

# II

# 化 学

---

- (1) 問題は、次のページから書かれていて、I，II，III，IV，Vの5題ある。5題すべてに解答せよ。
- (2) 解答は、答案紙の所定の欄の中に入れてよ。文字や記号はまぎらわしくないようにはっきり記せ。

# 化学 問題 I

次の文章を読んで、設問(1)~(3)に答えよ。

銅片を濃硫酸に入れて加熱すると、気体 (A) を発生して、(ア) 色の水溶液①が生じる。この水溶液中で銅(II)イオン  $\text{Cu}^{2+}$  は、水分子と配位結合して生じた (イ) イオンとして存在している。この (イ) イオンはテトラアクア銅(II)イオン (B) とよばれ、その形は (ウ) 形である。この溶液にアンモニア水を過剰に加えると (B) は (C) になることが知られている。

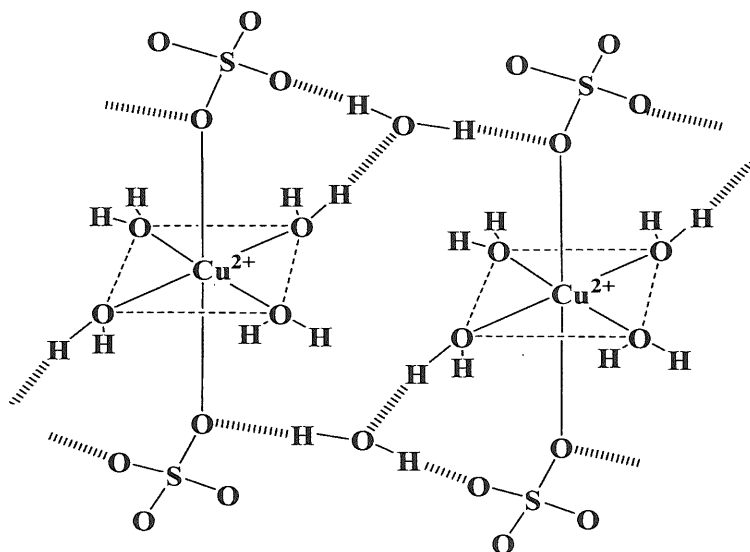
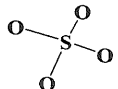


図1 硫酸銅(II)水和物②の結晶構造の模式図

(..... は問題文中の (エ) 結合を表し、 は  $\text{SO}_4^{2-}$  を表す。)

さて、上の水溶液①を濃縮して析出した結晶の構造を調べたところ、図1のように、 $\text{Cu}^{2+}$  を中心とする (B) がつくる平面の上下やや遠い位置に、2つの硫酸イオン  $\text{SO}_4^{2-}$  の酸素原子がそれぞれ1個ずつ配位した八面体が繰り返して規則正しく整列していることがわかった。また、この結晶中には、 $\text{Cu}^{2+}$  に配位結合している

水分子のほかに、 $\text{SO}_4^{2-}$  と  結合している水分子が存在していた。こうして、この結晶は、 $\text{CuSO}_4$  の 1 組あたり  個の水分子を結晶水として含む硫酸銅(Ⅱ)水和物②であることがわかった。この②を  $250^\circ\text{C}$  で加熱すると  色の硫酸銅(Ⅱ)無水塩が得られた。硫酸銅(Ⅱ)無水塩は、水  $100\text{ g}$  に対して、 $20^\circ\text{C}$  では  $20\text{ g}$ 、 $60^\circ\text{C}$  では  $40\text{ g}$  まで溶解した。

設問(1)：(ア)～(カ)に該当する語句を下の中から選んで答えよ。

三角，錯，6，白，共有，4，正方，青，水素，イオン，5，黒

設問(2)：(A)～(C)に該当する化学式を記せ。

設問(3)： $60^\circ\text{C}$  の水に硫酸銅(Ⅱ)水和物②を溶かした飽和溶液  $140\text{ g}$  を  $20^\circ\text{C}$  まで冷却したところ、②が析出した。このとき析出した②の質量を有効数字 2 桁で求めよ。解答を導く過程も示せ。ただし、式量は  $\text{CuSO}_4 = 160$ 、 $\text{H}_2\text{O} = 18$  とする。

## 化学 問題Ⅱ

問 1 次の文章を読んで、設問(1)～(3)に答えよ。

図1は、 $(A) \rightarrow (B)$  で示される反応の経路とエネルギーの関係を示したものである。一般に、反応はエネルギーの高い  $(C)$  を経由して進む。 $(A)$  の分子を  $(C)$  にするのに必要な最小のエネルギーは  $E_1$  である。 $E_2$  は  $(A) \rightarrow (B)$  の反応が起こったときに出入りするエネルギーである。

