

# 化 学

(4 問題 100 点)

## 化学問題 I

以下の問1～問6に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。ただし、問1～問5では、気体は理想気体として取り扱えるものとする。

問1 窒素と水素をモル比 1 : 3 で混合した気体を、圧力が常に一定になるように体積が変わる容器に触媒と共に閉じこめ、圧力が 10 atm, 100 atm の 2 つの条件で、平衡に達したときのアンモニアの体積百分率(%)の温度依存性を測定した。図1の温度依存性を示す曲線(a)～(d)はその2つの測定結果を含む。曲線(a)～(d)の中でどれが 100 atm での結果であるかを、解答欄Aに記入し、その理由を解答欄Bに簡潔に述べよ。ここで、H-H, N-H, N≡Nの結合エネルギーは、それぞれ、432, 386, 928 kJ/molであることを用いてもよい。

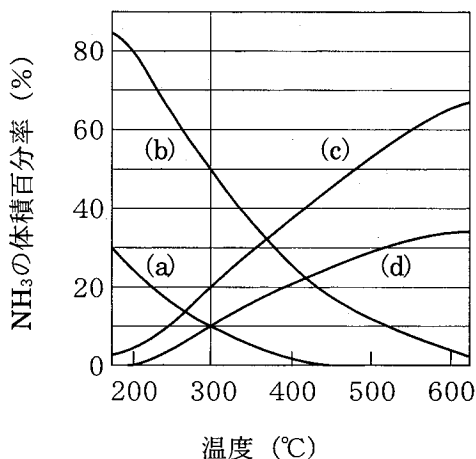


図 1

問 2 圧力が常に一定になるように体積が変わる容器で、窒素 1 mol と水素 3 mol を混合し、100 atm、300°C で触媒を用いて反応させた。この反応が平衡に達したとき生成するアンモニアの物質量は何 mol か、有効数字 2 けたで答えよ。

問 3 問 2 の反応が平衡に達した後に、容器に 0.5 mol の塩化水素ガスを加えたところ、瞬時に白煙が生じ、その後しばらくして平衡に達した。このとき生成しているアンモニアの物質量は何 mol か、有効数字 2 けたで答えよ。ただし、白煙が生じる反応は不可逆反応であるとする。

問 4 問 2、問 3 の一連の反応におけるアンモニアの物質量 (mol) の時間変化の様子を、実線で図示せよ。ただし、反応は時刻  $t = 0$  に始まり、時刻  $t = t_0$  で最初の平衡に達した時に、塩化水素ガスが加えられたとし、時刻  $t = 2t_0$  までを図示するものとする。また、時刻  $t = \frac{1}{2}t_0$  で、 $t = t_0$  での生成量の約 85% のアンモニアが生成したとする。なお、解答の図には、下の図 2 と同じように、縦軸に数値を、横軸に記号を記入せよ。

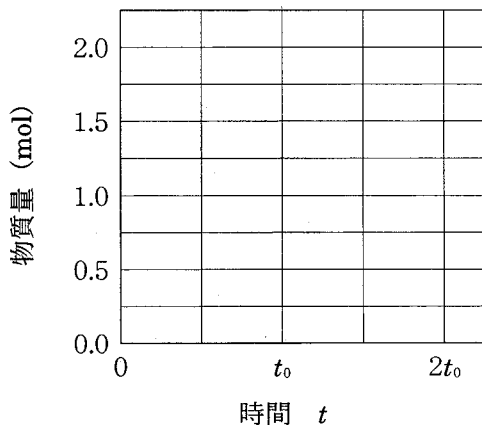


図 2

問5 圧力が常に一定になるように体積が変わる容器に、窒素  $x$  mol と水素 3 mol を触媒と共に入れ、圧力を 100 atm、温度を  $300^{\circ}\text{C}$  に保ったところ、アンモニアが 1 mol 生じた。このとき  $x$  に対して以下の二次方程式が得られる。

