**1** 実在気体の状態方程式として次のファンデルワールスの状態方程式がよく使われている。温度(絶対温度) $T$, 1 mol あたりの体積 $V$, 圧力 $P$ の間に次の関係が成立する。$R$ は気体定数である。

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

$a$ は分子間力によって決まる定数, $b$ は分子の大きさを反映した定数でともに正である。理想気体からのずれを議論するための量 $Z$ を次のように定義する。

$$Z = \frac{PV}{RT}$$

理想気体では常に $Z = 1$ である。以下の問い(問 1 ～ 5)に答えなさい。

問 1 ファンデルワールスの状態方程式を用い, $Z$ が次式で表されることを示しなさい。

$$Z = \frac{V}{V - b} - \frac{a}{VRT}$$

問 2 同じ体積, 同じ温度で He と Ar の 2 種類の気体を考える。分子間力を無視した場合, どちらの気体の $Z$ が 1 に近い値になるか。理由とともに答えなさい。

問 3 温度 $T$ を一定のもとで, 圧力 $P$ を下げて体積 $V$ を非常に大きくすると $Z$ は 1 に近づき理想気体とみなせる。そのことを説明しなさい。

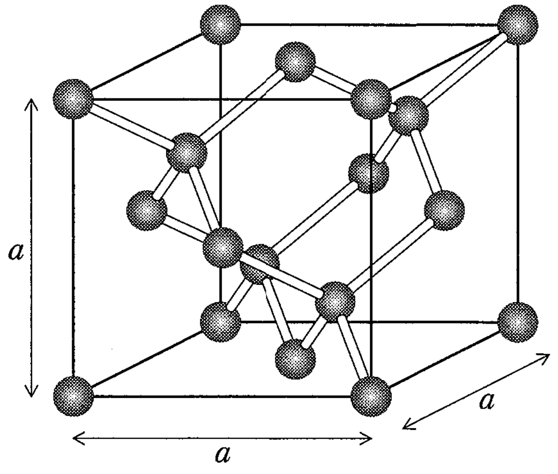
問 4 温度 $T$ を一定のもとで, 理想気体とみなせる問 3 の場合より圧力 $P$ をわずかに上げて体積 $V$ を小さくする。このとき He や $N_2$ のような極性のない原子・分子からなる気体では $Z$ が 1 より大きい。その理由を説明しなさい。また $NH_3$ のような極性のある分子からなる気体では $Z$ が 1 より少し小さい。その理由を説明しなさい。

問 5 問 4 で $NH_3$ のような気体では $Z$ が 1 より少し小さかった。体積 $V$ 一定のもとでさらに温度を下げると $Z$ の 1 からのずれは大きくなるか, それとも小さくなるか。理由とともに答えなさい。

**2** 水に関する次の文章を読み，以下の問い(問１～６)に答えなさい。

水分子は最外殻電子数６の酸素原子１個と最外殻電子数１の水素原子２個から成り立っており，O—H 単結合を二つもつことから，１分子あたりの共有電子対は［ a ］対，非共有電子対は［ b ］対である。このため，H—O—H がなす角度は［ c ］°となっている。液体の水はわずかに $H^+$ と $OH^-$ に電離しているが，①$H^+$ は１分子の水分子と結合して［ ア ］イオンを形成している。

水をプラスチック容器一杯に入れて凍らせると，容器が膨張する。この現象は，水以外のほとんどの物質が，液体から固体になると体積が減少し密度は大きくなるのとは異なる。この理由を氷の結晶構造から考えてみよう。１個の水分子がまわりの［ d ］個の水分子と水素結合し，酸素原子を頂点とする正四面体構造をとる。ダイヤモンドや［ イ ］などの単体は図のような正四面体構造をとるが，氷では図の原子の位置に酸素原子があると考えればよい。氷では酸素原子間の距離は $2.76 \times 10^{-8}$ cm，隣接する三つの酸素原子がなす角度 $\theta$(たとえば—O—H…O—H…O—の結合)は $\cos\theta = -\dfrac{1}{3}$ を満たしているので，図の単位格子の体積 $a^3$ は［ i ］$\times (2.76 \times 10^{-8})^3 \mathrm{cm}^3$ となる。一方，単位格子中の水分子数は［ ii ］個だから，単位格子中の質量は $\dfrac{[\ \mathrm{iii}\ ] \times [\ \mathrm{ii}\ ]}{6.02 \times 10^{23}}$ g となる。②この結果から氷の密度が計算でき，③水の密度より小さいことがわかる。




図

問 1　文中の［ a ］，［ b ］，［ d ］にあてはまる数をかきなさい。また，［ c ］にあてはまる最も適当な数を(90，104.5，120，180)の中からえらび，解答欄の正解を○で囲みなさい。

