

化 学 (120分)

(令和4年度 前期日程)

注 意 事 項

問 題 冊 子	解 答 用 紙
<ol style="list-style-type: none">1. 試験開始の合図があるまで、この問題冊子を開いてはいけない。2. 問題冊子は全部で18ページである。表紙を開くと白紙があり、その裏が1ページ目である。不鮮明な印刷、ページの脱落到気付いたときは、試験監督者に申し出ること。3. 問題冊子は持ち帰ること。	<ol style="list-style-type: none">1. すべての解答用紙に受験番号、氏名を記入すること。記入を忘れたとき、あるいは誤った番号を記入したときは失格となることがある。2. 解答用紙の枚数は、5枚である。3. 解答は、指定された箇所に記入すること。

[注意] 必要な場合は次の値を用いよ。

原子量：H = 1.00 C = 12.0 N = 14.0 O = 16.0 P = 31.0 Cl = 35.5

I 次の文章を読み，問1から問6に答えよ。 (配点：50点)

原子には，原子番号が同じでも質量数の異なるものが存在する。これらの原子は互いに同位体という。表1はすべて原子番号1の水素原子の同位体を示しており，それぞれ質量数は異なるが化学的性質はほぼ同じである。

表1 水素原子の同位体

同位体	質量数	陽子数	中性子数	電子数
${}^1\text{H}$	1	(A)	(B)	(C)
${}^2\text{H}$	2	(D)	(E)	(F)
${}^3\text{H}$	3	(G)	(H)	(I)

同位体は多くの元素に存在し，表2に示すように各元素の同位体の存在比は地球上ではほぼ一定である。この中でも ${}^3\text{H}$ や ${}^{14}\text{C}$ は放射性同位体であり，天然にはごく微量しか存在しない。放射性同位体は放射線を放出し，他の原子に変化する。この変化を壊変(放射性崩壊)といい，このとき放射線を出す性質を ア という。

表2 同位体の存在比

元素	同位体	質量数	存在比(%)
水素	${}^1\text{H}$	1	99.9885
	${}^2\text{H}$	2	0.0115
	${}^3\text{H}$	3	ごく微量
炭素	${}^{12}\text{C}$	12	98.93
	${}^{13}\text{C}$	13	1.07
	${}^{14}\text{C}$	14	ごく微量
塩素	${}^{35}\text{Cl}$	35	(J)
	${}^{37}\text{Cl}$	37	(K)

放射性同位体の ${}^{14}\text{C}$ は，ごく微量ではあるが，大気中の二酸化炭素にも含まれる。その存在比は年代によらずほぼ一定である。生育している木は光合成により ${}^{14}\text{C}$ を含む二酸化炭素を取り込

むため、二酸化炭素とほぼ同じ存在比の ^{14}C をもつ。しかし、木が枯れると外界からの ^{14}C の吸収が途絶え、枯木の炭素に含まれる ^{14}C の存在比は、壊変により小さくなっていく。この性質を利用して枯木の炭素に含まれる ^{14}C の存在比を調べることにより、その木が枯れたおおよその年代を推定することができる。

問 1 表 1 中の(A)から(I)に入る数字を答えよ。

問 2 塩素には ^{35}Cl と ^{37}Cl の同位体が存在する。塩素の原子量を 35.5 とすると表 2 中の(J)と(K)に入る存在比(%)を整数で答えよ。計算式も示せ。

問 3 下線部 1 について、 α 線、 β 線、 γ 線が知られているが、それぞれに該当する適切な説明文を①から⑥より選んで答えよ。一つの放射線について複数解答してもよい。

- ① ヘリウムの原子核の流れである。
- ② 電磁波である。
- ③ 電子の流れである。
- ④ 三つの放射線の中で透過力は最も小さい。
- ⑤ 三つの放射線の中で透過力は中程度である。
- ⑥ 三つの放射線の中で透過力は最も大きい。

問 4 文中の ア に入る語を答えよ。

問 5 下線部 2 について、 ^{14}C は壊変して ^{14}N となる。この壊変で放出される放射線を「 α 線」、 「 β 線」、 「 γ 線」の中から一つ選んで答えよ。

