

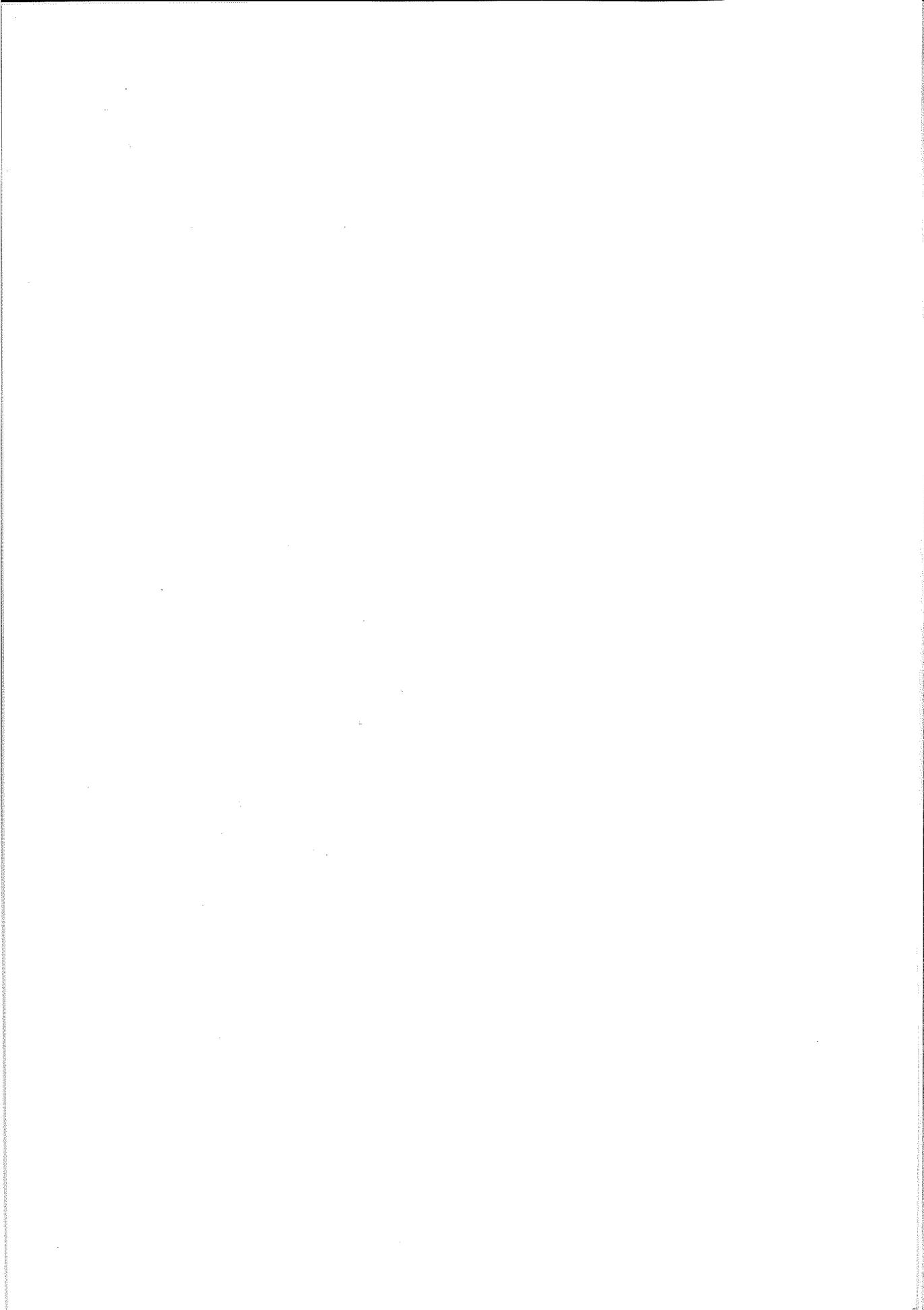
2022年度 <一般B方式>

化学 200点満点

【問題冊子】(1~12ページ)

(注 意)