問 2　文中の［ ア ］，［ イ ］にあてはまる語句をかきなさい。

問 3　下線部①のイオンの構造式を，非共有電子対も含めてかきなさい。

問 4　文中の［ i ］～［ iii ］にあてはまる数をかきなさい。ただし，［ i ］は平方根を含んだままでよい。［ iii ］は小数点以下 1 けたまでかきなさい。

問 5　下線部②の密度を計算過程も示し，有効数字 2 けたで求めなさい。$6.02 \times 2.76^3 = 127$，$\sqrt{3} = 1.73$ を用いてもよい。

問 6　下線部③のようになる理由を，氷の結晶構造と氷が溶けて水となった状態との違いに注目して説明しなさい。

**3** 次の文章を読み，以下の問い(問1～7)に答えなさい。

硫酸で酸性にした過マンガン酸カリウム水溶液に，過酸化水素を混合したときの反応

$$2\,KMnO_4 + 5\,H_2O_2 + 3\,H_2SO_4$$
$$\rightarrow 2\,MnSO_4 + 5\,O_2 + 8\,H_2O + K_2SO_4 \qquad (i)$$

では，マンガンの酸化数が［ア］から［イ］に変化している。このように，①酸化還元反応は酸化数の変化を伴う化学反応であり，ある元素が酸化されたとき，この元素の酸化数は(　A　)し，還元されると酸化数は(　B　)する。また，(i)式の反応では過酸化水素は(　C　)として作用しているが，②反応によっては(　D　)としても働く。

金属と水や酸との酸化還元反応は，金属のイオン化傾向の大きさで反応性が異なる。［ウ］金属と呼ばれるナトリウムやカリウムは，イオン化傾向が非常に大きいため，常温の水とも激しく反応する。③これらは通常，石油(灯油)の中で保管する。イオン化傾向が［エ］よりも大きい亜鉛や鉄は，塩酸や希硫酸と反応して溶解する。一方，イオン化傾向が［エ］よりも小さい銅は，硝酸や熱濃硫酸とは反応するものの，塩酸や希硫酸とは反応しない。なお，鉄は銅よりもイオン化傾向が大きいが，表面が［オ］となるため，鉄は濃硝酸に溶解しない。金はイオン化傾向が非常に小さく，これらの酸とは反応しないが，濃硝酸と濃塩酸を1：3で混合した［カ］には溶解する。一方，酸にかえて，金属イオンの溶液に，これよりもイオン化傾向の大きな金属を入れたときにも酸化還元反応が起こる。この場合，④イオン化傾向の大きな金属が陽イオンとなって溶け出し，イオン化傾向の小さな金属が析出する。

問1　(　A　)～(　D　)に入る適切な語句の組み合わせを，以下の(a)～(d)から選び，記号で答えなさい。

(a)　A―増　加，B―減　少，C―酸化剤，D―還元剤
(b)　A―増　加，B―減　少，C―還元剤，D―酸化剤
(c)　A―減　少，B―増　加，C―酸化剤，D―還元剤
(d)　A―減　少，B―増　加，C―還元剤，D―酸化剤

問 2　酸化還元反応による酸化数の変化について，

(1)　［ア］，［イ］に入る酸化数をかきなさい。

(2)　二重下線部の，銅と熱濃硫酸の反応について，銅と反応して酸化数が変化する元素の元素名と反応前後の酸化数をかきなさい。

問 3　［ウ］～［カ］に入る適切な語句をかきなさい。

問 4　下線部①について，酸化還元反応を考えるときに酸化数が用いられる理由を，40 字以内でかきなさい。

問 5　下線部②に関して，硫酸で酸性にした水溶液中での過酸化水素とヨウ化カリウムの反応の化学反応式をかきなさい。

問 6　下線部③の理由を，40 字以内で説明しなさい。

問 7　下線部④に関して，5.25 g の亜鉛の板を，0.100 mol/L の硝酸銀水溶液(0.360 L)に浸してしばらく放置したところ，この板の質量が 6.09 g に増加していた。

(1)　この反応のイオン反応式をかきなさい。

(2)　この反応で，何 mol の亜鉛が溶けたか答えなさい。また，反応後に硝酸銀の濃度は何 mol/L になったか答えなさい。なお，計算過程も示し，有効数字 2 けたで答えなさい。

**4** 次の文章を読み，以下の問い(問1～6)に答えなさい。

炭素と水素と酸素のみからなる，炭素数が10以下の三つの純粋な化合物A, B, Cがある。これらの化合物が何かを調べるため，化合物A, B, Cをそれぞれ20.0 mgとり酸素の気流中で完全に燃焼させたところ，どの化合物からも水が12.0 mg，二酸化炭素が29.4 mg生じた。①

