子構造が複雑なため、組成式 P として表される。
② 乾燥空气中で燃焼させると酸化物 P_yO_z を生じる。
③ マッチ箱の側薬や農薬の原料などに用いられる。
④ 25°C , $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ において、空气中で自然発火する。
⑤ 猛毒で、皮膚に触れるとやけどなどの傷害を起こす。

問 4 下線部イについて、次の文章を読み、後の(1)、(2)に答えよ。

リン酸 H_3PO_4 は、水溶液中では 3 段階で電離する。このうち 2 段階目のリン酸二水素イオン H_2PO_4^- の電離では、リン酸水素イオン HPO_4^{2-} と水素イオン H^+ を生じ、式(iv)のように電離平衡が成り立つ。生体の細胞内では、主に H_2PO_4^- と HPO_4^{2-} の両イオンによる緩衝作用によって pH が 7 付近に保たれている。



リン酸二水素ナトリウム NaH_2PO_4 とリン酸水素二ナトリウム Na_2HPO_4 を混合してつくられる水溶液を緩衝液 α とする。緩衝液 α では、 NaH_2PO_4 と Na_2HPO_4 がいずれもほぼ完全に電離して、それぞれ H_2PO_4^- と HPO_4^{2-} を多量に生じている。そのため、緩衝液 α では、多量の HPO_4^{2-} の存在により、式(iv)の平衡はほとんど左に偏っており、 H_2PO_4^- の電離はわずかである。また、 H_3PO_4 の電離のうち、3 段階目の電離は、3 段階中で最も起こりにくいことから、緩衝液 α における HPO_4^{2-} の電離もわずかである。したがって、緩衝液 α に含まれる NaH_2PO_4 のモル濃度を c_a [mol/L]、 Na_2HPO_4 のモル濃度を c_s [mol/L]、 H_2PO_4^- の電離定数を K_a [mol/L] としたとき、緩衝液 α の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ は、式(v)のように近似して表される。

$$[\text{H}^+] = \boxed{13} \quad (\text{v})$$

(1) $\boxed{13}$ に入る式として最も適切なものを、次の①～⑦のうちから 1 つ選べ。

- ① $\frac{c_a K_a}{c_s}$ ② $\frac{c_s K_a}{c_a}$ ③ $\frac{c_a c_s}{K_a}$ ④ $\frac{(c_a + c_s) K_a}{c_s}$
 ⑤ $\frac{(c_a + c_s) K_a}{c_a}$ ⑥ $\frac{c_a K_a}{c_a + c_s}$ ⑦ $\frac{c_s K_a}{c_a + c_s}$

(2) 25℃で、0.20 mol/L の NaH_2PO_4 水溶液 500 mL に $\boxed{14}$ g の Na_2HPO_4 を加えて溶かし、さらに水を加えて全量を 1.0 L とした pH 7.0 の緩衝液 α をつくった。

$\boxed{14}$ に入る数値として最も近いものを、次の①～⑧のうちから 1 つ選べ。ただし、25℃における H_2PO_4^- の電離定数を 6.2×10^{-8} mol/L とする。

- ① 2.2 ② 4.4 ③ 6.6 ④ 8.8
 ⑤ 12 ⑥ 16 ⑦ 18 ⑧ 20

次のページに続く

2 次の文章を読み、後の問い(問1～3)に答えよ。

物質はそれぞれ固有のエネルギーをもっており、これを 15 エネルギーという。化学反応では、反応物の 15 エネルギーの総和が生成物の 15 エネルギーの総和よりも大きい場合、その 15 エネルギーの差は 16 エネルギーや 17 エネルギーなどになる。このように、あるエネルギーが別のエネルギーに変わることをエネルギーの変換という。一般に、金属の 18 の違いを利用して、 15 エネルギーを 17 エネルギーとして取り出す装置が電池である。電池は、電解質、 19 反応が起こる正極、 20 反応が起こる負極から構成される。現在、多くの実用電池がある。実用電池には、放電し続けると起電力が低下して回復することができない一次電池や、放電時とは逆向きの電流を流すと起電力を回復させることのできる二次電池などがある。

