

化 学

【注意】化学 問題 I～IVに解答するに当たって、必要があれば次の値を用いよ。

原子量：H=1.0, C=12, N=14, O=16, S=32

気体定数：R = 8.31×10^3 [L·Pa/(K·mol)]

化学 問題 I

次の文章を読み、問1～問9に答えよ。

アンモニア NH_3 は窒素原子が3個の水素原子とそれぞれ共有結合してできた分子である。窒素原子の(①)は3.0, 水素原子の(①)は2.2であり、アンモニア分子の窒素と水素の共有結合には(②)がある。また、アンモニア分子の形は(③)形であるため、アンモニア分子は(②)分子となっている。アンモニアの分子間には、水やフッ化水素と同じように、(④)結合と呼ばれる分子間の引力が働いている。

アンモニアの水溶液は(X)性を示す。(a)塩化アンモニウムとアンモニアの混合水溶液は、少量の酸や塩基を加えてもpHがあまり変化しない。この性質を(Y)作用と呼び、このような混合溶液を(Y)液という。

アンモニアの水溶液はいろいろな金属イオンと特徴ある反応を示す。(b)硝酸銀 AgNO_3 水溶液にアンモニア水を加えると、褐色の沈殿を生じる。(c)さらにアンモニア水を加えると褐色の沈殿は溶解し無色の溶液となる。このとき銀イオンはアンモニア分子の非共有電子対と(⑤)結合しており、(⑤)結合によってできたイオンを(⑥)イオンという。(d)アンモニア分子は亜鉛イオン Zn^{2+} と(⑥)イオンをつくる。

アンモニアは工業的には、四酸化三鉄などの触媒を用いて、窒素と水素から直接合成され、この製法は(⑦)法と呼ばれる。アンモニアは硫酸アンモニウム、尿素のような窒素肥料や、硝酸などの原料として重要である。また、1828年にウェーラーが初めて無機化合物から有機化合物である尿素を人工的に合成したときに、無機化合物の原料としてアンモニアを用いた。シアン酸鉛 $\text{Pb}(\text{OCN})_2$ をアンモニア水中で加熱するとシアン酸アンモニウムが生じ、(e)シアン酸アンモニウムから尿素ができた。その他にもアンモニアは、アンモニアソーダ法と呼ばれる以下の[1]～[5]の方法で、(A)を工業的につくるときの原料となっている。

- [1] 塩化ナトリウムの飽和水溶液にアンモニアと(⑧)を吹き込むと、比較的溶解度の小さい(⑨)が沈殿する。このとき同時に(⑩)ができる。
- [2] (⑨)を焼くと目的とする(A)が得られる。このとき同時に(⑧)ができ、これは[1]の反応で再利用される。
- [3] (⑧)の原料としては(⑪)が用いられ、これを加熱することで(⑫)とともに(⑧)が生じる。
- [4] [3]の(⑫)と水を反応させると(⑨)が生じる。
- [5] [1]の(⑩)と[4]の(⑨)を加熱すると、[1]の反応で再利用するためのアンモニアと副産物である(⑬)が得られる。

問1. (①)～(⑦)に当てはまる適当な語句を記せ。

問2. アンモニアの性質で正しいものを次の(ア)～(オ)からすべて選び、記号で記せ。

(ア) 空気より重い (イ) 褐色 (ウ) 有毒 (エ) 水によく溶ける (オ) 無臭

問3. (X)および(Y)に当てはまる適当な語句を次の(ア)～(セ)から選び、記号で記せ。

(ア) 強酸 (イ) 強塩基 (ウ) 弱酸 (エ) 弱塩基 (オ) 中 (カ) 陽 (キ) 陰

(ク) 中和 (ケ) 電離平衡 (コ) 加水分解 (サ) 潮解 (シ) 緩衝 (ス) 酸化 (セ) 還元

問4. (A)～(L)に当てはまる適当な物質を化学式で記せ。

問5. 下線部(a)の混合水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を少量加えたときの変化をイオン反応式で表せ。

問6. 下線部(b)の変化をイオン反応式で表せ。

問7. 下線部(c)の変化をイオン反応式で表せ。

問8. 下線部(d)でつくられる(⑥)イオンの名称を記せ。

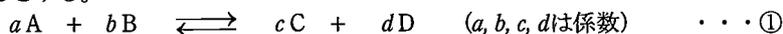
問9. 下線部(e)の変化を化学反応式で表せ。ただし、それぞれの物質の化学式は、炭素原子と結合している原子との共有結合については価標を省略せずに、構造がわかるように記せ。