1. 試験開始の合図があるまで、この問題冊子を開かないこと。
2. 試験開始後、問題冊子のページ数(1~12ページ)を確認すること。
3. 各ページの余白を下書きに使用してもよい。
4. 試験時間 12:40 ~ 14:10
5. 試験終了後、問題冊子は持ち帰ること。



下書き用

【I】次の記述を読み、問1～5の答を解答冊子の解答欄に記せ。ただし、原子量は H=1.0, C=12.0, N=14.0, O=16.0, Na=23.0, K=39.0, Mn=55.0 とする。また、固体や気体の溶解による水溶液の体積変化は無視できるものとする。気体は理想気体とし、標準状態における気体 1 mol の体積は 22.4 L とする。(50点)

(a) 硝酸はアンモニアを原料とするオストワルト法により製造され、濃度にかかわらず強い〔ア〕作用を示す。すなわち、濃硝酸、希硝酸はいずれも強い〔ア〕力があり、〔イ〕が水素より小さい金属である銅や銀などを溶かす。このとき、(b) 濃硝酸では二酸化窒素、希硝酸では一酸化窒素を発生する。一方、〔イ〕が水素より大きい金属である(c) アルミニウムや鉄は濃硝酸には溶けない。

硝酸は、火薬、医薬品や染料の製造などで広く使われている。例えば、3価アルコールであるグリセリンに、混酸（濃硝酸と濃硫酸の混合物）を反応させると、爆薬や心臓病の薬であるニトログリセリンが生成される。また、硝酸は2価アルコールであるエチレングリコールから染料の原料となる(d) シュウ酸を製造する際にも用いられる。

問1 〔ア〕および〔イ〕に入る最も適当な語句を記せ。

問2 下線部(a)について、硝酸の製造には式①～③の反応が関わる。アンモニアから硝酸ができるまでのこれらの化学反応を1つの反応式で記せ。



問3 下線部(b)に関連して、次の間に答えよ。

- (i) 二酸化窒素と一酸化窒素の窒素原子の酸化数をそれぞれ記せ。
(ii) 以下の①～④の性質を示す気体Ⓐ～Ⓔは、二酸化窒素、一酸化窒素、水素、アンモニア、塩素のいずれかである。これらの気体のうち、二酸化窒素、一酸化窒素として最も適当なものをⒶ～Ⓔより1つずつ選び、記号を記せ。

- ① 気体Ⓐ、ⒷおよびⒸは無色で、気体ⒹおよびⒺ是有色であった。
② 気体Ⓑは無臭であったが、気体Ⓒ、ⒹおよびⒺは刺激臭または悪臭を有していた。
③ 気体ⒶおよびⒷは水に溶けにくかったが、気体Ⓒ、ⒹおよびⒺは水に溶け、とくにⒸの水への溶解度は大きかった。
④ 気体ⒹとⒺの混合気体に光を当てると、爆発的に反応して無色の気体が生成した。この無色の気体は水に溶け、その水溶液は強酸性を示した。

- (iii) 次の式で示すように、二酸化窒素は、常温ではその一部が会合して四酸化二窒素となつておる、二酸化窒素と四酸化二窒素は平衡状態にある。二酸化窒素が会合して四酸化二窒素に変化すると熱を発生する。



以下の①ならびに②の操作を行つた。

- ① 1-1 常温で二酸化窒素と四酸化二窒素の混合気体を試験管に入れ、しっかりとゴム栓をして試験管の口を閉じ、十分な時間静置した。
 1-2 試験管全体を温めた。
- ② 2-1 常温で二酸化窒素と四酸化二窒素の混合気体を注射器に入れ、混合気体が注射器から漏れ出ないように注射器の口を閉じ、十分な時間静置した。
 2-2 温度を一定に保ちながらピストンを押し、注射器内の圧力を増加させた。

1-2 の試験管内、2-2 の注射器内における気体の分子数の増減について、最も適當な記述を次の (A) ~ (C) より 1 つずつ選び、記号を記せ。

- (A) 二酸化窒素が減少し、四酸化二窒素が増加する。
 (B) 二酸化窒素が増加し、四酸化二窒素が減少する。
 (C) 二酸化窒素と四酸化二窒素の気体の分子数はいずれも変化しない。