係数 A, B を求めよ。

$$x^2 + \boxed{\text{A}} x + \boxed{\text{B}} = 0$$

問6 一般に、常温常圧の水素と窒素とアンモニアの混合気体から、アンモニアを分離する方法を簡潔に述べよ。必要ならば、以下に示した物質を使用してもよい。

水, エタノール, 氷, ドライアイス, 酸素, 発煙硫酸,

塩酸, 水酸化ナトリウム, 鉄粉, 木炭, 石灰石

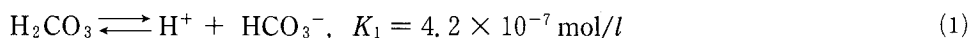
## 化学問題 II

次の文(A), (B)を読んで, 問1～問5に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。必要があれば,  $\log_{10} 2 = 0.301$ ,  $\log_{10} 3 = 0.477$ ,  $\log_{10} 7 = 0.845$  の値を用いよ。また, 水のイオン積は  $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2$  とする。

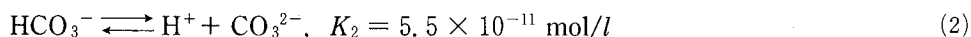
(A) 大気汚染の影響のまったくない場合でも, 雨滴は大気中に含まれる二酸化炭素を吸収して  $\text{H}_2\text{CO}_3$  を生じ, その影響で酸性となる。このため, 酸性雨とは酸性の雨すべてではなく, pHがある値以下の雨をさす。大気汚染の影響のない場合の雨滴の pH は以下のようにして計算できる。

大気中にある二酸化炭素は, 雨滴中に溶け込むと  $\text{H}_2\text{CO}_3$  となり, その一部は  $\text{HCO}_3^-$  や  $\text{CO}_3^{2-}$  に電離する。温度一定の平衡状態では, 雨滴中の  $\text{H}_2\text{CO}_3$  濃度  $C(\text{mol/l})$  と大気中の二酸化炭素分圧  $P(\text{atm})$  との比  $\frac{C}{P}$  は一定となる。比  $\frac{C}{P}$  が  $3.0 \times 10^{-2} (\text{mol}/(\text{l} \cdot \text{atm}))$  で, 1 atm の大気中に二酸化炭素が 0.032% (モル百分率) 含まれる場合, 平衡状態時には雨滴中に ア mol/l の  $\text{H}_2\text{CO}_3$  が存在する。

雨滴中に溶けた  $\text{H}_2\text{CO}_3$  の一部は以下の式に従って,  $\text{H}^+$  イオンと  $\text{HCO}_3^-$  イオンとに電離する。



さらに  $\text{HCO}_3^-$  イオンの一部は, 以下の式に従って  $\text{H}^+$  イオンと  $\text{CO}_3^{2-}$  イオンとに電離する。



このように  $\text{H}_2\text{CO}_3$  は 2 段階で電離し, それぞれの電離定数は  $K_1$ ,  $K_2$  である。平衡状態での  $\text{H}_2\text{CO}_3$  濃度を  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$  (mol/l),  $\text{H}^+$  イオン濃度を  $[\text{H}^+]$  (mol/l),  $\text{HCO}_3^-$  イオン濃度を  $[\text{HCO}_3^-]$  (mol/l),  $\text{CO}_3^{2-}$  イオン濃度を  $[\text{CO}_3^{2-}]$  (mol/l) とす

ると、(1)式で表される平衡反応より、 $[\text{HCO}_3^-]$ は、 $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ 、 $[\text{H}^+]$ 、 $K_1$ を用いて以下の式で表すことができる。

$$[\text{HCO}_3^-] = \boxed{\text{I}} \quad (3)$$

一方、(2)式の平衡反応より、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ は、 $[\text{HCO}_3^-]$ 、 $[\text{H}^+]$ 、 $K_2$ を用いて以下のように表すことができる。

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \boxed{\text{II}} \quad (4)$$