問 6 下線部 3 について、枯木の炭素に含まれる ^{14}C の存在比を調べると、大気中の二酸化炭素に含まれる ^{14}C の存在比に対して 25 % であった。この結果から、木が枯れたのは 11460 年前であることが推定された。これらの情報から ^{14}C の半減期を求めよ。計算式も示せ。

II 次の文章を読み、問1から問9に答えよ。

(配点：50点)

リンは天然中に単体としては存在せず、例えばリン鉱石中にリン酸カルシウムとして含まれる。リン酸カルシウムに硫酸を加えて処理すると、2種類のカルシウム塩の混合物が得られる。

¹この混合物は とよばれている。

リン鉱石にけい砂とコークスを混ぜ、電気炉中で溶融させると蒸気が発生する。これを水中で固²化させると、リンの単体である が得られる。 を窒素の中に入れて約250℃で長時間加熱すると、 の同素体である が得られる。 は に比べると反応性に乏しく、 の発火点が約35℃であるのに対し、 の発火点は約260℃である。 や を空气中で燃焼させると、白い粉末の が得られる。酢酸を とともに加熱すると、酢酸は中性の になる。一方、³ を多量の水に溶解させて加熱すると、リン酸が得られる。

リン酸の水溶液は同濃度の酢酸よりは強いが塩酸よりは弱い酸性を示し、リン酸の濃い水溶液にメチルオレンジを指示薬とする pH 試験紙を浸すと、試験紙の色は となる。また、水素と酸素の酸化還元反応による化学エネルギーを、電気エネルギーとして取り出すタイプの電⁴池の電解質としてリン酸の濃い水溶液を利用するものがある。

リン酸水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を少しずつ加えると、リン酸二水素ナトリウムおよびリン酸水素二ナトリウムを含んだ水溶液が得られる。リン酸二水素ナトリウムは、次の反応により H_2PO_4^- が電離している。



一方、リン酸水素二ナトリウムは、次の反応により HPO_4^{2-} が電離している。



①式や②式で生じた2種類の陰イオンは、水溶液中でブレンステッドとローリーの定義における酸としても塩基としてもはたらく。⁵

問1 下線部1の化学反応式を答えよ。

問2 下線部2について、けい砂の主成分を化学式で答えよ。また、コークスの主成分を元素記号で答えよ。

問 3 文中の **ア** から **エ** に入る適切な物質名を答えよ。また, **ア**, **ウ**, **エ** の主な用途を, 下記の括弧内からそれぞれ一つずつ選んで答えよ。
〔 乾燥剤, 食品添加物, 脱酸素剤, 肥料, マッチ箱の摩擦面 〕

問 4 文中の **オ** に適する物質の構造式を記せ。

問 5 文中の **カ** に適する色を, 下記の括弧内から一つ選んで答えよ。
〔 濃緑色, 黄緑色, 淡黄色, 赤色, 淡青色, 濃青色 〕

問 6 下線部 3 の化学反応式を示せ。

問 7 下線部 4 の電池の名称を答えよ。また, 下の図はこの電池の模式図であり, 正極板も負極板も白金触媒をつけた多孔質の黒鉛板でできている。図中の矢印は物質の流れを示しているが, 下の図中の(①)から(④)に入るもっとも適切な物質を下記の括弧内から一つずつ選んで答えよ。なお, 同じ語または語句を繰り返し選んでもよい。