問4 下線部(c)について、次の間に答えよ。

- (i) このような金属の状態の名称を記せ。
 (ii) (i) の状態では、金属の内部が濃硝酸から保護されているが、これは金属の表面がどのような状態になっているためか。簡潔に記せ。

問5 下線部(d)に関連して、あるマンガン酸化物のマンガンの平均の酸化数を調べるために、シュウ酸を用いて次の実験を行つた。マンガンの平均の酸化数が γ のマンガン酸化物の硫酸酸性水溶液に十分な量の a [mol/L] のシュウ酸ナトリウム水溶液 b [mL] を加えたところ、気体 \otimes が発生し、マンガン(II)イオン濃度が c [mol/L] の溶液 d [mL] を得た。この溶液に、 e [mol/L] の過マンガン酸カリウム水溶液を f [mL] 滴下したとき、薄い赤紫色に変化した。

- (i) 発生した気体 \otimes の名称を記せ。また、このとき発生した気体 \otimes の体積は標準状態で何 mL か。答は a ~ f のうち適當な記号および γ を用いた式で記せ。
 (ii) マンガンの平均の酸化数 γ は次の式のように表すことができる。空欄 に入る式を a ~ f のうち適當な記号を用いて記せ。

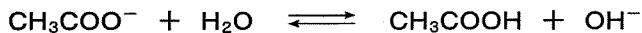
$$\gamma = 2 + \frac{\boxed{}}{cd}$$

【II】次の記述を読み、問1～7の答を解答冊子の解答欄に記せ。ただし、 $\log_{10}2=0.30$ 、電離定数は25°Cでの値とし、pHは25°Cにおいて求めるものとする。
(50点)

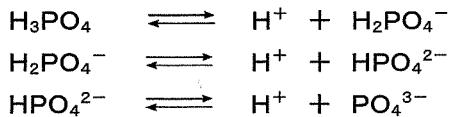
弱酸と強塩基による中和滴定において、水素イオンのモル濃度[H⁺]の変化について考えてみる。酢酸は1価の弱酸であり、水に溶かすと完全には電離せず、以下のように電離平衡の状態になっている。(a) この電離平衡は酢酸水溶液だけではなく中和滴定を行っている試料溶液でも成立し、酢酸の電離定数をK_aとしたとき、K_aは常に一定である。



(b) 0.10 mol/L の酢酸水溶液 50 mL を 0.10 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定する実験を行った。 (c) この酢酸水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を滴下していくと、滴定開始から初期では pH はしだいに大きくなるが、やがて pH の変化は小さくなり、中和点に近づくと急激に大きくなる。 0.10 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液の中和点での滴下量は [ア] mL であった。このとき、ほとんどの酢酸は CH₃COO⁻ に変化しているが、電離した CH₃COO⁻ の一部は水と反応して、以下の電離平衡の状態になっている。したがって、中和点で水溶液の性質は [イ] となる。このように、(d) 塩から電離したイオンが水と反応して H₃O⁺ や OH⁻ を生じる変化を塩の加水分解とよぶ。



一方、リン酸は3価の弱酸であり、水に溶かすと以下の三段階で電離し、それぞれの電離平衡の状態は以下の通りとなる。



0.10 mol/L のリン酸 10 mL をはかり取り、純水で 100 mL に希釈し、0.10 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定する実験を行った。このリン酸水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を滴下していくと、今度は第1中和点と第2中和点が見られる。0.10 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液の第1中和点までの滴下量は [ウ] mL であり、第2中和点までの滴下量の総量は [エ] mL であった。このとき、(e) 第1中和点および第2中和点では、それぞれに対応するナトリウム塩が生成している。 これらの試料溶液では、ナトリウム塩から完全に電離したリン酸イオンの一部が水と反応して加水分解をおこすため、リン酸水溶液を水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定する際には、水溶液の pH は段階的に変化する。

