琉球大学

2023 年度　前期日程　化学

（2 科目　100 分）

必要があれば，原子量は次の値を用いなさい。

H = 1.00，C = 12.0，N = 14.0，O = 16.0，S = 32.0，Fe = 56.0

1 次の反応①〜④について，以下の各問に答えなさい。(17 点)

$$N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3 \qquad ①$$

$$N_2 + O_2 \longrightarrow 2NO \qquad ②$$

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O \qquad ③$$

$$2NH_3 + \frac{5}{2}O_2 \longrightarrow 2NO + 3H_2O \qquad ④$$

これらすべての反応物と生成物は理想気体とする。反応①，②，③の反応熱（kJ）をそれぞれ Q_1，Q_2，Q_3 とする。また反応①，②，③，④が同じ温度で平衡状態に達したときの濃度平衡定数をそれぞれ K_1，K_2，K_3，K_4 とする。

問 1　窒素 0.20 mol と水素 0.60 mol と触媒を体積 1.0 L の密閉容器に入れ，反応①を開始させた。反応開始直後，10 秒間の窒素の平均の反応速度は，0.010 mol/(L·s) であった。その 10 秒間に減少した水素の物質量（mol）を答えなさい。ただし，有効数字は 2 桁とし，3 桁目を四捨五入して答えなさい。

問 2　反応①が平衡状態に達したとき，濃度平衡定数 K_1 を，K_2，K_3，K_4 を使って答えなさい。

問 3　圧平衡定数は，濃度平衡定数で使われる濃度の代わりに，気体の分圧を使って計算された平衡定数である。反応④が平衡状態に達したとき，圧平衡定数を，濃度平衡定数 K_4，平衡状態の温度 T，および気体定数 R を使って表しなさい。

問 4　体積 1.0 L の密閉容器に窒素 1.0 mol と酸素 1.0 mol を入れ，反応②が進行して平衡状態に達したときの一酸化窒素の濃度（mol/L）を答えなさい。ただし，濃度平衡定数 K_2 は，4.0×10^{-4} とする。また，有効数字は 2 桁とし，3 桁目を四捨五入して答えなさい。

問 5　O=O 結合の結合エネルギーを 498 kJ/mol，H−H 結合の結合エネルギーを 436 kJ/mol，O−H

結合の結合エネルギーを 463.5 kJ/mol とするとき，反応③で水 1 mol を生成するときの反応熱（kJ）を答えなさい。ただし，有効数字は 3 桁とし，4 桁目を四捨五入して答えなさい。

問 6　アンモニアの燃焼熱（kJ/mol）を Q_1，Q_2，Q_3 を使って表しなさい。

問 7　密閉容器内で反応④が平衡状態に達したのち，以下 (ア)〜(エ) の操作をそれぞれ行った場合，平衡状態はどの方向に移動するか，右または左でそれぞれ答えなさい。ただし，反応④は発熱反応である。

(ア) 密閉容器内に一酸化窒素を加える。

(イ) 密閉容器内のアンモニアを取り除く。

(ウ) 密閉容器内の圧力を上げる。

(エ) 密閉容器内の温度を上げる。

2 次の文章を読んで，以下の各問に答えなさい。(16 点)

中和滴定により酢酸水溶液中に含まれる電離前の酢酸の濃度を決定し，さらに水溶液の pH を測定することで，酢酸の電離度 α と電離定数 K_a を求める一連の実験を行った。

シュウ酸二水和物 0.63 g をビーカーに取り，純水を約 50 mL 加えて溶かし，100 mL のメスフラスコへ移した。用いたビーカーを少量の純水で何度か洗い，この液もメスフラスコ内に移した。メスフラスコの標線まで純水を加え，栓をしてよく振り混ぜ，(a) シュウ酸水溶液を作成した。この溶液 10 mL をホールピペットを用いてコニカルビーカーに入れた。(b) これに指示薬を 1，2 滴加え，ビュレットに入った水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ，x mL で過不足なく反応した。

次に，この濃度を決定した (c) 水酸化ナトリウム水溶液を使って，濃度未知の酢酸水溶液 10 mL を滴定したところ，y mL で過不足なく反応した。なお，濃度未知の酢酸水溶液の pH は 25 ℃で 3.0 であった。

問 1　下線部 (a) について，水溶液に含まれるシュウ酸 $(COOH)_2$ のモル濃度（mol/L）を答えなさい。ただし，有効数字は 2 桁とし，3 桁目を四捨五入して答えなさい。