〔 酸素, 水素, 酸素と生成した水, 水素と生成した水, 水 〕

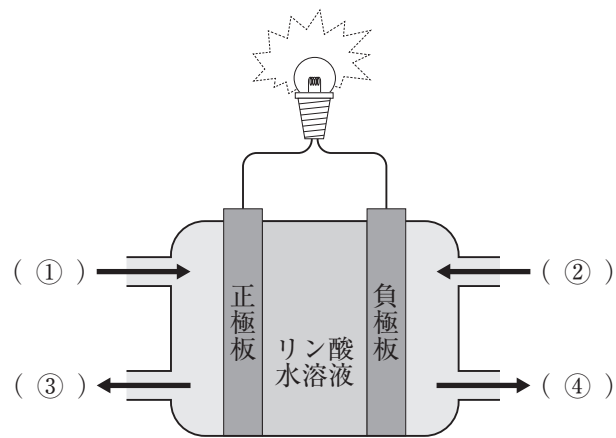


図 電池の模式図

問 8 下線部 5 について、①式の H_2PO_4^- および②式の HPO_4^{2-} が塩基としてはたらく場合の加水分解の式をそれぞれ記せ。

問 9 リン酸は水中で下記のように 3 段階で電離する。また、 25°C における各段階の酸の電離定数 K_{a1} , K_{a2} , K_{a3} は、各式の右に示す値とする。水のイオン積を $K_w = 1.0 \times 10^{-14}(\text{mol/L})^2$ として下記の(1)および(2)に答えよ。

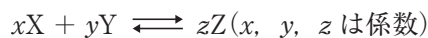


- (1) 文中の①式で生じた H_2PO_4^- および②式で生じた HPO_4^{2-} について、塩基の電離定数をそれぞれ K_{b2} , K_{b3} とする。 K_{b2} を K_{a1} と K_w を用いて表せ。さらに、 K_{b3} を K_{a2} と K_w を用いて表せ。導出の過程も示せ。
- (2) K_{b2} と K_{b3} の値を求め、その計算結果に基づき、リン酸二水素ナトリウム (NaH_2PO_4) 水溶液およびリン酸水素二ナトリウム (Na_2HPO_4) 水溶液の液性を「酸性」, 「中性」, 「塩基性」の中からそれぞれ一つずつ選んで答えよ。計算の過程ならびにその液性だと考えた理由も示せ。

Ⅲ 次の文章を読み、問 1 から問 5 に答えよ。

(配点：50 点)

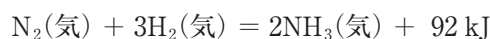
気体 X と気体 Y から気体 Z を生じる可逆反応は次のように表される。



この可逆反応が平衡状態にあるとき、濃度・圧力・温度などの条件を変化させると、平衡が移動して新たな平衡状態になる。また、平衡時の各物質のモル濃度の間には次のような関係が成り立つ。K を平衡定数という。

$$\frac{[Z]^z}{[X]^x[Y]^y} = K$$

窒素は空気の体積の約 78 % を占めており、アンモニアの合成原料となる。窒素と水素からアンモニアが生成する反応は可逆反応であり、次の熱化学方程式で示される。



また、窒素は常温では化学的に安定であるが、空気中で火花放電を行うと、その一部が酸素と化合して一酸化窒素となる。一酸化窒素は空気中で直ちに酸化され、二酸化窒素となる。なお、実験室では、二酸化窒素は銅に濃硝酸を加えて発生させる。また、二酸化窒素は赤褐色の気体であり、その一部が室温では無色の気体である四酸化二窒素に変化する。この反応は可逆反応であり、平衡状態にあるとき、冷却して温度を低くすると赤褐色が薄くなるが、加熱して温度を高くすると赤褐色が濃くなる。

問 1 下線部 1 の気体 X と気体 Y から気体 Z を生じる可逆反応に関して、この可逆反応が 400 °C と 700 °C におけるいろいろな圧力のもとで平衡状態になったときの気体 Z の体積百分率を図 1 に示す。次の(1)および(2)に答えよ。

- (1) この反応の正反応について、「吸熱反応」、「発熱反応」、「どちらでもない」の中から当てはまるものを一つ選んで答えよ。
- (2) この反応の係数 x , y , z の関係について、「 $x + y = z$ 」、「 $x + y > z$ 」、「 $x + y < z$ 」の中から当てはまるものを一つ選んで答えよ。