化合物A, B, Cの性質を調べたところ，次のことがわかった。化合物A, B, Cはどれもよく水に溶けた。化合物Aの水溶液はリトマス紙の色を変化させなかったが，化合物Bと化合物Cの水溶液は，どちらも青色リトマス紙を赤色に変えた。化合物Aは②フェーリング液を還元した。化合物Bは，化合物Bどうしでエステルを生成した。化合物Cは刺激臭をもつ液体であった。化合物Cと十酸化四リンを反応させると，化合物Cの2分子から水が1分子とれて化合物Dが得られた。③この化合物Dをアニリンに作用させると，化合物Eと化合物Cが得られた。

さらに次の実験を行った。

実験 1　9.80 gの化合物Aを1.00 kgの水に溶かし，この水溶液の凝固点を正確に測ったところ－0.10 ℃であった。

実験 2　10.0 gの化合物A, B, Cをそれぞれ水に溶かして1.00 Lの水溶液とした。これらの水溶液の浸透圧を測ったところ，化合物Bでは化合物Aの約2倍，化合物Cでは化合物Aの約3倍であった。

問 1　下線部①に関して，化合物A, B, C中の，炭素の個数，水素の個数，酸素の個数の比を，最も簡単な整数の比で表しなさい。また計算過程もかきなさい。

問 2　下線部②に関して，このとき生じた沈殿の色をかきなさい。また，化合物Aと同じくフェーリング液を還元する化合物を次の中から一つあげ，その名称と構造式をかきなさい。

メタノール，エタノール，ホルムアルデヒド，ベンゼン，クロロホルム，スクロース

問 3　問 1 の結果と実験 1，実験 2 の結果とから，化合物 A，B，C の分子式を求めなさい。また答えを導き出した過程もかきなさい。

ただし，純粋な水の凝固点は 0.00 ℃ とし，水のモル凝固点降下の値は 1.85 K･kg/mol を用いなさい。また，これらの化合物は電離しないか，電離度はきわめて小さいので，電離が浸透圧に与える影響はないものとする。

問 4　化合物 A として考えられる物質の名称を一つかきなさい。

問 5　化合物 B の中には不斉炭素原子が存在した。化合物 B の名称と構造式をかきなさい。また，この構造式中にある不斉炭素原子を〇で囲みなさい。光学異性体の区別は示さなくてもよい。

問 6　下線部③に関して，この反応の化学反応式を構造式を用いてかきなさい。また化合物 C，D，E の名称をかきなさい。

**5** 次の文章を読み，以下の問い(問１～６)に答えなさい。

分子式が$C_4H_{10}O$の化合物には，七つの構造異性体が存在する。そのうちの四つはヒドロキシ(ヒドロキシル)基をもつ化合物A～Dであり，残りの三つは［ア］結合(基)をもつ化合物である①。化合物A～Dに硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液を作用させると，化合物A以外は酸化された。このとき，直鎖状の化合物Bからは化合物Eが，化合物Cからは化合物Fが，また，化合物Dからは化合物Gが生成した。化合物EとFは，アンモニア水を加えた硝酸銀水溶液とともに加熱すると銀鏡反応を示したが，化合物Gは銀鏡反応を示さなかった。化合物Gは酢酸カルシウムの乾留(熱分解)②により生成する［イ］と同じ官能基をもつ。化合物Gや［イ］は，化合物EやFの化合物群と区別され，［ウ］の名称をもつ化合物群に属する。

化合物EとFを酸化すると，［エ］と呼ばれる官能基を持つ化合物が生じた。化合物Eから生成した化合物Hに炭酸水素ナトリウムを反応させると気体が発生した③。発生した気体を十分な量の水酸化カルシウムの飽和水溶液に吹き込むと，白色の沈殿が析出した④。また，化合物Hと化合物Cとを縮合させると化合物Iが生成した。

問１　文中の［ア］～［エ］に適切な語句をかきなさい。

問２　化合物A～Iの構造式をかきなさい。

問３　下線部①の三つの化合物の構造式をかきなさい。

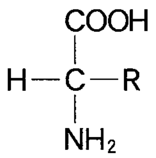
問４　下線部②で起こる反応を化学反応式でかきなさい。

問５　下線部③で起こる反応を化学反応式でかきなさい。

問 6　下線部④で沈殿が 2.50 g 得られた。下線部③で何 g の化合物Hが反応したことになるかを，計算過程も示して，有効数字 2 けたで答えなさい。ただし，下線部③で発生した気体は，下線部④の過程ですべて反応して沈殿を生じ，この沈殿は飽和水酸化カルシウム水溶液にまったく溶けないものとする。