問 2　下線部 (b) について，以下の (1)〜(3) の各問いに答えなさい。

(1) シュウ酸と水酸化ナトリウムが反応したときの化学反応式を答えなさい。ただし，シュウ酸の化学式は示性式で答えなさい。

(2) 水酸化ナトリウムのモル濃度（mol/L）を x を使った式で答えなさい。

(3) この反応で中和点を知るために使うことのできる指示薬を一つ答えなさい。

問 3　酢酸が次のように電離するとき，以下の (1)，(2) の各問いに答えなさい。

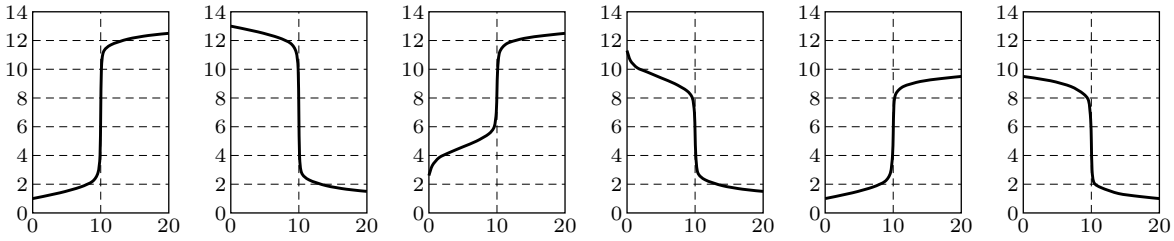
$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

(1) 25 ℃における酢酸の電離度 α を x と y を使った式で答えなさい。

(2) $x = 12$，$y = 4.8$ のとき，25 ℃における酢酸の電離定数 K_a〔mol/L〕を答えなさい。ただし，$1 - \alpha$ は 1 と近似できるものとして，有効数字は 2 桁とし，3 桁目を四捨五入して答えなさい。

問 4　ホールピペット，コニカルビーカー，ビュレットのうち，純水で洗浄したあと，濡れたまま実験に使用できるガラス器具を一つ選び，その理由を 30 字程度で答えなさい。

問 5　下線部 (c) について，水酸化ナトリウム水溶液の濃度が 0.1 mol/L，酢酸水溶液の濃度が 0.1 mol/L のとき，滴定曲線として最もふさわしいものを次の (ア)〜(カ) の中から一つ選び記号で答えなさい。ただし，滴定曲線の横軸は水酸化ナトリウム水溶液の滴下量（mL），縦軸は 25 ℃のときの pH とする。



(ア)　(イ)　(ウ)　(エ)　(オ)　(カ)

3 次の文章を読んで，以下の各問に答えなさい。(17 点)

有機化合物 A〜G は，グルコース，フルクトース，スクロース，トレハロース，マルトース，アスパルテーム，グルタチオンのいずれかである。なお，アスパルテームはジペプチドをもとに合成した人工甘味料であり，一方のアミノ酸がエステル化された構造をもつ。また，グルタチオンは異なる 3 つのアミノ酸から成り抗酸化作用を示すトリペプチドである。これらの化合物に対して，次の実験 1

～6 を行った。

実験 1　A～G のそれぞれにニンヒドリン水溶液を加えて加熱したところ，A と D の水溶液が赤紫色に変化した。

実験 2　A～G のそれぞれに青色のフェーリング液を加えて加熱したところ，B，C，D および E の水溶液で［ 1 ］色沈殿を生じた。

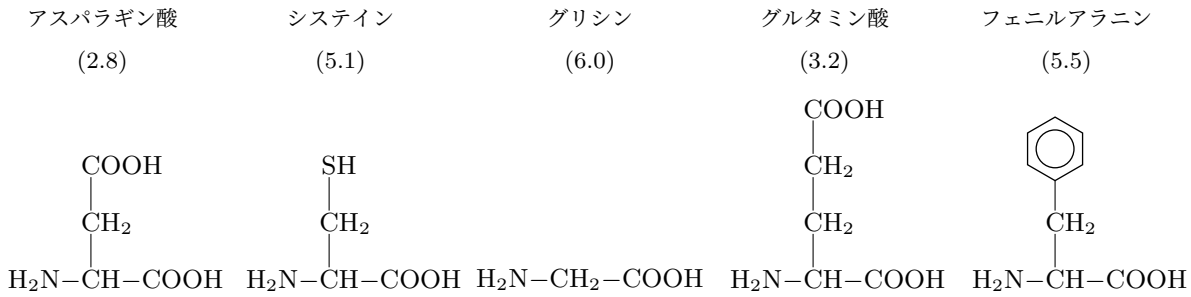
実験 3　A～G のそれぞれに水酸化ナトリウム水溶液を加えた後に青色の硫酸銅 (Ⅱ) の水溶液を少量加えたところ，D の水溶液が［ 2 ］色になった。

実験 4　A～G のそれぞれに濃い水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱した後に無色の酢酸鉛 (Ⅱ) 水溶液を加えたところ，D の水溶液で［ 3 ］色沈殿を生じた。

実験 5　アミロースをある酵素で加水分解すると E が得られた。

実験 6　E，F をそれぞれ希硫酸で加水分解すると，C のみが得られた。同じように G を希硫酸で加水分解すると，B と C が得られた。

なお，アスパルテームに含まれる 2 種類のアミノ酸とグルタチオンに含まれる 3 種類のアミノ酸は，図Ⅰに示す 5 種類のアミノ酸のうちのいずれかであり，重複はない。図Ⅰの括弧内の数字は，それぞれのアミノ酸の等電点を示す。