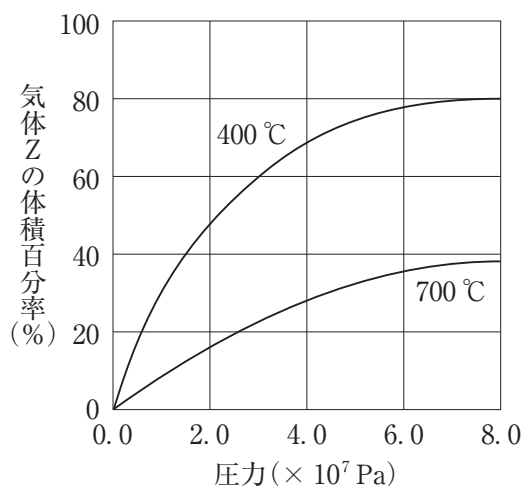


図 1 気体 X と気体 Y から気体 Z を生じる可逆反応が、400 °C と 700 °C において平衡状態になったときの圧力と気体 Z の体積百分率の関係

問 2 下線部 2 の窒素と水素からアンモニアが生成する反応に関して、次の(1)から(3)に答えよ。

(1) 窒素と水素を等物質量ずつ容器に入れ、この可逆反応が一定温度で平衡状態になったとき、この状態に関する(ア)から(オ)の記述のうちから、正しいものを二つ選んで答えよ。

- (ア) N_2 と H_2 の物質量の和が NH_3 の物質量と等しくなる。
- (イ) NH_3 の濃度は時間が経っても変わらない。
- (ウ) NH_3 が分解されず、 N_2 と H_2 も反応しなくなる。
- (エ) NH_3 が生成する速さと分解する速さが等しくなる。
- (オ) N_2 と H_2 と NH_3 の物質量の比が 1 : 3 : 2 になる。

(2) この可逆反応が平衡状態にあるとき、温度・圧力とアンモニアの割合との関係を図 2 に模式的に示す。最も適切に表したグラフを(カ)から(ケ)のうちから一つ選んで答えよ。

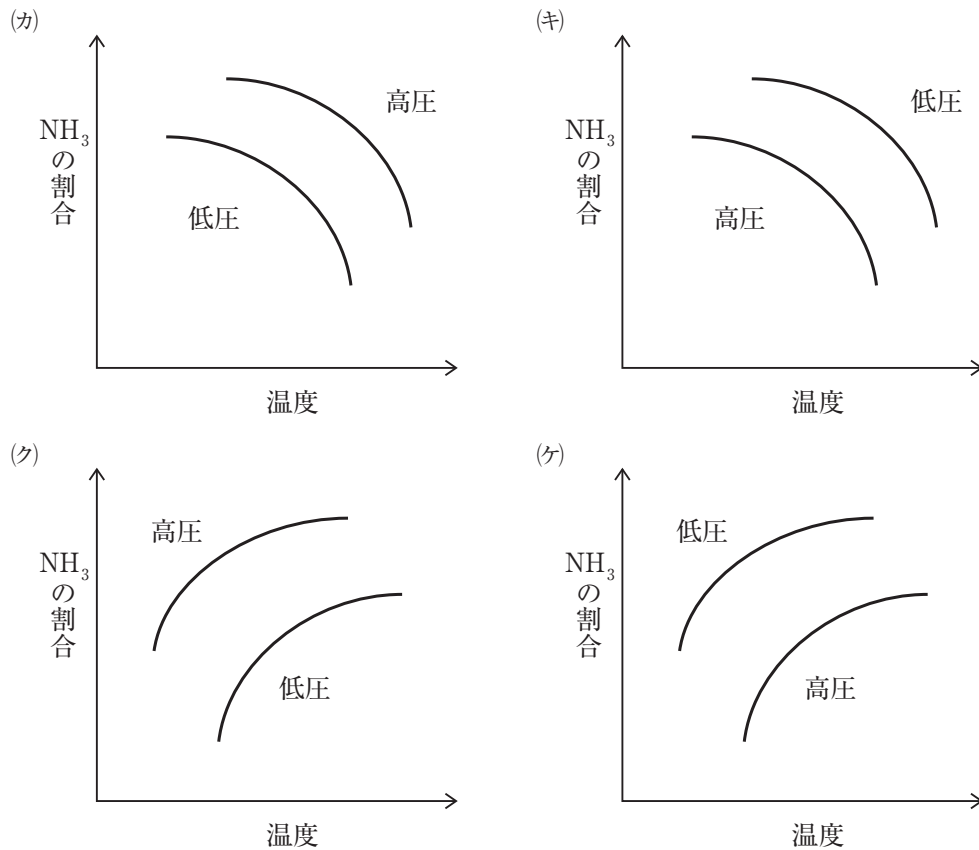


図 2 窒素と水素からアンモニアが生成する反応が平衡状態にあるときの温度・圧力とアンモニアの割合との関係

(3) ある温度で窒素 1.0 mol と水素 3.5 mol を 10 L 容器に入れ、アンモニア 1.0 mol を生じて平衡状態になったとする。このときの平衡定数 K を求めよ。計算式も示せ。