(1)式および(2)式で与えられる電離ならびに水の電離により、陽イオンとして $\text{H}^+$ 、陰イオンとして $\text{OH}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ が生成する。その溶液が全体として電氣的に中性であることを考えると、以下の式が成立する。

$$[\text{H}^+] = \boxed{\text{a}} \times [\text{OH}^-] + \boxed{\text{b}} \times [\text{HCO}_3^-] + \boxed{\text{c}} \times [\text{CO}_3^{2-}] \quad (5)$$

二酸化炭素が溶け込んだ雨滴は、(1)式、(2)式により酸性となる。したがって、(5)式で $[\text{OH}^-]$ は $[\text{H}^+]$ に比べて小さく、無視できる。一方 $[\text{HCO}_3^-]$ と $[\text{CO}_3^{2-}]$ とを比較すると、雨滴が酸性の場合には(4)式より{Ⅲ：① $[\text{HCO}_3^-]$ 、② $[\text{CO}_3^{2-}]$ }の方が小さく、これも無視できる。これらより近似的に、平衡状態での $[\text{H}^+]$ を $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ と電離定数とで表すことができる。この式から $[\text{H}_2\text{CO}_3] = \boxed{\text{ア}}$  mol/l の時の $[\text{H}^+]$ を求めると、 $[\text{H}^+] = \boxed{\text{イ}}$  mol/l となり、pHは $\boxed{\text{ウ}}$ と計算される。

(B) このような過程で酸性となった雨滴に、窒素酸化物や硫黄酸化物が溶け込むと、さらに pH は低下する。これが酸性雨である。窒素酸化物の場合は、最終的に雨滴中に硝酸が生じ、pH が低下する。大気中の二酸化炭素と平衡状態に達した雨滴に、硝酸が溶け込んだ場合を考える。このとき、雨滴中には  $H^+$ 、 $OH^-$ 、 $HCO_3^-$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $NO_3^-$  の各イオンが存在し、以下の式が成立する。

$$[H^+] = \boxed{d} \times [OH^-] + \boxed{e} \times [HCO_3^-] + \boxed{f} \times [CO_3^{2-}] + \boxed{g} \times [NO_3^-] \quad (6)$$

大気中の二酸化炭素と平衡条件下での  $[HCO_3^-]$  および  $[CO_3^{2-}]$  は、(3)式、(4)式などを用いて計算できる。したがって、 $[H_2CO_3] = \boxed{ア}$  mol/l の条件で平衡となる雨滴は、 $NO_3^-$  を  $\boxed{エ}$  mol/l 含むと pH が 5.0 に、 $\boxed{オ}$  mol/l 含むと pH が 4.0 に低下する。これが酸性雨の生成の一過程である。

問1 文中の  $\boxed{ア}$  ~  $\boxed{オ}$  に適切な数値を記入せよ。なお、数値は有効数字 2 けたで答えよ。

問2 文中の  $\boxed{I}$  ,  $\boxed{II}$  に適切な式を記入せよ。

問3 文中の {III} のうち、適切な方を番号で示せ。

問4 (5)式および(6)式中の  $\boxed{a}$  ~  $\boxed{g}$  に適切な数値を記入せよ。

問5 窒素酸化物である一酸化窒素は、大気中での反応により、雨滴中に硝酸を生じさせる。その主要な過程を 2 段階の化学反応式で示せ。

### 化学問題 III

次の文を読んで、問1～問5に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。

分子式  $C_5H_{10}$  の鎖状炭化水素には、5個の構造異性体が存在する。これらをA、B、C、D、Eと名付ける。さらに、Aには2個の立体異性体A1とA2がある。これらの立体異性体は  異性体という。