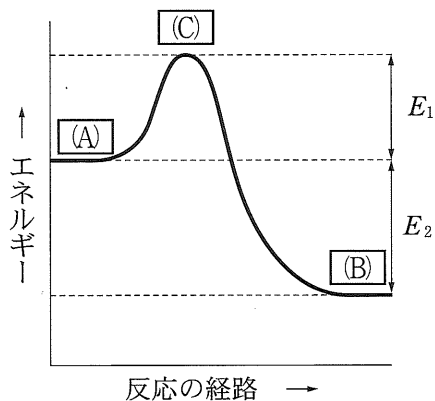


図 1

設問(1)：(A)～(C)に該当する語句を記せ。

設問(2)：図1の(A)が過酸化水素で、(B)が水と酸素である化学反応を考える。この化学反応において、過酸化水素の減少速度を  $v_1$ 、水の増加速度を  $v_2$ 、酸素の増加速度を  $v_3$  とすると、 $v_1$ 、 $v_2$  および  $v_3$  の間に成り立つ関係式を記せ。

設問(3)：図1の(A)が二酸化硫黄(気体)と酸素(気体)で、(B)が三酸化硫黄(気体)である化学反応が平衡に達している。温度を一定とし、この状態から圧力を変えて反応が新たな平衡に達したとき、もとの状態と比べて変化しているものは何か。a)～f)の中から該当するものをすべて選べ。

- |             |             |
|-------------|-------------|
| a) $E_2$    | b) 平衡定数     |
| c) 三酸化硫黄の分圧 | d) 正反応の反応速度 |
| e) 逆反応の反応速度 | f) 化学反応式    |

問 2 オゾンに関する文章を読んで、設問(1)~(3)に答えよ。

オゾン  $O_3$  はやや折れ曲がった三原子分子(図 2)で、オゾン層を形成して太陽からの有害な紫外線を吸収している。フロンガスの分解で生じる塩素原子 Cl は、以下のような反応を次々と引き起こして、オゾン層を破壊するとされている。

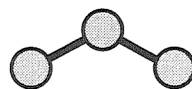
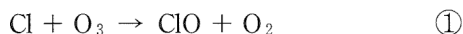


図 2

実際、式①×2 + 式②×2 + 式③として全体の化学反応を見ると、



となり、Cl が消費されることなく  $O_3$  が  $O_2$  に変換され、 $O_3$  が減少することがわかる。

設問(1) :  $O_2$  の結合エネルギーは  $494 \text{ kJ/mol}$  である。また、反応④では、 $O_3$  1 mol について  $95.0 \text{ kJ}$  の発熱がある。 $O_3$  の 2 本の  $O-O$  結合は等価であると考え、その結合エネルギーを有効数字 3 桁で答えよ。導出過程も示せ。

設問(2) : 図 3 に示すように、オゾン層は地球の中心より半径  $L$  の距離から厚さ  $W = 20 \text{ km}$  で存在している。オゾン層における  $O_3$  の分圧は  $1.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 、温度は  $230 \text{ K}$  である。もし、オゾン層に存在するすべての  $O_3$  を地表付近に集め、標準状態 ( $273 \text{ K}, 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) にしたとき、その厚さは何 m となるか、有効数字 2 桁で答えよ。導出過程も示せ。

なお、オゾン層の体積は

$$V = [\text{半径 } L \text{ の球の表面積}] \times W$$

と考えてよく、その温度は一定とせよ。また、

$L = L_0$  (地球の半径) と近似せよ。

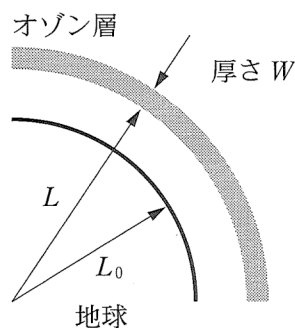


図 3

設問(3)：フロンガスの濃度が増加してオゾン層でClの濃度が増加すると、反応④の反応速度が増大する。その理由として最もふさわしいものをa)～e)より選べ。

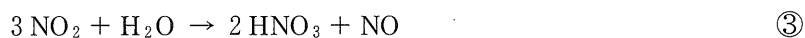
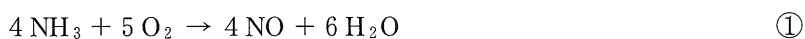
- a) 反応①の反応速度が増大するため
- b) 反応①の活性化エネルギーが減少するため
- c) 反応①の速度定数が増大するため
- d) 反応④の進行に伴って気温が上昇するため
- e) 反応④の進行に伴って大気圧が減少するため