問 3 下線部 3 の反応について、化学反応式を示せ。

問 4 水素、アンモニア、一酸化窒素、二酸化窒素を実験室で生成するとき、最適な捕集方法を「上方置換」、「下方置換」、「水上置換」の中からそれぞれ選んで答えよ。なお、同じものを繰り返し選んでもよい。

問 5 下線部 4 に関して、次の(1)および(2)に答えよ。

(1) 二酸化窒素と四酸化二窒素の可逆反応が一定温度で平衡状態にあるとき、次の①から④の操作をそれぞれ行ったとする。

- ① 触媒を加える。
- ② 容器を圧縮(加圧)する。
- ③ 容器の体積を一定としたままで、アルゴンガスを加える。
- ④ 容器の全圧を一定としたままで、アルゴンガスを加える。

このとき、どのような変化がそれぞれ生じるか。以下の記述 A から C のうちより一つ選んで答えよ。なお、同じものを繰り返し選んでもよい。

- A : 平衡が移動し、赤褐色が少し濃くなる。
- B : 平衡が移動し、赤褐色が少し薄くなる。
- C : 平衡は移動しない。

(2) ゴム栓で先端に封をした注射器を2本用意する。1本には平衡状態になった二酸化窒素と四酸化二窒素の混合気体、もう1本には同体積の空気を入れる。室温 20℃ の実験室にて、空のビーカーを用意し、これら2本の注射器を図3のように立てる。そして、注射器を立てたまま、図3のようにビーカーに60℃の温水を加える。

温水を加えたまま静置したとき、以下の⑤から⑧の記述について、正しいものは○、誤っているものは×を示せ。なお、実験室の温度・気圧および温水の温度は変わらないこととし、注射器のピストンは滑らかに動くものとする。

- ⑤ 注射器に入れた混合気体と空気の体積は等しく増加する。
- ⑥ 混合気体では、発熱反応の向きに平衡が移動する。
- ⑦ 混合気体では、平衡定数 K の値が変化する。
- ⑧ 混合気体では、気体分子の総数が増加する。

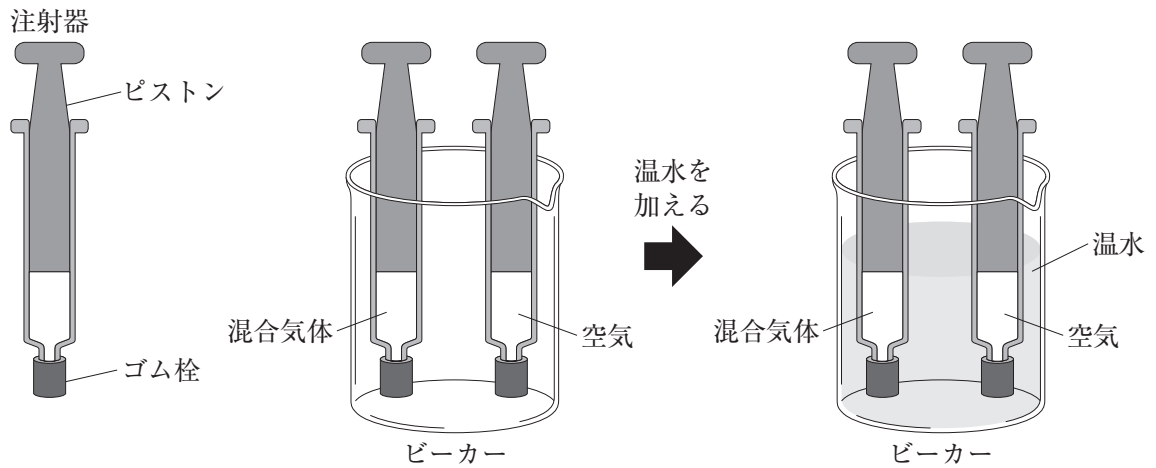


図3 混合気体、混合気体と同体積の空気をそれぞれ入れた注射器を用意し、これら2本の注射器をビーカーに立てたものと温水を加えた直後の様子

IV 次の文章を読み、問1から問6に答えよ。

(配点：50点)