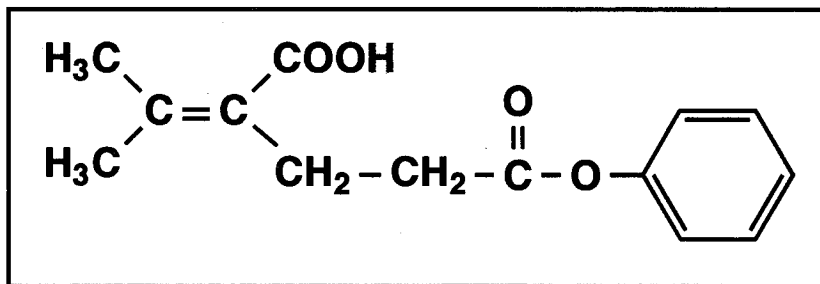
Aに水素を付加させて得られた炭化水素Fは、Bに水素を付加させて得られたものと同一である。

また、Cに水を付加させたところ、2種類の1価アルコールGとHを生成した。GとHをそれぞれ酸化剤である二クロム酸カリウムの希硫酸水溶液に入れて温めると、Gは酸化されなかったが、Hからは中性の化合物Jが得られた。化合物Jに、水酸化ナトリウム水溶液とヨウ素を加えると、特有のにおいをする黄色結晶が生成すること<sup>①</sup>が確認された。この反応は  反応と呼ばれる。

一方、同じ分子式  $C_5H_{10}$  の環状炭化水素には  個の構造異性体が存在する。さらに、その中で1,2-ジメチルシクロプロパンには立体異性体がある。<sup>②</sup>

問1 A1とA2について、記入例1にならって構造式を記入せよ。

記入例1：



問 2 化合物 B, G, J の構造式を, 問 1 の記入例 1 にならって記入せよ。

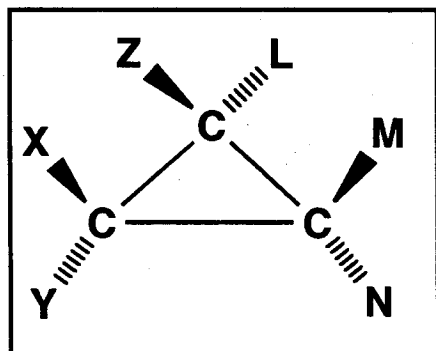
問 3  ~  に適切な語句あるいは数値を記入せよ。

問 4 下線部①の反応は J のような化合物の確認に用いられる。この反応は下記の反応式で表される。 と  に適切な構造式を記入せよ。



問 5 下線部②のすべての立体異性体について, 立体配置が分かるように, 記入例 2 にならって構造式を記入せよ。

記入例 2 :

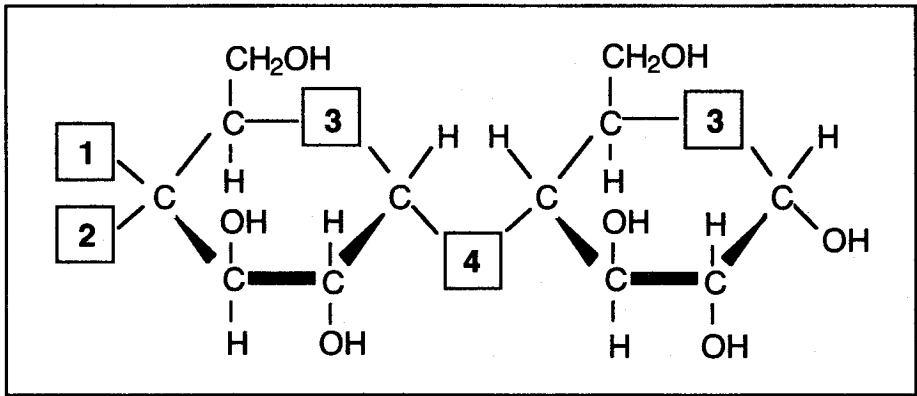


炭素原子を紙面上に置いたとき,  
—— は, 紙面上にある結合を示す。また,  
▲ は, 紙面の表側に出ている結合を,  
||||| は, 紙面の裏側に出ている結合を示す。  
L, M, N, X, Y, Z は原子または原子団である。