草 稿 用 紙  
(切りはなしてはならない)

## 化学 問題Ⅲ

問 1 次の文章を読んで、設問(1)～(4)に答えよ。

硝酸は、工業的にはオストワルト法により、アンモニアから作られる。この方法では、アンモニアを空気と混合し、白金を触媒として高温で反応させ、一酸化窒素を作る。これを空气中で酸化して二酸化窒素とした後、水と反応させて硝酸とする。



NO, NO<sub>2</sub>は、それぞれ、銀や銅などの金属と希硝酸、濃硝酸との反応によっても作ることができる。ただし、アルミニウムや鉄は、銀や銅よりもイオン化傾向が大きいにもかかわらず、濃硝酸との反応によるNO<sub>2</sub>の生成には利用できない。

設問(1)：NH<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>中の窒素の酸化数をそれぞれ示せ。

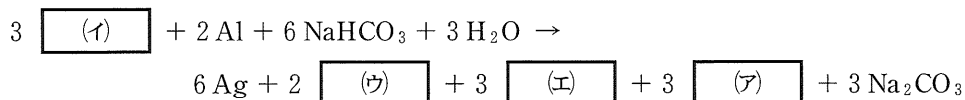
設問(2)：反応③では、1種類の窒素化合物から2種類の窒素化合物が生成している。この反応で、酸化剤として働いている物質、還元剤として働いている物質はそれぞれ何か、化学式で示せ。

設問(3)：銀と希硝酸との化学反応式および銀と濃硝酸との化学反応式を示せ。

設問(4)：下線部の原因となる金属表面の状態を何というか答えよ。

問 2 次の文章を読んで、設問(1)～(3)に答えよ。

Aさんは、自宅のお風呂でシルバーの指輪を着けたまま犬を洗ったとき、お湯がかかっても指輪が大丈夫だったので、温泉に行った時も指輪をしたまま入浴したところ、指輪が黒くなってしまった。指輪表面のAgが、温泉に含まれる (ア) などの硫黄化合物と反応して、化合物 (イ) を生成したようだ。この指輪を適当な大きさのアルミニウム箔にのせて耐熱ガラスのボウルに入れ、上から重曹  $\text{NaHCO}_3$  の粉末を振りかけ、お湯をかけて放置したところ、気体が発生して、すみやかに金属光沢が回復した。また、固体の重曹はすべて反応して残らなかった。このとき、以下の反応が進行したと考えることができる。



この反応では、アルミニウムは (オ) を放出して酸化され、(イ) の中の銀は (オ) を受け取って還元される。

設問(1)：(ア)～(エ)に化学式を、(オ)に語句をそれぞれ記入せよ。なお、(ア)と(エ)は標準状態で気体である。

設問(2)：反応後のボウルの中の液体は、酸性、中性、塩基性のいずれを示すか答え、その根拠となる反応式を記せ。

設問(3)：アルミニウム箔とガラスボウルは使用せず、重曹とお湯を使い、類似した反応によって、すみやかに指輪の光沢を取り戻すことが可能なのは以下のa)～f)のどの方法か。記号で選び、理由を60字以内で答えよ。

- a) 底の内側にすす(炭素)がついた土鍋<sup>どなべ</sup>で煮る。
- b) 金杯(スズの本体に金めっき)に入れてゆする。
- c) スチールの空き缶(内側の底に深い傷あり)に入れて静置する。
- d) 漆塗りのおわん(銀箔<sup>まきえ</sup>の蒔絵あり)に入れて冷蔵庫で冷やす。
- e) ステンレス製のボウル(傷あり)に入れてラップをかけ静置する。
- f) 磁器(酸化鉄により彩色)の井<sup>どんぶり</sup>に入れて竹の箸<sup>はし</sup>でかきまぜる。

## 化学 問題Ⅳ

次の文章を読んで、設問(1)～(6)に答えよ。

あずき粒大の炭化カルシウム  $\text{CaC}_2$  をアルミニウム箔でしっかり包み、これに微細な穴をあけてピンセットで水中に沈めると、無色の気体 **A** が発生する。**A** は、(ア) を1つ含む最も小さい炭化水素であり、赤褐色の臭素水を無色にする。また、硫酸水銀(Ⅱ)を触媒として水を付加させると、刺激臭のある無色の液体 **B** (沸点  $20^\circ\text{C}$ ) が得られる。**B** は酸化されて **C** になりやすい。**B** のこの性質は、フェーリング液の還元や (イ) によって調べることができる。