問1 [ア], [ウ] および [エ] に入る数値を記せ。答は四捨五入して整数値で記せ。

問2 [イ] に入る適当な語句として、該当する解答欄の語句を○で囲め。

問3 下線部(a)について、次の間に答えよ。

- (i) 0.10 mol/L の酢酸水溶液における酢酸の電離度 α が 1 に比べて著しく小さく、 $1 - \alpha \approx 1$ とみなせるとき、この水溶液の pH はいくらか。答は四捨五入して小数第 1 位まで記せ。
- (ii) 酢酸水溶液中の $[H^+]$ を、 K_a , $[CH_3COOH]$, $[CH_3COO^-]$ を用いて記せ。ただし、 $[H^+]$, $[CH_3COOH]$, $[CH_3COO^-]$ は、平衡状態における H^+ , CH_3COOH , CH_3COO^- のそれぞれのモル濃度 [mol/L] を表す。

問4 下線部(b)に関連して、中和滴定の際に実施する①や②の操作で使用する最も適当な器具を次の (A) ~ (D) より 1 つずつ選び、記号を記せ。

- (A) メスフラスコ (B) ビュレット (C) ホールピペット (D) メスシリンドー

- ① 酢酸水溶液をコニカルビーカーへ正確にはかり取る。
② 水酸化ナトリウム水溶液を滴下する。

問5 下線部(c)について、次の間に答えよ。ただし、酢酸と水酸化ナトリウムの中和反応により生じた酢酸ナトリウムは、水溶液中で完全に電離する。一方、中和反応しなかった酢酸の電離によって生じる $[H^+]$ は非常に小さいため、無視できるものとする。

- (i) 酢酸水溶液を水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定するときに用いる最も適当な pH 指示薬を次の (A) ~ (C) より 1 つ選び、記号を記せ。
- (A) フェノールフタレン (B) メチルオレンジ (C) プロモチモールブルー
- (ii) 0.10 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を、滴定開始から中和点までの滴下量の半分量を滴下したときの試料溶液の pH はいくらか。答は四捨五入して小数第 1 位まで記せ。
- (iii) 0.10 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を、滴定開始から 40 mL 滴下したときの試料溶液の pH はいくらか。答は四捨五入して小数第 1 位まで記せ。

問6 下線部(d)に関連して、次の間に答えよ。

- (i) アンモニウムイオンが水と反応するときのイオン反応式を記せ。
- (ii) (i) のイオン反応式により電離平衡の状態になっている水溶液の性質として、該当する解答欄の語句を○で囲め。
- (iii) 次の (A) ~ (E) のうち、その水溶液が加水分解を受けない塩を 2 つ選び、記号を記せ。
- (A) KNO_3 (B) $CuSO_4$ (C) $FeCl_3$ (D) $NaHCO_3$ (E) $NaHSO_4$

問7 下線部(e)について、滴定開始から第 1 中和点までにおこる第一段階の中和反応、および第 1 中和点から第 2 中和点までにおこる第二段階の中和反応の化学反応式をそれぞれ記せ。

【III】次の記述を読み、問1～12の答を解答冊子の解答欄に記せ。ただし、原子量はH=1.0, C=12.0, O=16.0とする。有機化合物の構造式は解答冊子の解答欄の上に示す例にならって記せ。
(50点)

構造中に $-COO-$ 部分をもつ有機化合物を一般に〔ア〕とよび、カルボン酸とアルコールを反応させることにより合成することができる。この反応は可逆反応であり、逆向きの反応を加水分解反応という。〔ア〕は一般に〔イ〕には溶けにくい。〔ア〕の1つである酢酸エチル(沸点77°C)は強い香りをもつ液体であり、バナナなどに含まれている。(a) 酢酸とエタノールから酢酸エチルを合成するため以下のように実験を行った。

操作① 試験管にエタノール(沸点78°C)1.84gと酢酸(沸点118°C)1.20gを入れ、氷水浴で冷却しながら、少量の濃硫酸(沸点338°C)を少しづつ加えた。(b) 沸騰石を入れた後、(c) ガラス管を挿したコルク栓を試験管の口に取り付け(装置1)、試験管内の溶液が穏やかに沸騰する程度に20分間加熱した。