化 学

化学 問題 II

次の【1】，【2】の文章を読み，問1～問6に答えよ。ただし，いずれの気体も理想気体とする。

【1】密閉容器内において，気体 A と B が反応して気体 C と D を生成する反応がある。この反応は可逆反応であり，式 ① のように平衡状態に達しているとする。



この平衡状態にある混合物の成分気体 A, B, C, D のそれぞれのモル濃度を [A], [B], [C], [D] [mol/L] としたとき，質量作用の法則により，次の式 ② が成り立つ。

$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K_c \quad (\text{温度一定で定数}) \quad \dots \textcircled{2}$$

この式は，平衡時の各物質のモル濃度を用いているので，このときの定数 K_c を特に濃度平衡定数とよんでいる。

次に，気体反応では，濃度よりも圧力の方が測定しやすいので，式 ① が成り立っている平衡状態における各物質の分圧に注目して考察してみよう。成分気体 A, B, C, D の分圧をそれぞれ p_A, p_B, p_C, p_D [Pa]，成分気体 A, B, C, D の物質量をそれぞれ n_A, n_B, n_C, n_D [mol] とし，容器の体積を V [L]，温度を T [K]，気体定数を R [L·Pa/(K·mol)] とする。このとき，気体 A のモル濃度 [A] は，理想気体の状態方程式を利用して，式 ③ のように表すことができる。

$$[A] = \frac{n_A}{V} = \boxed{\text{あ}} \quad \dots \textcircled{3}$$

[B], [C], [D] についても同様に表すことができるので，これらを式 ② へ代入して整理すると，次の式 ④ のようになる。

$$K_c = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} (RT)^{\boxed{\text{い}}} \quad \dots \textcircled{4}$$

ここで，温度 T が一定であれば， K_c および RT はいずれも定数となるので， $\frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}$ の値も定数となる。 $\frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}$ は圧平衡定数 (K_p) とよばれ， K_p と K_c 間には，次の式 ⑤ のような関係が成り立つ。

$$K_p = K_c (RT)^{\boxed{\text{う}}} \quad \dots \textcircled{5}$$

問1. 式 ③ 中の $\boxed{\text{あ}}$ に入る式を， p_A, R, T を用いて表せ。

問2. 式 ④ 中の $\boxed{\text{い}}$ および式 ⑤ 中の $\boxed{\text{う}}$ はいずれも指数である。これらに入るものを，それぞれ a, b, c, d を用いて表せ。

【2】無色の四酸化二窒素 N_2O_4 は一部が解離し，赤褐色の二酸化窒素 NO_2 を生じ，次の式 ⑥ のような平衡状態になる。



容積を変えることができるピストン付の真空容器に N_2O_4 を 5.00×10^{-2} mol 封入し，温度 328 K，圧力 1.00×10^5 Pa に保ち平衡に到達させたところ，その体積は 2.00 L となった。

問3. このときの N_2O_4 の解離度を求め，有効数字2桁で答えよ。なお，解離度とは最初に封入した N_2O_4 の物質量に対する解離した N_2O_4 の物質量の割合であり，0 と 1 の間の値をとる。

問4. このときの圧平衡定数 K_p の値を求め，有効数字2桁で答えよ。

問5. 温度 328 K に保ったまま，ピストンを押して圧力を上げていったとき， N_2O_4 の解離度ははじめの解離度と比較してどうなるか。次の (ア) ～ (ウ) のうちから選び，記号で記せ。