問1 15 ～ 20 に入る語として最も適切なものを、次の①～⑩のうちからそれぞれ1つずつ選べ。

- | | | | |
|---------|----------|------|---------|
| ① 熱 | ② 化学 | ③ 還元 | ④ 吸熱 |
| ⑤ 酸化 | ⑥ 電気 | ⑦ 発熱 | ⑧ 電気陰性度 |
| ⑨ 電子親和力 | ⑩ イオン化傾向 | | |

問2 下線部アについて、二次電池に分類される電池として最も適切なものを、次の①～⑤のうちから1つ選べ。 21

- | | | |
|----------------|----------|-------------|
| ① 空気電池(空気亜鉛電池) | ② 酸化銀電池 | ③ ニッケル・水素電池 |
| ④ マンガン乾電池 | ⑤ リチウム電池 | |

問 3 リン酸形燃料電池の装置を図 1 に示す。この装置の正極と負極には、いずれも白金触媒をつけた多孔質の電極が用いられ、電極あ側では上部から酸素 O_2 が常に供給されており、反応に使われなかった余分な O_2 と、反応によって生成した水 H_2O が下部から排出されている。一方、電極い側では水素 H_2 が供給される。この燃料電池にはファンが接続されており、電流が流れるとファンが稼働する。後の(1)～(3)に答えよ。ただし、エネルギー変換の効率は 100 % であるものとする。

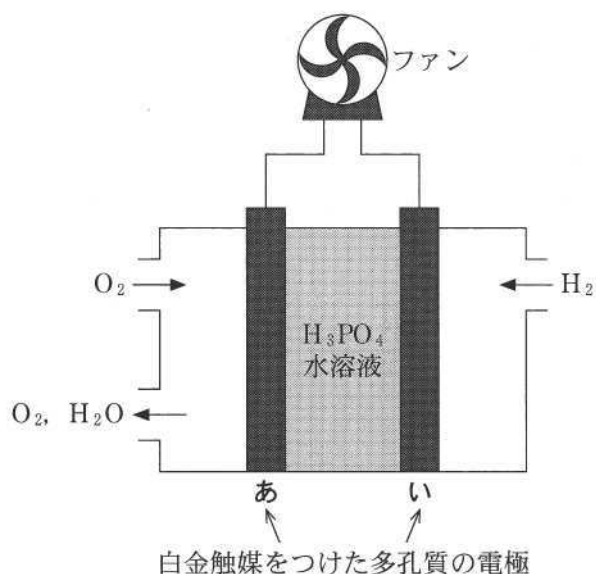


図 1

- (1) この燃料電池の正極となる電極と、正極での反応を e^- を含む反応式で表したときの e^- の係数との組合せとして最も適切なものを、次の①～⑧のうちから 1 つ選べ。ただし、反応式の係数は最も簡単な整数の比とする。

22

	電 極	e^- の係数
①	あ	1
②	あ	2
③	あ	3
④	あ	4
⑤	い	1
⑥	い	2
⑦	い	3
⑧	い	4

(2) 十分な量の H_2 を供給し、図 1 の装置を 20 A で 1 時間稼働させた。生成した H_2O の質量 [g] として最も適切な数値を、次の①～⑨のうちから 1 つ選べ。 23 g

- ① 0.11 ② 0.22 ③ 1.5 ④ 3.4 ⑤ 6.7
⑥ 12 ⑦ 13 ⑧ 24 ⑨ 27

(3) 燃料電池に用いられる H_2 の供給源の 1 つにメタン CH_4 がある。 CH_4 と水蒸気を反応させると H_2 と二酸化炭素 CO_2 が生成する。この反応により、 0°C 、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ で 1.00 L の CH_4 を完全に反応させて H_2 を得た。反応によって得られたすべての H_2 を図 1 に示す燃料電池に供給し、両電極で過不足なく反応させたときに放出されるエネルギー [kJ] として最も近い数値を、次の①～⑥のうちから 1 つ選べ。ただし、1 mol の H_2 が完全燃焼し、液体の H_2O が生成するときに放出されるエネルギーを 286 kJ/mol とする。

