

化 学

解答はすべて各問題の指示にしたがって解答用紙の該当欄に記入せよ。必要があれば次の数値を用いよ。

原子量：H = 1.0, C = 12, N = 14, O = 16, Na = 23, S = 32

気体定数：8.3 Pa·m³/(mol·K)

0℃の絶対温度：273 K

1 molの理想気体の体積：22.4 l (0℃, 1.01 × 10⁵ Pa [= 1 atm])

1 次の I, II に答えよ。

I 次の文章を読み、問 1～問 3 に答えよ。

物質は原子から構成されており、原子はさらに、陽子、中性子および電子から構成されている。電荷をもつ陽子と電荷をもたない中性子は (a) を構成する。陽子の質量と中性子の質量はほぼ等しく、電子の質量の約 1840 倍であり、原子の質量のほとんどはこの (a) に集中している。電子は、原子の中でいくつかの電子殻にわかれて存在している。最も外側の電子殻を最外殻といい、最外殻にある電子を価電子という。価電子の数が (b) である Ne や Ar は希ガスとよばれる。

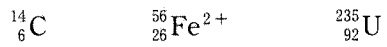
陽子の数が同じで中性子の数が異なる原子どうしを互いに (c) という。 (c) のなかには不安定で (d) を出し、別の元素に変化していくものがある。それらを (e) という。 (d) を出す性質を (f) とよぶ。 (e) の固有のこわれる速さを利用して、遺跡などの (g) を決定できる。

問 1 ~ にあてはまる適切な数または語句を入れよ。

問 2 次の原子やイオンの電子配置について、各電子殻の電子の数を記せ。



問 3 次の原子やイオンについて中性子と電子の数を記せ。



Ⅱ 次の文章を読み、問1～問5に答えよ。

化学的酸素要求量(COD)は水質を評価する指標のひとつで、河川などの水1 lに含まれる有機物を酸化するときに要した酸化剤の物質量を、 O_2 の物質量に換算し、 O_2 の質量で表したものであり、単位をmg/lで表す。実験としては、まず河川水に含まれる有機物を、酸化剤を過剰に加えて酸化する。次に、初めに加えた酸化剤と過不足なく反応する量の還元剤を加える。さらに、酸化剤で余分の還元剤を滴定することにより、有機物を酸化するときに要した酸化剤の量を求める。そこで、CODを求めるために実験1～実験3を行った。

(実験1)

検査する河川水20 mlを を用いて正確に三角フラスコにはかり取り、純粋な水を加え約100 mlとした。6 mol/lの硫酸10 mlと1 mol/lの硝酸⁽¹⁾銀水溶液5 mlを加えた。5.00 × 10⁻³ mol/lの過マンガン酸カリウム水溶液10 mlを を用いて正確にはかり取り加えた。溶液の入った三角フラスコを沸騰した水浴上で30分間加熱した。さらに、1.25 × 10⁻² mol/lのシュウ酸ナトリウム水溶液10 mlを を用いて正確にはかり取り、三角フラスコに加えた。

(実験2)

三角フラスコ中の溶液の温度を60～80℃に保ち、 を用いて、5.00 × 10⁻³ mol/lの過マンガン酸カリウム水溶液で滴定した。赤紫色が消えなくなった時点を終点とした。このとき要した過マンガン酸カリウム水溶液の体積は6.0 mlであった。⁽³⁾

(実験3)

河川水のかわりに純粋な水を用いて、実験1と実験2の操作を行った。このとき要した過マンガン酸カリウム水溶液の体積は1.2 mlであった。⁽⁴⁾

問 1 , で使う最も適切な実験器具を(ア)~(カ)から選び記号で答えよ。

- (ア) ビュレット (イ) こまごめピペット (ウ) 試験管
(エ) コニカルビーカー (オ) ホールピペット (カ) メスフラスコ

問 2 下線部(2)では、水溶液中で過マンガン酸カリウムとシュウ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) の反応が起こっている。(A)~(C)に答えよ。

- (A) 酸化剤の反応を、電子を含むイオン反応式で示せ。
(B) 還元剤の反応を、電子を含むイオン反応式で示せ。
(C) 全体で起こった反応を化学反応式で示せ。

問 3 下線部(1)で、硝酸銀水溶液を加えるのは河川水中に含まれる塩化物イオンの影響をなくすためである。硝酸銀水溶液を加えずに実験操作を行うと、塩化物イオンも酸化剤と反応する。この反応をイオン反応式で示せ。

問 4 下線部(3)で要した体積 6.0 ml から下線部(4)で要した体積 1.2 ml を差し引くと、河川水に含まれる有機物を酸化するのに要した酸化剤の体積が求められる。河川水 1 l に含まれる有機物を酸化するのに要した過マンガン酸カリウムの物質量を有効数字 2 桁で答えよ。