(ア) 大きくなる (イ) 小さくなる (ウ) 変わらない

問6. 温度 328 K に保ったまま，ピストンを押して圧力を 2.2×10^5 Pa にした。このときの N_2O_4 の解離度を求め，有効数字1桁で答えよ。

化 学

化学 問題 III

次の〔1〕～〔6〕の文章を読み、問1～問6に答えよ。

- 〔1〕 フェノールに金属ナトリウムを作用させるとナトリウムフェノキシドが生成する。生成したナトリウムフェノキシドを高温高压で二酸化炭素と反応させ、得られる化合物に希硫酸を作用させると、解熱鎮痛作用を示す化合物 A が得られる。
- 〔2〕 化合物 A は胃を荒らすことが問題となり、その軽減を目的として、化合物 A をアセチル化した化合物 B が合成されている。
- 〔3〕 化合物 A にメタノールと濃硫酸を加えて加熱すると、消炎鎮痛作用を示す化合物 C が得られる。
- 〔4〕 *p*-ニトロフェノールのニトロ基をアミノ基に還元後、そのアミノ基をアセチル化すると、解熱鎮痛作用を示す化合物 D が得られる。
- 〔5〕 化合物 D を多量に摂取すると、肝臓中で解毒の役割を果たしているグルタチオン（グルタミン酸、システインおよびグリシンを構成アミノ酸とするトリペプチド）（図1）が大量に使用され、その結果、体内での合成が追いつかず、グルタチオン不足による肝障害を引き起こす危険性がある。化合物 D による肝障害に対する解毒薬として、システインのアミノ基をアセチル化した化合物 E が用いられる。
- 〔6〕 スチレンと *p*-ジビニルベンゼンの共重合体を骨格とし、そのベンゼン環の水素原子を $-SO_3H$ などの酸性の基で置換した構造をもつ合成樹脂を陽イオン交換樹脂といい、 $-N^+(CH_3)_3OH^-$ などの塩基性の基で置換した構造をもつ合成樹脂を陰イオン交換樹脂という。陰イオン交換樹脂は、高コレステロール血症の治療薬としても用いられる。

問1. 〔1〕の下線部の変化を化学反応式で表せ。

問2. 以下の（1）～（6）の記述に当てはまるものを化合物 A～E の中からそれぞれ選び、記号で記せ。答えが複数ある場合はそのすべてを記し、答えがない場合は「なし」と記せ。

- （1）分子量が 160 以上である。 （2）アミド結合をもつ。
 （3）エステル結合をもつ。 （4）さらし粉溶液で呈色する。
 （5）塩化鉄（Ⅲ）水溶液で呈色する。 （6）不斉炭素原子をもつ。

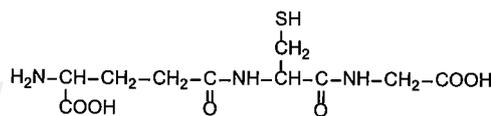


図1 グルタチオンの構造式

問3. 化合物 D の構造式を記せ。

問4. グルタミン酸、システインおよびグリシンからなる鎖状のトリペプチドは何種類あるか。ただし、グルタミン酸およびシステインは、それぞれ一方だけの光学異性体からなるものとする。

問5. 十分な量の陽イオン交換樹脂をカラム（筒型の容器）に詰め、少量の緩衝液（pH3.2）に溶解したグルタミン酸、システインおよびグリシンの混合溶液をカラムの上部に入れた。その後、緩衝液の pH を 3.2 から段階的に上昇させながら、緩衝液をカラムの上部から流し、一定の流速を保ちながらアミノ酸を溶出させた。その結果、3つのアミノ酸は、図2のように①、②、③の順に溶出された。図中の①、②、③の部分の溶出液を別々の容器にとり、水酸化ナトリウムを加えて熱し、酢酸で中和後、酢酸鉛（Ⅱ）水溶液をそれぞれ加えたところ、③の溶出液のみ黒色沈殿を生じた。各アミノ酸は①、②、③のどれか。次の（ア）～（カ）の組み合わせの中から正しいものを選び、記号で記せ。

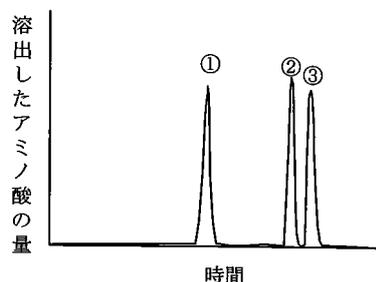


図2 陽イオン交換樹脂からのアミノ酸の溶出

	(ア)	(イ)	(ウ)	(エ)	(オ)	(カ)
グルタミン酸	①	①	②	②	③	③
システイン	②	③	①	③	①	②
グリシン	③	②	③	①	②	①

問6. 十分な量の陰イオン交換樹脂をカラムに詰め、濃度不明の塩化ナトリウム水溶液 15.0 mL を通した後、樹脂をよく水洗し、流出液の全量を集めた。この流出液を 0.100 mol/L のシュウ酸水溶液で中和滴定したところ、11.5 mL を要した。塩化ナトリウム水溶液の濃度は何 mol/L か。有効数字 2 桁で答えよ。