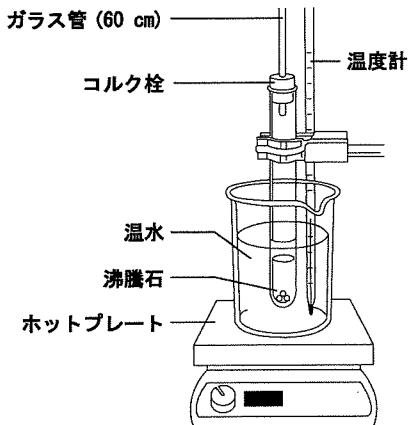
操作② 氷水を入れたビーカーに沸騰石を取り除いた①の溶液を加えると、(d) 二層に分離した。

操作③ 分液ろうとに②の有機層部分とジエチルエーテル、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を入れ、よく振り混ぜた。二層になるまで静置し、(e) 水層を捨てた。

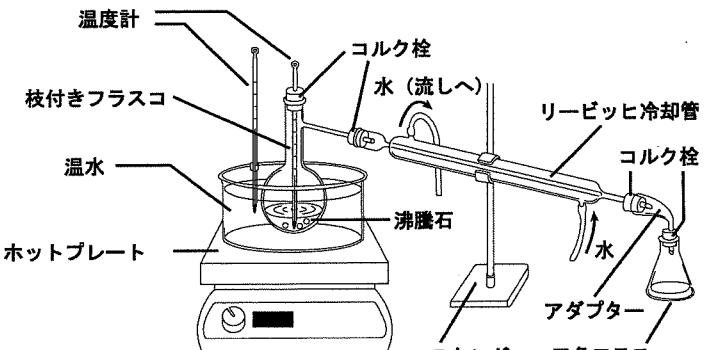
操作④ 分液ろうとに50%塩化カルシウム水溶液を入れ、よく振り混ぜ、二層になるまで静置した。この操作の後、残っていたエタノールは水層に溶けていた。

操作⑤ ④の有機層を三角フラスコに入れ、(f) 無水塩化カルシウムを加えてよく振り混ぜた後、静置した。ろ過することにより固体を取り除いた。

操作⑥ ⑤の溶液を装置2に入れ、蒸留した。低沸点成分⑧と高沸点成分⑨の2種類の液体が得られた。



装置1



装置2

- 問 1 [ア] に入る最も適当な語句を記せ。また、[イ] に入る最も適当な解答欄の語句を○で囲め。
- 問 2 下線部(a)について、このときおこる化学反応の反応式を記せ。
- 問 3 下線部(b)に関連して、沸騰石はある現象を防ぐために加えられる。その現象の名称を記せ。
- 問 4 下線部(c)について、容器内を密閉にしないこと以外のガラス管の役割を簡潔に記せ。
- 問 5 下線部(d)について、このとき水層に含まれる分子量 20 以上の無機化合物の化学式を記せ。
- 問 6 下線部(e)について、水層に含まれる有機化合物の塩の構造式を記せ。
- 問 7 残っているエタノールを、操作⑥ではなく、操作④で取り除く理由は次の (A) ~ (D) のどれか。最も適当なものを 1 つ選び記号で記せ。
- (A) エタノールは可燃性の液体であるため
(B) エタノールは熱により分解しやすいため
(C) 酢酸エチルとエタノールの沸点の差が小さいため
(D) エタノールは揮発性の液体であるため
- 問 8 下線部(f)について、この操作の目的を簡潔に記せ。
- 問 9 装置2には、蒸留を行う上で不適切な点が2箇所ある。どのように改善すべきか記せ。ただし、装置はスタンドにより動かないように固定されているものとする。
- 問 10 操作⑥について、酢酸エチルはⓧか⓫のどちらか。記号を記せ。
- 問 11 操作①～⑥により得られる酢酸エチルは最大何 g か。答は四捨五入して小数第 2 位まで記せ。
- 問 12 操作③～⑤を行わずに、操作②で得られた二層の溶液を直接、装置2に入れて蒸留したところ、得られた酢酸エチルの量は操作③～⑤を行った場合と比べて少なかった。その理由を簡潔に記せ。