生物のすべての細胞の中には核酸という高分子化合物が存在しており、遺伝情報をもつデオキシリボ核酸(DNA)とタンパク質の合成に関わるリボ核酸(RNA)がある。どちらも単量体はリン酸、糖、窒素を含む環状の塩基が共有結合した **ア** と呼ばれる化合物である。糖は5個の炭素からなる **イ** であり、DNAではRNAの一つの-OHが **ウ** に置換された構造をとっている。DNAの塩基は4種類あるが、そのうちアデニンはチミンだけ、グアニンはシトシン¹だけと水素結合して二重らせん構造をとる。このような関係性を **エ** という。RNAの塩基も4種類あり、3種類はDNAと同じ塩基で1種類はチミンの代わりにウラシルとなっている。

RNAには伝令RNA(mRNA)、転移RNA(tRNA)、リボソームRNA(rRNA)がある。mRNAはDNAの遺伝情報に従って合成されたRNAであり、mRNAの連続した三つの塩基配列1組(コドン)²が一つのアミノ酸に対応している。コドンに対応したアミノ酸はtRNAによってリボソームに運ばれ、次々とペプチド結合してタンパク質が合成されるが、これを翻訳という。アミノ酸は側鎖の種類によって性質が異なり、中性アミノ酸、酸性アミノ酸、塩基性アミノ酸がある。塩基性アミノ酸には **オ** などがある。また、アミノ酸はそれぞれ特定のpHで正の電荷と負の電荷がつりあい、全体の電荷が0になる。このときのpHを **カ** という。

問1 文中の **ア** から **カ** にあてはまる語、もしくは化学式を下の選択肢の中からそれぞれ一つずつ選んで答えよ。

〔 三重点, 臨界点, 等電点, ヘキソース, ペントース, トリオース,
可逆性, 相補性, 互変異性, $-H$, $-CH_3$, $-NH_2$, システイン, ヒスチジン,
プロリン, ヌクレオチド, ヌクレオシド, ポリヌクレオチド 〕

問 2 下線部 1 について、以下の(1)および(2)に答えよ。

- (1) DNA の塩基においてアデニンの物質量の割合が 26 % であるとき、グアニンの物質量の割合は何% か答えよ。計算の過程も示せ。
- (2) アデニン-チミン間では水素結合が二つなのに対し、グアニン-シトシン間では水素結合が三つある。アデニン-チミン間の水素結合(図 1)を参考に解答用紙にシトシンの構造を記した上で、グアニン-シトシン間の水素結合を点線を用いて記せ。

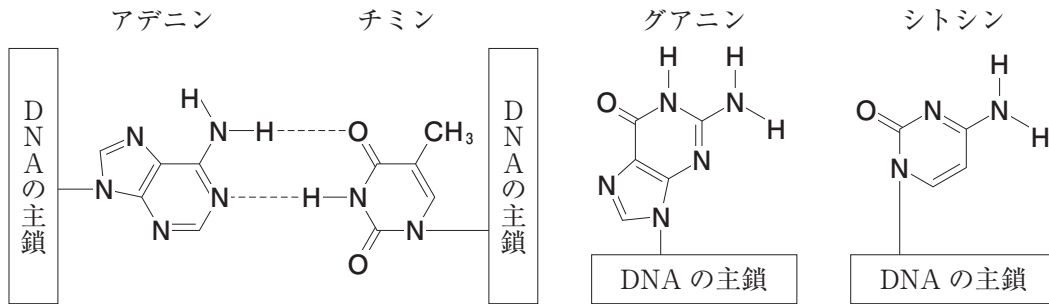


図 1 DNA の 4 種類の塩基構造(左図の点線はアデニンとチミン間の水素結合を表している。)