問 5 受け取る電子の数から、過マンガン酸カリウムの 4 mol が、 O_2 の 5 mol に換算される。河川水の COD (mg/l) を有効数字 2 桁で求めよ。

2 次のⅠ、Ⅱに答えよ。

Ⅰ 次の文章を読み、問1～問3に答えよ。

生態系を含む自然界において、主要な構成物質である水は、その性質によって大きな役割を果たしている。同程度の分子量をもつ他の分子に比べて、水が非常に高い融点と沸点をもつという性質は、安定な生態系の維持にとって重要である。この性質は水分子の間に存在する (ア) から理解される。水分子中の酸素原子と水素原子は、各結合あたり1個の対電子を出し合って (a) をつくる。酸素原子と水素原子の (b) には大きな差があり、より多くの負の電荷が (c) にかたより、水分子は (d) をもつ。その結果、水分子は近くの水分子との間に弱い結合をつくる。この結合は (a) より弱い、炭化水素分子の間に働く分子間力である (e) よりはるかに強い。氷では、水分子の2個の水素原子は他の水分子の酸素原子と (ア) をつくることから、水1分子が4個の水分子と弱く結合して正四面体構造を形成し結晶となる。固体としては軽く、軟らかいという特徴もこの構造に由来する。温度が上がると (ア) の一部が切れ、結晶構造がこわれて氷は融解し、密度は (f) する。さらに温度が上がると、残った (ア) も熱運動で切断され、水は蒸発する。

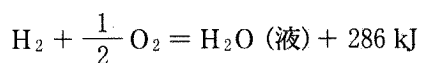
問1 文中の (ア) にあてはまる化学結合の名称を記せ。

問2 文中の (a) ～ (f) に適切な語句を入れよ。

問3 第2周期の元素からできる水素化合物で、(ア) をつくる水以外の化合物を一つあげ、その化合物の名称と電子式を記せ。

II 次の文章を読み、問1～問4に答えよ。

メタンとプロパンは燃料として広く用いられている。メタンとプロパンを完全燃焼させると、1 mol あたりそれぞれ 891 kJ と 2220 kJ の熱を発生し、二酸化炭素(気体)と水(液体)を生成する。また、二酸化炭素と水の生成反応は次の熱化学方程式で表される。

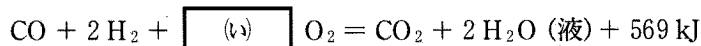
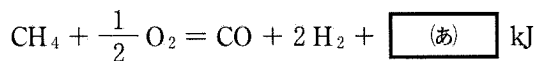


問 1 プロパンの完全燃焼の熱化学方程式を記せ。

問 2 二酸化炭素が 1 mol 生成するようにメタンまたはプロパンを完全燃焼させたとき、発生する熱はどちらが大きいのか記せ。また、その差は何 kJ になるかを求めよ。

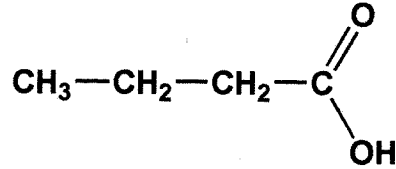
問 3 プロパンの生成熱は何 kJ になるかを求めよ。

問 4 メタンの完全燃焼の燃焼熱とヘスの法則から、次の熱化学方程式を完成させることができる。 と にあてはまる適切な数値を答えよ。



3 次のⅠ、Ⅱに答えよ。なお、構造式については記入例にならって示せ。

(記入例)



Ⅰ 次の文章を読み、問1～問4に答えよ。

炭素、水素、酸素から構成された有機化合物の組成式を決めるには、図1に示すような元素分析の装置を用いる。まず、質量を精密に測定した試料を図1のように設置して、乾燥酸素を流入しながら燃焼させる。生じた (a) と (b) をそれぞれ (c) と (d) に吸収させ、(c) と (d) の増加した質量から (a) と (b) の質量をそれぞれ求める。これらの質量から、試料中の水素と炭素の質量を計算する。さらに、試料と水素、炭素との質量の差から酸素の質量を計算する。

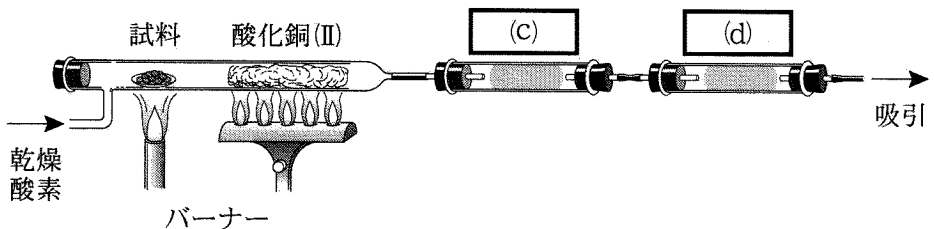


図1

問 1 ～ にあてはまる物質名を答えよ。

問 2 炭素、水素、酸素から構成される分子量 44 の有機化合物 4.40 mg を燃焼させて、 を 3.60 mg と を 8.80 mg 得た。この化合物の分子式を答えよ。