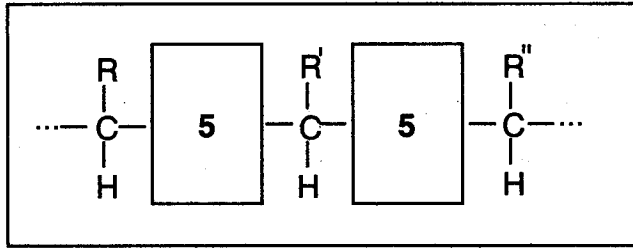
## 化学問題 IV

次の文を読んで、問1～問4に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。

私たちが食物をとるのは、生命を維持し、日常生活に必要なエネルギーを得るためである。食物には主に糖質、タンパク質、油脂が含まれており、それらは三大栄養素と呼ばれる。私たちが摂取する糖質の主成分はデンプンである。デンプンは水溶液中に含まれるアミラーゼによって分解され、マルトースが生じる。マルトースは分子構造で表すと次のようになる。

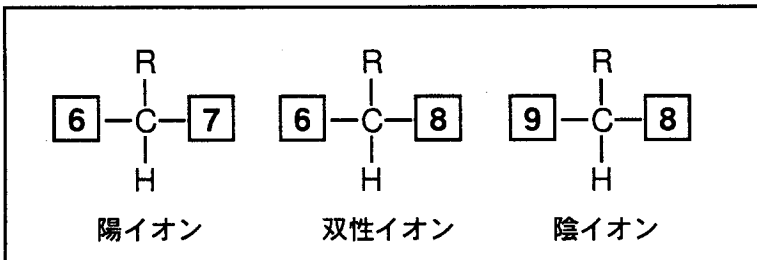


マルトースはさらにすい液などに含まれるマルターゼによって単糖であるグルコースへと分解される。デンプンをうすい塩酸の存在下でグルコースへと分解するには加熱処理することが必要である。しかし、デンプンは生体内において  $37^{\circ}\text{C}$  という穏やかな条件下で分解する。それは、上記のアミラーゼやマルターゼなどの酵素と呼ばれる物質が触媒として反応を促進するからである。酵素はタンパク質を主体とした物質であり、おもに 20 種類の  $\alpha$ -アミノ酸がペプチド結合によってつながった鎖状高分子化合物であり、一般に次のような化学式で表される。



タンパク質がその機能を発現するためには、特定のアミノ酸配列をもっているだけでは不十分であり、特定の立体的な構造をもっていることが必要である。ペプチド結合に含まれる **A** 原子と **B** 原子間の水素結合、システインの側鎖の-SH基どうしの **C** 結合、グルタミン酸とリシンの側鎖官能基間の **D** 結合などが高次構造を形成する要因となっている。たとえば、ペプチド結合が3.6個のアミノ酸単位について1回らせん状に巻いた $\alpha$ -ヘリックス構造はペプチド結合間に形成される水素結合によって安定に保たれる。

タンパク質の構成単位である $\alpha$ -アミノ酸は水に溶解しやすく、一般の有機化合物に比べて融点が高い。それは $\alpha$ -アミノ酸が極性をもった双性イオンの構造をとっているためである。水溶液中の $\alpha$ -アミノ酸のイオン構造とその存在比はその溶液のpHに依存する。 $\alpha$ -アミノ酸は下図のように、中性の水溶液中では双性イオンを主要な構成成分として存在し、**E** 性水溶液中では陽イオン構造、**F** 性水溶液中では陰イオン構造の存在比が高くなる。これらのイオンの平衡混合物の正負の電荷が全体として等しくなるときのpHを **G** という。



(ただしRは電離しないものとする)

問 1  ~  に適切な語句を入れよ。

問 2 いまデンプンが  $2.0 \times 10^3$  個のグルコースからなるとすると、その分子量はいくらになるか、有効数字 2 けたで答えよ。ただし、原子量は  $H = 1.0$ ,  $C = 12$ ,  $O = 16$  とする。

問 3  ~  に入るべき原子または原子団を解答欄に記せ。

問 4  ~  に入るべき原子団またはイオンを解答欄に記入せよ。