1分子の **A** に対して、白金あるいはニッケル触媒の存在下で1分子の水素を付加させると、**D** が生成する。**D** は無色の気体で、やはり臭素水を脱色する。リン酸を触媒として **D** に水を付加させて得られるエタノールを酸化しても、化合物 **B** および **C** を合成できる。**C** が **A** と反応すると、高分子化合物の原料となる **E** が生成する。

設問(1)： **A**～**E** に該当する化合物の名称を記せ。

設問(2)： (ア)、(イ)に該当する語句を記せ。

設問(3)： 下線部①の現象は、以下の反応式に示すように、**A** への臭素分子の段階的付加により起こる。最初の付加反応の生成物には2種類の (ウ) 異性体が考えられるが、トランス体のみが得られる。このことに留意して、(ウ)に該当する語句および化合物 **F**、**G** の構造式を記せ。



設問(4)： 下線部②の反応では、最初に不安定な化合物 **H** が生成し、それがより安定な異性体である **B** へと変化する。この不安定な化合物 **H** の名称と構造式を記せ。


設問(5)：エタノールに濃硫酸を加え，130～140℃に加熱すると化合物Iが，160～170℃に加熱するとDがそれぞれ生成する。Iの名称と構造式を記せ。

設問(6)：十酸化四リン $P_4O_{10}$ を用いて，Cを脱水して得られる化合物Jの名称と構造式を記せ。

## 化学 問題 V

次の文章を読んで、設問(1)～(4)に答えよ。

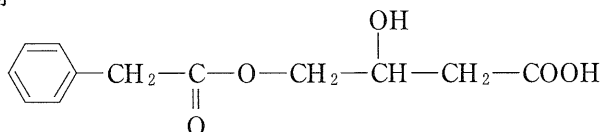
$\alpha$ -アミノ酸の性質は側鎖(置換基)に依存する。下表にいくつかの側鎖の例を挙げた。アミノ酸は重合して様々な性質をもつペプチドとなるが、長鎖のペプチド(ポリペプチド)であるタンパク質はそれぞれ特有の立体構造をもち、その構造が各タンパク質の機能と密接に関連する。タンパク質の二次構造とは、多くのタンパク質に見られる (ア) や (イ) などの構造をいう。このような二次構造を有するポリペプチドはさらに折りたたまれて、複雑な立体構造、すなわち三次構造をとる。タンパク質は生体の構造形成や物質の運搬に携わるほか、酵素として生体内でおこる様々な化学反応の触媒となる。アミラーゼはデンプンの (ウ) 結合を加水分解できるが、デンプンと同じくグルコースが脱水縮合した高分子である (エ) の (オ) 結合は分解できない。このような酵素の性質を (カ) という。

アミノ酸	側鎖(置換基)
アスパラギン酸	$-\text{CH}_2\text{COOH}$
システイン	$-\text{CH}_2\text{SH}$
セリン	$-\text{CH}_2\text{OH}$
グリシン	$-\text{H}$
フェニルアラニン	$-\text{CH}_2-$ 

設問(1)：(ア)～(カ)に該当する語句を記せ。

設問(2)：カルボキシ基(カルボキシル基)がメチルエステル化されたフェニルアラニンがアスパラギン酸とアミド結合した化合物の構造を、例にならってすべて記せ。また不斉炭素原子に\*を付けよ。なお、これらの化合物の1つが人工甘味料のアスパルテームである。

例



設問(3)：あるタンパク質 0.015 g を溶かした水溶液 0.010 l がある。この水溶液の浸透圧は 27 °C で  $1.2 \times 10^2$  Pa であった。このタンパク質が同数のセリンとグリシンからできていると仮定すると、それぞれが何分子重合したものと考えられるか、有効数字 2 桁で答えよ。なお、解答を導いた過程も記せ。

気体定数は  $8.3 \times 10^3$  [Pa·l/(mol·K)] とし、原子量は H = 1.0, C = 12, N = 14, O = 16 とする。

設問(4)：毛髪や羊毛などの成分であるケラチンはシステインを多く含み、他のタンパク質と比べて強固である。その理由を記せ。

草 稿 用 紙  
(切りはなしてはならない)