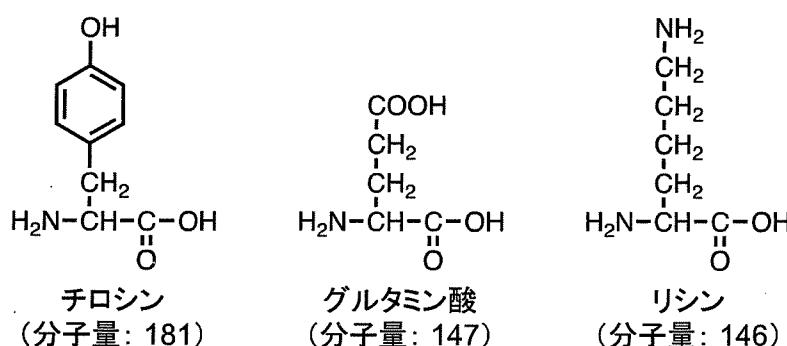
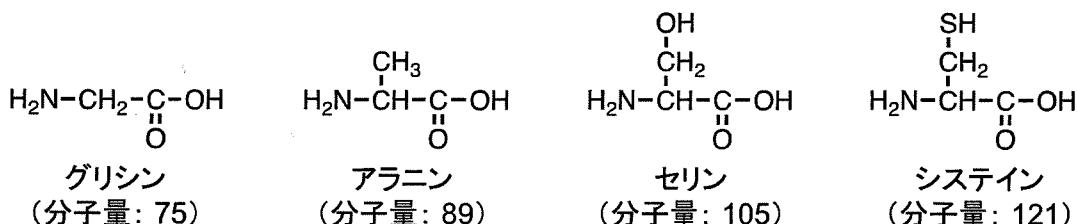
【IV】次の記述を読み、問1～6の答を解答冊子の解答欄に記せ。ただし、原子量はH=1.0, C=12.0, N=14.0, O=16.0, S=32.0とする。有機化合物の構造式は解答冊子の解答欄の上に示す例にならって記せ。
(50点)

アミノ酸は分子内にアミノ基とカルボキシ基の両方をもつ化合物であり、それら2つの官能基が同一炭素原子に結合しているものを α -アミノ酸という。これは一般式 $R-CH(NH_2)-COOH$ で表され、置換基Rの違いによりアミノ酸の種類が決まる。あるアミノ酸のアミノ基と別のアミノ酸のカルボキシ基が脱水縮合して生じる結合をペプチド結合といい、多数のアミノ酸がペプチド結合により鎖状に連なったものをポリペプチドという。ポリペプチドにおいて、置換基R以外にアミノ基がある末端をアミノ末端（N末）、カルボキシ基がある末端をカルボキシ末端（C末）とよぶ。

- (a) ヒトなどの生体内に存在するタンパク質は、DNA（デオキシリボ核酸）の塩基配列情報に基づき、主に20種類の α -アミノ酸が順次縮合して合成されたポリペプチドであり、その中でも
(b) 生体内反応の触媒として働くものは酵素に分類される。タンパク質を加水分解してペプチドを生成する酵素はプロテアーゼとよばれ、塩基性アミノ酸を認識してそのC末側のペプチド結合を加水分解するトリプシンや、ベンゼン環などを含む芳香族アミノ酸のC末側のペプチド結合を加水分解するキモトリプシンなどが知られている。これらの酵素をペプチド水溶液に加えると、それぞれ異なる部位で加水分解されたペプチド分解物が得られる。

あるペプチド⑧のアミノ酸配列順序を解析するために以下の実験を行った。

実験1：C末アミノ酸がグリシンである直鎖状のペプチド⑧の0.02 mol/L水溶液10 mLに塩酸を加え、完全に加水分解して⑧のアミノ酸組成を調べた。その結果、以下に示す7種類のアミノ酸が検出され、すべてのアミノ酸の物質量の合計は 1.8×10^{-3} mol であった。そのうちグリシンとアラニンはそれぞれ 4.0×10^{-4} mol 含まれていた。