化 学

化学 問題 IV

次の文章を読み、問1～問7に答えよ。

植物に多い単糖フルクトースは、図1に示すように水溶液中では六員環構造の α 型と β 型、五員環構造の α 型と β 型、および(①)構造間の平衡状態で存在している。その(①)構造には α -ヒドロキシケトン基が存在するため、フルクトースは還元性を(A)。植物が生産する二糖スクロース(図2)は、六員環構造の α - (②)と五員環構造の β -フルクトースが脱水縮合したものであり、還元性を(B)。植物に大量に存在するセルロースは β - (②)が直鎖状に重合した高分子化合物であり、還元性を(C)。セルロース分子は分子間に働く(③)結合により平行に並び、繊維を形成する。(a)セルロースに無水酢酸を反応させ、セルロースのヒドロキシ基すべてが反応すると(④)ができる。(④)は溶媒に溶けにくいが、(b)(④)中のエステル結合の一部を加水分解することでアセトンに溶けるようになり、紡糸することでアセテートが得られる。アセテートを加工すると、一部の成分は通すが他の成分は通さない(⑤)膜としての機能を持たせることができる。その中空糸は人工腎臓に用いられ、医療に役立っている。

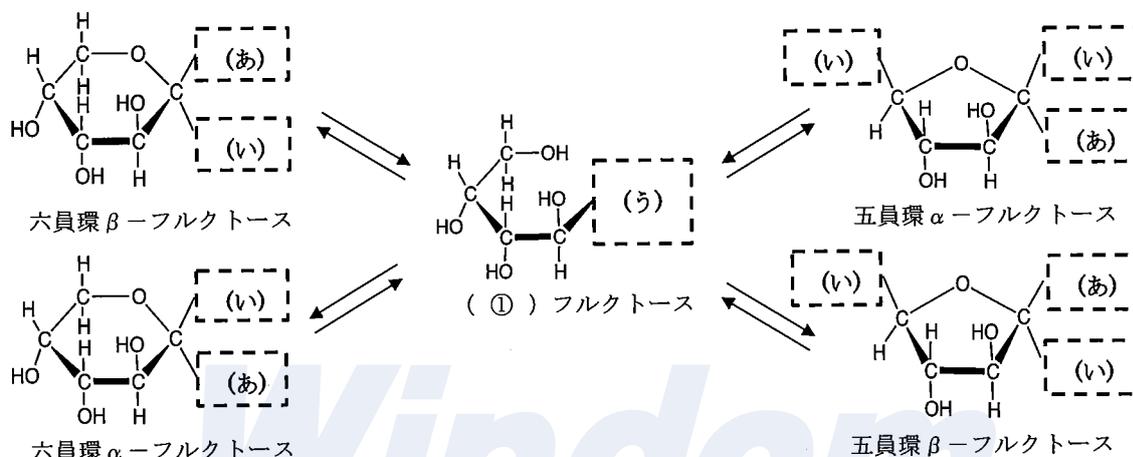


図1 フルクトースの水溶液中での平衡状態

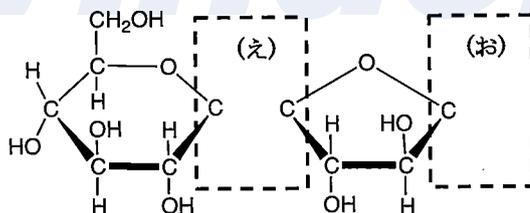


図2 スクロースの構造式

問1. (①)～(⑤)に当てはまる適当な語句を記せ。

問2. (A)～(C)に当てはまる語句の組み合わせは(ア)～(ク)のどれか。記号で記せ。

	(ア)	(イ)	(ウ)	(エ)	(オ)	(カ)	(キ)	(ク)
(A)	示す	示す	示す	示さない	示す	示さない	示さない	示さない
(B)	示す	示す	示さない	示す	示さない	示す	示さない	示さない
(C)	示す	示さない	示す	示す	示さない	示さない	示す	示さない

問3. 図1中の点線で囲まれた空白部分(あ), (い), (う)に当てはまる原子または原子団を記し、構造式を完成せよ。

問4. 図2中の点線で囲まれた部分(え)と(お)を補って、構造式を完成せよ。

問5. 下線部(a)の反応で、セルロース500gから(④)を合成するには、無水酢酸は理論上何g必要か。整数で答えよ。

問6. 問5において、使用したセルロースの分子量は 2.0×10^6 である。1分子の(④)中にはアセチル基は何個あるか。有効数字2桁で答えよ。

問7. 下線部(b)の反応で、(④)中のエステル結合の33.3%が加水分解され、759gのアセテートが得られた。全工程での収率を100%とすると、最初のセルロースは何g必要か。整数で答えよ。ただし、収率とは、反応式から計算した生成物の質量に対する、実際に得られた生成物の質量の割合をいう。