問 3 生体内のエネルギー貯蔵物質であるアデノシン三リン酸(ATP)はリボースとアデニンからなるアデノシンに、三リン酸が結合したものである(図 2)。ATP のリボースは、5 位の炭素原子に結合した $-OH$ が三リン酸とリン酸エステル結合し、1 位の炭素原子に結合した $-OH$ がアデニンの 9 位の窒素原子に結合した $-H$ と脱水縮合した構造をとっている。ATP の構造式を記せ。

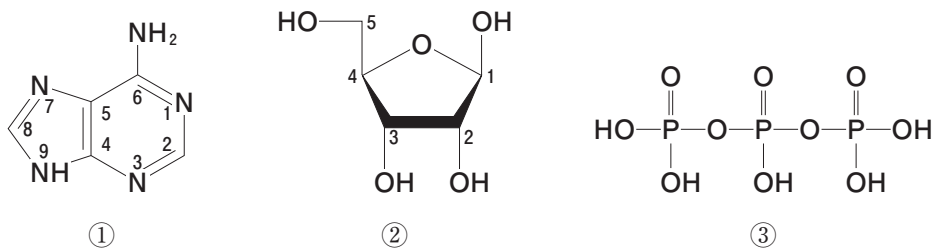


図 2 構造式(①はアデニン、②はリボース、③は三リン酸を表している。構造式中の数字は、原子の位置番号を表している。)

問 4 下線部 2 について、下の表を参照しながら以下の(1)および(2)に答えよ。

- (1) すべて異なる塩基からなるコドンに対応するアミノ酸は何種類存在するか答えよ。
 (2) 4種類の塩基をランダムに三つ並べたとき、酸性アミノ酸に対応するコドンができる確率は何%か答えよ。計算の過程も示せ。

表 コドンとそれに対応するアミノ酸
 (ウラシル：U, シトシン：C, アデニン：A, グアニン：G)

コドンの 1番目の 塩基	コドンの2番目の塩基								コドンの 3番目の 塩基
	U		C		A		G		
U	UUU	フェニル アラニン	UCU	セリン	UAU	チロシン	UGU	システイン	U
	UUC		UCC		UAC		UGC		C
	UUA	ロイシン	UCA		UAA	*終止コドン	UGA	*終止コドン	A
	UUG		UCG		UAG		UGG	トリプトファン	G
C	CUU	ロイシン	CCU	プロリン	CAU	ヒスチジン	CGU	アルギニン	U
	CUC		CCC		CAC		CGC		C
	CUA		CCA		CAA	グルタミン	CGA		A
	CUG		CCG		CAG		CGG		G
A	AUU	イソ ロイシン	ACU	トレオニン	AAU	アスパラギン	AGU	セリン	U
	AUC		ACC		AAC		AGC		C
	AUA		ACA		AAA	リシン	AGA	アルギニン	A
	AUG	メチオニン	ACG		AAG		AGG		G
G	GUU	バリン	GCU	アラニン	GAU	アスパラギン酸	GGU	グリシン	U
	GUC		GCC		GAC		GGC		C
	GUA		GCA		GAA	グルタミン酸	GGA		A
	GUG		GCG		GAG		GGG		G

*対応するアミノ酸がなく翻訳反応を終結させる役割をもつコドン

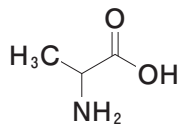
問 5 アミノ酸は図3のように水溶液中で陽イオン、双性イオン、陰イオンが平衡状態をとって存在している。陽イオン、陰イオンの構造式を参考にして四角内の双性イオンの構造式を記せ。Rはアミノ酸の側鎖を示している。



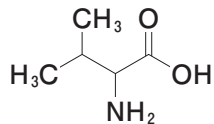
図3 水溶液中におけるアミノ酸の電離平衡

問 6 下に示した①から⑥のアミノ酸のうち、不斉炭素原子をもたないアミノ酸と、不斉炭素原子を2個もつアミノ酸をそれぞれ番号で答えよ。

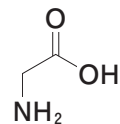
①



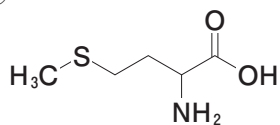
②



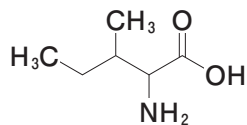
③



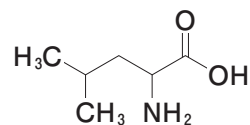
④



⑤



⑥



V 次の文章を読み、問1から問7に答えよ。

(配点：50点)