24 kJ

- ① 12.8 ② 25.5 ③ 51.1 ④ 76.7
⑤ 102 ⑥ 204

次のページに続く

3 次の文章を読み、後の問い(問1～5)に答えよ。

アミノ酸のうち、同じ炭素原子にアミノ基とカルボキシ基が結合したものを α -アミノ酸といい、一般に、図1のように側鎖Rを用いた構造式で表される。タンパク質に含まれる主要な α -アミノ酸は20種類あり、側鎖Rが異なる。 α -アミノ酸がペプチド結合によって多数連なるとポリペプチドが生じ、このポリペプチドがタンパク質の主成分となる。タンパク質のポリペプチド鎖に含まれる >N-H と >C=O との間の水素結合によって、平行に並んだポリペプチド鎖がひだ状になった(ア)や、らせん状になった(イ)がつくられる。さらに、ポリペプチド鎖に含まれるシステイン(Rが $-\text{CH}_2\text{SH}$)どうしで結合してできる 25 などによって複雑にポリペプチド鎖が折りたたまれることにより、タンパク質はそれぞれ特有の立体構造を形成している。

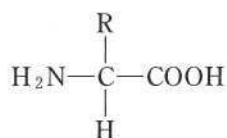


図1

問1 25 に入る語として最も適切なものを、次の①～⑤のうちから1つ選べ。

- ① アミド結合 ② エステル結合 ③ エーテル結合
④ グリコシド結合 ⑤ ジスルフィド結合

問2 (ア), (イ)に入る語の組合せとして最も適切なものを、次の①～⑥のうちから1つ選べ。 26

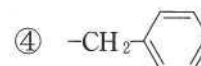
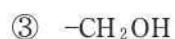
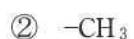
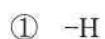
	(ア)	(イ)
①	α -ヘリックス構造	β -シート構造
②	α -ヘリックス構造	二重らせん構造
③	β -シート構造	α -ヘリックス構造
④	β -シート構造	二重らせん構造
⑤	二重らせん構造	α -ヘリックス構造
⑥	二重らせん構造	β -シート構造

問 3 炭素，水素，酸素および窒素のみからなる α -アミノ酸 A がある。 α -アミノ酸 A 0.200 g を分解して， α -アミノ酸 A に含まれる窒素をすべてアンモニア NH_3 に変えると， $1.90 \times 10^{-3} \text{ mol}$ の NH_3 が発生した。また， α -アミノ酸 A を元素分析すると，炭素の質量百分率は 34.3 % であった。次の(1)，(2)に答えよ。

- (1) α -アミノ酸 A に含まれる窒素の質量百分率[%]を求めよ。 27 には十の位の数字を， 28 には一の位の数字を， 29 には小数第 1 位の数字をマークせよ。該当する位がない場合には①をマークせよ。小数第 2 位以下がある場合には四捨五入せよ。

27 28 . 29 %

- (2) α -アミノ酸 A の側鎖 R の構造として最も適切なものを，次の①～⑥のうちから 1 つ 選べ。 30



問 4 アラニン(R が $-\text{CH}_3$)，グルタミン酸(R が $-(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$)，リシン(R が $-(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$) の 3 種類の α -アミノ酸を含む pH 2.5 の酸性水溶液を，図 2 に示す陽イオン交換樹脂をつめたカラムの上から注入し，陽イオン交換樹脂に吸着させた。次に，カラムの上から緩衝液を，酸性側から pH を少しずつ上げながら連続的に注入していくと，陽イオン交換樹脂に吸着していた α -アミノ酸が 1 種類ずつ順番に三角フラスコに溶出された。溶出された α -アミノ酸の順番として最も適切なものを，後の①～⑥のうちから 1 つ選べ。ただし，アラニン，グルタミン酸，リシンの等電点は，それぞれ 6.0，3.2，9.7 とする。