実験 2 : ⑩の水溶液にトリプシンを適量加え、一定時間経過後に反応液からペプチド分解物⑪と⑫を取り出した。

実験 3 : ⑩の水溶液にキモトリプシンを適量加え、一定時間経過後に反応液からペプチド分解物⑬と⑭を取り出した。

実験 4 : タンパク質やペプチドのN末端アミノ酸を調べるために一般的によく用いられるエドマン法により、分解物⑪～⑭のN末端アミノ酸を調べたところ、それぞれアラニン、セリン、グリシン、アラニンであった。

実験 5 : 分解物⑪および⑭の水溶液に、水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱し、酢酸鉛(II)水溶液を加えると黒色沈殿が生じた。

実験 6 : 薄い塩酸に溶かした分解物⑬の水溶液を水酸化ナトリウム水溶液で滴定し、⑬の電離定数として $K_1=1.0 \times 10^{-2.4} \text{ mol/L}$, $K_2=1.0 \times 10^{-4.1} \text{ mol/L}$, $K_3=1.0 \times 10^{-9.8} \text{ mol/L}$ を得た。

実験 7 : 分解物⑪～⑭の各水溶液に水酸化ナトリウム水溶液と硫酸銅(II)水溶液を加えると、いずれも赤紫色を呈した。

問 1 下線部(a)に関連して、次の間に答えよ。

- (i) タンパク質水溶液に固体の水酸化ナトリウムを加えて加熱したときに発生する気体に、濃塩酸を近づけると白煙を生じる。白煙を生じる化学反応の反応式を記せ。
- (ii) タンパク質水溶液に濃硝酸を加えて加熱すると黄色になる。冷却後、アンモニア水を加えて塩基性にすると橙黄色になる。実験 1 で検出された 7 種類のアミノ酸のうち、この反応で検出できるアミノ酸は何か。その名称を記せ。
- (iii) DNAは、ヌクレオチドの糖部分のヒドロキシ基とリン酸部分のヒドロキシ基が脱水縮合によりリン酸エステル結合を形成してできた鎖状のポリヌクレオチドの 1 つである。解答冊子の図の空欄にあてはまる原子または官能基を記し、DNAの構造式を完成せよ。ただし、原字どうしの結合を明確にして記せ。
- (iv) 2本のDNA分子は、アデニンとチミン、グアニンとシトシンの塩基対をそれぞれ形成することで二重らせん構造をとっている。このとき核酸塩基間で形成される結合は何か。その名称を記せ。

次のページに続く

問2 下線部(b)に関連して、次の間に答えよ。

- (i) 酵素は特定の基質と活性部位で結合する。このような性質を何とよぶか。その名称を記せ。
- (ii) ある濃度で水に溶かした基質に対する酵素の触媒作用に影響を与える要因は何か。2つ記せ。

問3 ペプチド⑩の1分子は、アミノ酸が何分子縮合したものか。その数を記せ。

問4 ペプチド分解物④の構造式を記せ。ただし、④は電離していないものとし、立体異性体を区別する必要はない。

問5 ペプチド分解物⑤について、次の間に答えよ。

- (i) 52.2 mg の分解物⑤を適当量の炭酸水素ナトリウム水溶液に溶かし、無水酢酸を加えて25°Cで反応させ、ペプチド⑥を得た。このとき⑥は最大何 mg 得られるか。答は四捨五入して小数第1位まで記せ。ただし、無水酢酸はカルボキシ基と反応しないものとする。
- (ii) ⑤および(i)で得られた⑥の水溶液にそれぞれニンヒドリン水溶液を加えて温めると、⑤は呈色するが⑥は呈色しない。その理由を(i)でおこる化学反応を含めて記せ。

問6 ⑩の水溶液にトリプシンとキモトリプシンを適当量加え、一定時間経過後に反応液からペプチド分解物をすべて取り出した。実験2および3では得られず、この実験でのみ得られる分解物のアミノ酸配列順序を次の例にならってN末から順に左から記せ。

(例) グリシン-アラニン-グリシン-アラニン

下書き用

下書き用