図Ⅰ　化合物 A～G のいずれかに含まれるアミノ酸の等電点と構造式

問 1　文中の［ 1 ］～［ 3 ］に当てはまる色を，それぞれ答えなさい。

問 2　化合物 E を完全燃焼したところ，0.396 g の水が得られた。その完全燃焼の際に放出された二酸化炭素の質量を求めなさい。ただし，有効数字は 3 桁とし，4 桁目を四捨五入して答えなさい。

問 3　化合物 F と G の構造式を，それぞれ図 II の例にならって書きなさい。

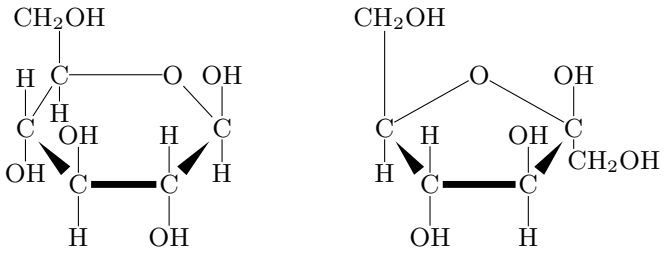


図 II　β-グルコース (左) と β-フルクトース (右) の構造式

問 4　化合物 A をある酵素で加水分解すると，アスパラギン酸とエステル H が得られた。次に，エステル H を水と少量の酸を加えて加熱して加水分解すると，メタノールとアミノ酸 I が得られた。アミノ酸 I の分子量は 165 で，窒素の含有率（質量百分率）は 8.5 % であった。エステル H の構造式を図 I にならって書き，不斉炭素原子の右肩に「$*$」を付けなさい。

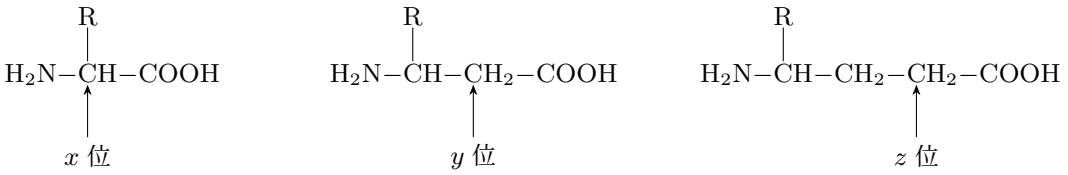
問 5　化合物 D をある酵素で加水分解したところ，不斉炭素原子を持たないアミノ酸 J とジペプチド K が得られた。K に濃塩酸を加えて加熱して加水分解したところ，アミノ酸 L と M が得られた。以下の (1)，(2) の各問いに答えなさい。

(1) アミノ酸 J の陽イオン（J^+），双性イオン（$J^{\pm}$），陰イオン（J^-），および水素イオン（H^+）の濃度をそれぞれ $[J^+]$，$[J^{\pm}]$，$[J^-]$，$[H^+]$ とおくと，等電点では $[J^+]=[J^-]$ が成り立つ。また，アミノ酸 J の第一電離，第二電離の電離定数をそれぞれ K_1，K_2 とおくと，次のように書くことができる。

$$K_1 = \frac{[J^{\pm}][H^+]}{[J^+]} \qquad K_2 = \frac{[J^-][H^+]}{[J^{\pm}]}$$

$K_1 = 4.57 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol/L}$ である場合，K_2〔mol/L〕はいくらになるか求めなさい。ただし，有効数字は 2 桁とし，3 桁目を四捨五入して答えなさい。

(2) 図Ⅲのように，アミノ酸のカルボキシ基 $-COOH$ が結合している炭素原子の位置を，アミノ基 $-NH_2$ が結合している炭素原子を起点に，x 位，y 位，z 位とする。ジペプチド K はアミノ酸 L の z 位の炭素原子に結合したカルボキシ基とアミノ酸 M のアミノ基が縮合した構造をもっている。ジペプチド K の構造式を図 I にならって書きなさい。



図Ⅲ　アミノ酸のカルボキシ基が結合している炭素原子の位置

R は炭素原子または酸素原子を含む原子団，または水素原子を表す

問 6　水溶液中のペプチドのカルボキシ基とアミノ基は，それぞれ電離平衡の状態にあり，中性付近の pH（たとえば pH=6.0）ではカルボキシ基は，$-COO^-$ として，アミノ基は，$-NH_3^+$ として存在するものとする。以下の (1)，(2) の各問いに答えなさい。

(1) 化合物 A〜G をそれぞれ pH=6.0 で電気泳動すると 1 つだけが陽極方向に移動した。その化合物の記号と名称を答えなさい。

(2) (1) でそう考えた理由を，50 字程度で説明しなさい。