問 3 分子式 C_3H_8O で表される化合物の異性体の構造式をすべて記せ。

問 4 有機化合物中に含まれる窒素、硫黄、塩素の検出法に関する次の説明文(ア)～(ウ)について、正しい場合は○で、誤っている場合は×で答えよ。


(ア) 窒素は、試料を加熱分解してアンモニアを発生させ、そこに濃塩酸をつけたガラス棒を近づけて、白煙が生じることにより検出できる。

(イ) 硫黄は、試料に過酸化水素水を加えて、褐色溶液になることで検出できる。

(ウ) 塩素は、焼いた銅線の先に試料をつけて燃焼させ、炎色反応によって青緑色の炎を生じることから検出できる。

II 次の文章を読み、問1～問4に答えよ。

表1に示したアミノ酸の中のいくつかのアミノ酸によってできているペプチドAがある。図2に、ペプチドの一般的な構造を示す。

表1 アミノ酸の名称とその部分構造		
アミノ酸	略語	図2のペプチドのR ¹ ～R ⁿ に相当する部分
アルギニン	Arg	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-C(=NH) NH ₂
イソロイシン	Ile	CH ₃ -CH-CH ₂ -CH ₃
グリシン	Gly	-H
グルタミン酸	Glu	-CH ₂ -CH ₂ -COOH
システイン	Cys	-CH ₂ -SH
チロシン	Tyr	-CH ₂ -  -OH
リシン	Lys	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH ₂
ロイシン	Leu	CH ₃ -CH ₂ -CH-CH ₃

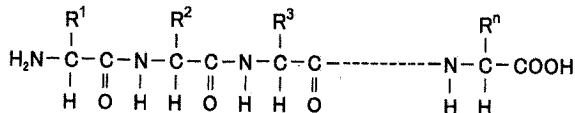


図2 ペプチドの一般的な構造

ペプチドAのアミノ酸配列順序を決定するために、以下の実験を行った。

- (1) 酵素Xは図3においてRが塩基性の官能基をもつとき、矢印で示した位置でペプチド結合を加水分解する。ペプチドAを酵素Xによって切断すると、ペプチドBとペプチドCが生成した。
- (2) 酵素Yは図3においてRが酸性の官能基をもつとき、矢印で示した位置でペプチド結合を加水分解する。ペプチドAを酵素Yによって切断すると、ペプチドDとペプチドEが生成した。

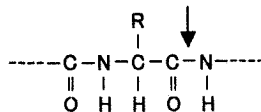


図3

さらに、生成したペプチド B~E に対して様々な実験を行い、以下の結果を得た。

- (3) ペプチド B, ペプチド C, ペプチド D, ペプチド E に含まれる窒素原子の数は、それぞれ 5 個, 2 個, 3 個, 4 個であった。
- (4) 水酸化ナトリウム水溶液と硫酸銅(II)水溶液を加えると、ペプチド C を除く 3 種類のペプチドの水溶液が赤紫色になった。
- (5) 濃硝酸を加えて加熱すると、ペプチド B とペプチド D の水溶液が黄色になり、冷却後アンモニア水を加えると、橙黄色になった。
- (6) 水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱し、酢酸を加えて中和後、酢酸鉛(II)水溶液を加えると、ペプチド C とペプチド E の水溶液が黒色沈殿を生じた。
- (7) 塩酸を加えて加熱し、構成するアミノ酸に完全に加水分解したところ、ペプチド B とペプチド D には不斉炭素原子をもたないアミノ酸が、ペプチド C とペプチド E には不斉炭素原子を 2 個もつアミノ酸が存在した。また、不斉炭素原子をもたないアミノ酸はアミノ基をもつ末端(図 2 の R¹ を含むアミノ酸に相当)に存在し、不斉炭素原子を 2 個もつアミノ酸はカルボキシル基をもつ末端(図 2 の Rⁿ を含むアミノ酸に相当)に存在した。

問 1 (4)の反応の名称を答えよ。

問 2 (5)の反応に陽性を示すアミノ酸を表 1 の略語を用いて答えよ。

問 3 (6)の反応で黒色沈殿を生じさせるアミノ酸を表 1 の略語を用いて答えよ。

問 4 ペプチド A のアミノ酸配列順序を、アミノ基をもつ末端から順番に、例にならって左から略語を用いて記せ。

(例) Glu—Ile—Arg—Cys