**6**　次の文章ⅠおよびⅡを読み，以下の問い(問1～5)に答えなさい。

Ⅰ　$\alpha$-アミノ酸は図1に示す一般構造を持つ。タンパク質は$\alpha$-アミノ酸どうしのペプチド結合と呼ばれる [ア] により形成される重合体である。タンパク質の多くは$\beta$-シート構造，すなわち，隣り合う鎖どうしが [イ] を介して多くのポリペプチド鎖が並行に並んだ板状構造をもつ。また，システインの側鎖どうしはジスルフィド結合と呼ばれる [ウ] により，タンパク質分子内または分子間の架橋を形成することがある。一部のタンパク質は，システインに含まれる硫黄原子やヒスチジンに含まれる窒素原子を介して，[エ] によって亜鉛や鉄などと錯イオンを形成している。バリンなどの無極性の側鎖を持つアミノ酸は，側鎖の原子間の接触が最大になるようにタンパク質分子内に密に詰め込まれており，無極性側鎖間の [オ] がタンパク質の立体構造の安定化に寄与している。タンパク質分子内のアスパラギン酸とリシンは水溶液中で電荷をもち，両者間で [カ] を形成してタンパク質の立体構造を安定化している。



$\alpha$-アミノ酸の
一般構造

R：側鎖（または置換基）

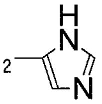
| | —R |
|---|---|
| グリシン | —H |
| システイン | $—CH_2—SH$ |
| ヒスチジン | $—CH_2—$  |
| バリン | $—CH(CH_3)—CH_3$ |
| アスパラギン酸 | $—CH_2—COOH$ |
| リシン | $—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—NH_2$ |

図1

問1　文中の [ア] ～ [カ] にあてはまる最も適切な語句を下から番号で選びなさい。なお，同じ番号を複数回選んでもよい。

1. イオン結合　　2. 金属結合　　3. 共有結合　　4. 配位結合
5. 水素結合　　6. ファンデルワールス力

問 2　2分子のグリシンが鎖状のジペプチドを形成する化学反応式をかきなさい。また，グリシン10分子がペプチド結合でつながった鎖状のペプチドの分子量を求めなさい。計算式も示し，整数で答えなさい。

問 3　図2は，あるタンパク質の$\beta$-シート構造の一部を示したものである。図中で［イ］を形成する原子間をすべて点線で結びなさい。

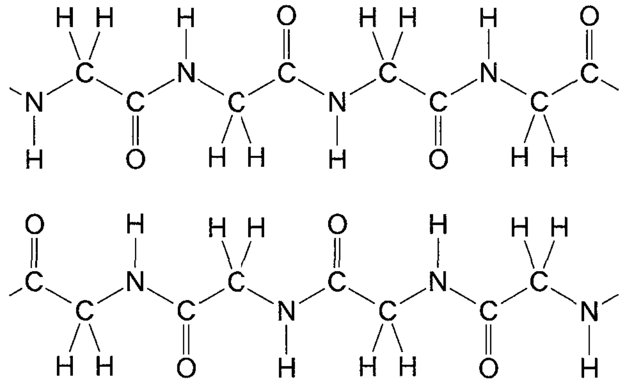


図 2

II　アスパラギン酸を，少量の濃硫酸を含むエタノール中で煮沸したところ，アスパラギン酸以外に三つのアスパラギン酸由来の化合物(①〜③)が得られた。これら四つの化合物の混合水溶液の少量をpH 6.0の緩衝液で湿らせたろ紙の中央(図3，✕の位置)にたらし，図3のように電極を配置して高電圧をかけた。その後，ニンヒドリン溶液を噴霧してドライヤーで加熱したところ，四つの化合物は，点線で囲ったA〜Cどれかの位置に紫色のスポットとして検出された(図3)。

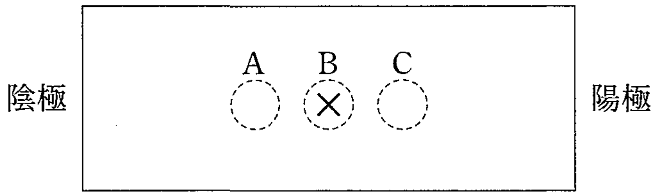



図 3

問 4　下線部の反応で得られたアスパラギン酸由来の化合物(①〜③)の構造式をかきなさい。ただし，どの化合物に①〜③を対応させるかは任意とし，光学異性体は考慮しない。また，①〜③はA〜Cのどの位置に検出されたかを答えなさい。

問 5　この実験をpH 6.0の緩衝液の代わりにpH 1.0の緩衝液を用いて行ったとすると，問 4 で対応させたアスパラギン酸由来の化合物(①〜③)はそれぞれ下の(a)〜(c)のどの位置に検出されると考えられるか。また，pH 12.0の緩衝液を用いた場合はどうなると考えられるか。それぞれ(a)〜(c)の記号で答えなさい。

(a)　最初にたらした位置より陰極側

(b)　最初にたらした位置

(c)　最初にたらした位置より陽極側