31

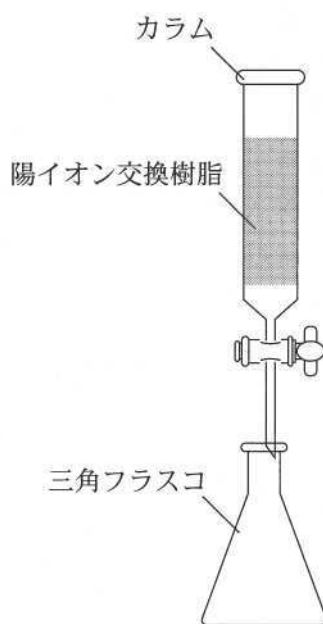


図 2

	1 番目	2 番目	3 番目
①	アラニン	グルタミン酸	リシン
②	アラニン	リシン	グルタミン酸
③	グルタミン酸	アラニン	リシン
④	グルタミン酸	リシン	アラニン
⑤	リシン	アラニン	グルタミン酸
⑥	リシン	グルタミン酸	アラニン

問 5 シス테인(R が $-\text{CH}_2\text{SH}$)、アスパラギン酸(R が $-\text{CH}_2\text{COOH}$)、グリシン(R が $-\text{H}$)およびチロシン(R が $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$)の4種類のアミノ酸それぞれ1つずつから構成されるペプチドQがある。このペプチドQについて、次の実験Ⅰ～Ⅳを行った。後の(1)、(2)に答えよ。ただし、ペプチドQを構成するアミノ酸の側鎖Rには、他の分子が結合していないものとする。また、ペプチドの両末端において、アミノ基がある側をN末端、カルボキシ基がある側をC末端とよぶ(側鎖Rに含まれるアミノ基、カルボキシ基は除く)。

実験Ⅰ ペプチドQを加水分解して、ペプチドQのN末端にあった α -アミノ酸Bのみを精製して取り出し、構造を調べたところ、 α -アミノ酸Bには不斉炭素原子が存在しなかった。

実験Ⅱ ペプチドQを加水分解して、ペプチドQのN末端から2番目の α -アミノ酸Cのみを精製して取り出し、 α -アミノ酸Cの水溶液をつくった。この水溶液に濃硝酸を加えて加熱すると黄色になり、さらにアンモニア水を加えると橙黄色になった。

実験Ⅲ ペプチドQをある条件で加水分解すると、特定の1箇所のペプチド結合のみが加水分解され、分解物Yと分解物Zを生じた。分解物Yと分解物Zのそれぞれの水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えた後、少量の硫酸銅(Ⅱ)水溶液を加えると分解物Yの水溶液のみ色調が変化した。

実験Ⅳ 分解物Yと分解物Zのそれぞれの水溶液に水酸化ナトリウムを加えて加熱した後、酢酸鉛(Ⅱ)水溶液を加えると、分解物Zの水溶液のみ黒色沈殿が生じた。

(1) ペプチドQについて、N末端を左側としてアミノ酸を並べ、ペプチドQのアミノ酸配列(一次構造)を示したとき、次の 32 ~ 35 に入るアミノ酸として最も適切なものを、後の①～④のうちからそれぞれ1つずつ選べ。

アミノ酸配列 (N末端) 32 - 33 - 34 - 35 (C末端)

① シス테인 ② アスパラギン酸 ③ グリシン ④ チロシン

(2) 分解物 Y 1.0 mol とメタノールを反応させて分子内のカルボキシ基をすべてエステル化した。このとき最低限必要なメタノールの物質量[mol]として最も近い数値を、次の①～⑨のうちから1つ選べ。 36 mol

- ① 0.50 ② 1.0 ③ 1.5 ④ 2.0 ⑤ 2.5
⑥ 3.0 ⑦ 3.5 ⑧ 4.0 ⑨ 5.0