分子内に炭素間三重結合を一つ含む鎖式不飽和炭化水素を **ア** という。**ア** の分子式をC、Hおよびn($n \geq 2$)を用いた一般式で表記すると **あ** と書くことができる。ここで、三重結合をもち分子式 **あ** で表される化合物のうち $n = 2$ であるものは **イ** と呼ばれ、 $n = 3$ であるものは **ウ** と呼ばれる。**イ** のつくり方には、石油に含まれる炭化水素を熱分解する方法や炭化カルシウムに水を加えてつくる方法がある。

イ からはさまざまな化合物が合成される。例えば、1分子の **イ** に1分子の水素を付加させると **エ** が生じる。また、**イ** を赤熱した鉄に触れさせると、3分子が重合し **オ** が合成される。さらに **イ** は合成繊維の原料にもなる。

問1 文章中の **ア** から **オ** に入る適切な語句を答えよ。

問2 文章中の **あ** に入る適切な分子式を答えよ。

問3 下線部1で示した炭化カルシウムから化合物 **イ** を合成するための化学反応式を示せ。

問4 化合物 **エ** から生じる化合物(a)、(b)および(c)について、以下の(1)から(6)に答えよ。

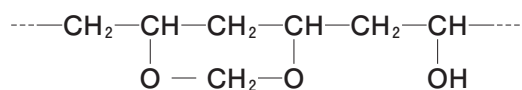
- (1) リン酸触媒下で1分子の化合物 **エ** に1分子の水を付加させることで生じる化合物(a)の名称を答えよ。
- (2) 化合物(a)には構造異性体の一つ存在する。その構造異性体の名称と構造式を答えよ。
- (3) 化合物(a)に硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液を加えて加熱し、蒸留することで得られる化合物(b)の名称を答えよ。
- (4) 化合物(b)をさらに酸化することで得られる化合物(c)の名称を答えよ。
- (5) 化合物(a)と化合物(c)の混合物に少量の濃硫酸を加えて加熱することで、水とともに得られる化合物の名称と構造式を答えよ。
- (6) 塩化パラジウム(II)および塩化銅(II)の水溶液を触媒とし、水中で化合物 **エ** を酸化することで得られる化合物は、上記の化合物(a)、(b)、(c)のうちどれか。記号で答えよ。

問 5 化合物 オ に関する次の I から V の記述について、正しいものは○を、誤っているものは×を示せ。

- I 炭素原子間の結合距離は同等ではなく、長い結合と短い結合の 2 種類が存在する。
- II 特有のにおいをもつ無色の液体で、水にほとんど溶けない。
- III 酸や塩基、酸化剤や還元剤とは、ほとんど反応しない。
- IV 安定な化合物であるが、付加反応は容易に起こる。
- V 不完全燃焼が起こりやすく、空気中では多量のすすを出しながら燃える。

問 6 下線部 2 について、以下の(1)から(4)に答えよ。

- (1) 1 分子の化合物 イ に 1 分子の酢酸を付加させることで得られる化合物(d)の名称と構造式を答えよ。
- (2) 化合物(d)を付加重合後、水酸化ナトリウム水溶液を加えることでけん化を行った。このとき、酢酸ナトリウムとともに得られる化合物(e)の名称を答えよ。
- (3) 化合物(e)にホルムアルデヒドを加え、ヒドロキシ基の一部をアセタール化することで、下図に示すような化合物(f)が得られる。化合物(f)の名称を答えよ。



- (4) 176.00 g の化合物(e)を原料として 184.88 g の化合物(f)が得られたとする。このとき、化合物(e)のヒドロキシ基の何% がアセタール化されたかを答えよ。なお、計算の過程も示すこと。

問 7 ア 以外でも分子式 あ で表すことができる化合物が存在する。ア を含めた分子式 あ で表されるすべての化合物について以下の(1)および(2)に答えよ。

- (1) $n \geq$ カ であった場合には構造異性体が存在する。カ に入る数字を答えよ。
- (2) $n =$ カ のとき、考えられるすべての構造異性体の構造式を示せ。