

# 化学

解答は解答用紙の所定の欄に記入すること。

モル濃度を表記する記号としては [ ] を用いよ (例えば, 化合物 A のモル濃度は [A] と記す)。なお, 必要であれば, 次の値を用いよ:  $\sqrt{2}=1.414$ ,  $\sqrt{3}=1.732$ ,  $\sqrt{5}=2.236$ ,  $\sqrt{7}=2.646$ ,  $\log_{10}2=0.301$ ,  $\log_{10}3=0.477$ ,  $\log_{10}7=0.845$ 。また, 原子量としては次の値を用いよ。  
H, 1.00; C, 12.0; N, 14.0; O, 16.0; S, 32.0; Cl, 35.5; K, 39.0; Ar, 40.0; Cr, 52.0; Ag, 108; I, 127。

## I 次の設問に答えよ。

1. 下記の文章を読み, (ア) ~ (オ) に入る適切な語句, 数字を答えよ。

メチオニン (側鎖:  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_3$ ) とシステイン (側鎖:  $-\text{CH}_2-\text{SH}$ ) はともに硫黄を含むアミノ酸である。(ア) の側鎖は酸化されやすく, 2つの (ア) の間に作られる (イ) と呼ばれる共有結合はタンパク質の立体構造の形成と安定化に非常に重要な役割を果たす。2つの (ア) がペプチド結合したジペプチドには (ウ) 個の光学異性体が存在する。一方, 2つの (ア) が (イ) により結合した分子には (エ) 個の光学異性体が存在する。また, メチオニン 2 分子とシステイン 1 分子からなるトリペプチドには (オ) 個の異性体 (光学異性体を含む) が存在する。

2. ある密閉容器の蓋を開けて, 大気中で充分放置した後, 密封して容器の質量を測定したところ,  $a \text{ g}$  であった。次に, 同温・同圧において, この容器にアルゴンガスを充満させたところ,  $b \text{ g}$  となり, 気体 A を封入したときには  $c \text{ g}$  となった。このとき, 気体 A の分子量は,

$$\frac{\boxed{\text{ア}} a + \boxed{\text{イ}} b + \boxed{\text{ウ}} c}{\boxed{\text{エ}} a + \boxed{\text{オ}} b + \boxed{\text{カ}} c} \times \boxed{\text{キ}}$$

と表せる。(ア) ~ (キ) に適切な整数値を記せ。また,  $a$ ,  $b$ ,  $c$  がそれぞれ 22.80, 23.00, 23.07 であるとき, 考えられる気体は何か。気体 A の分子量を小数第 1 位まで求め, その化合物名を以下の中から選び, 記号で答えよ。ただし, ここでは, 大気は窒素と酸素のみからなるものとし, その割合は 4 : 1 とせよ。

- (A) 酸素      (B) 二酸化炭素      (C) 二酸化硫黄      (D) アンモニア

II 次の文を読み、設問に答えよ。

銀は、11 族に属する元素で原子番号は 47 である。その単体は熱伝導性、電気伝導性ともに、すべての金属の中で最大である。空気中では酸化されにくく、逆に 酸化銀を加熱すると銀が析出する。 (a)

銀は 1 mol/l の塩酸には溶けないが、酸化力の強い熱濃硫酸や硝酸には溶ける。 (b) 銀を濃硝酸に溶かしたときに生じる (c) 硝酸銀は無色の結晶で、水によく溶ける。 (d) 硝酸銀の水溶液に少量のアンモニア水を加えると褐色の酸化銀が沈澱する。 (e) さらに、アンモニア水を少しずつ加えていくと、沈澱が消失し、無色の水溶液になる。これを (f) アンモニア性硝酸銀溶液 という。

1. 銀の同位体のうち質量数 107 のものの電子、陽子、中性子の数はそれぞれ何個か。また、その電子配置を例にならって示せ。

例) 水素原子 H : K (1)

2. 下線部 (a) の反応式を示せ。

3. 下線部 (b) において、銀が 1 mol/l の塩酸に溶けない理由を簡潔に答えよ。

4. 下線部 (c) の反応式を示せ。

5. 下線部 (d) の硝酸銀水溶液を用いて【実験 1】のような滴定を行った。ただし、25℃における塩化銀の溶解度積 ( $K_{sp,A}$ ) は  $1.68 \times 10^{-10} (\text{mol/l})^2$ 、クロム酸銀の溶解度積 ( $K_{sp,B}$ ) は  $1.12 \times 10^{-12} (\text{mol/l})^3$  とする。なお、以下の実験はすべて 25℃ でおこなったものとする。

【実験 1】 ある食塩水の濃度を求めるために、この食塩水 10.00 ml をとり、水を加えて 50.00 ml とした。ここへ、0.100 mol/l のクロム酸カリウム水溶液 0.800 ml を加え、0.100 mol/l の硝酸銀水溶液で滴定したところ、13.51 ml を要した。

(i) この滴定法の有効性を確かめるために、以下に示すようなモデルを考えよう。

溶液 A には  $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$  の塩化物イオンと  $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$  のクロム酸イオンが含まれている。この溶液 A 100 ml に硝酸銀水溶液を徐々に加える。なお、このときの体積変化については無視できるものとする。

- 1) このとき、塩化銀、クロム酸銀を沈澱させるために必要な  $\text{Ag}^+$  の濃度を求めよ。導出過程も簡潔に記せ。また、塩化銀が先に沈澱する理由を簡潔に述べよ。

2) クロム酸銀が生成し始めるときに、塩化銀の沈澱を生成した陰イオンは何%沈澱しているか。導出過程も簡潔に記せ。

3) この滴定法について示した以下の文を読んで、(ア)～(ク)を適切に埋めよ。ただし、(ア)、(イ)、(ウ)にはイオン式、(エ)には分子式、(オ)には不等式、(カ)には式、(キ)にはイオン反応式、(ク)には言葉が入るようにせよ。

この滴定法は(ア)を含む溶液を適当な濃度の(イ)を指示薬として共存させ、(ウ)標準溶液で滴定する方法である。この滴定法は酸性溶液では有効ではない。(エ)が沈澱するためには、(オ)が成り立つ。これを解くと、 $[(ウ)] > (カ)$  が成り立つから、(イ)の(ウ)に対する感度は $[(イ)]$ を大きくすると高まることがわかるが、酸性では(キ)の反応が起こるため(イ)の濃度が減少し、感度が低下してしまうからである。また、(イ)は(ク)色であるので、あまり濃度が高いと、(エ)の色がわかりづらくなる。

4) この滴定の終点はどのようにして知ることができるのか。理由とともに簡潔に答えよ。

(ii) 食塩水のモル濃度と当量点における  $pCl (= -\log_{10} [Cl^-])$  を求めよ。導出過程も簡潔に記せ。

6. 下線部(e)の反応をイオン反応式で表せ。

7. 下線部(f)を用いて行った【実験2】について以下の問に答えよ。

【実験2】 分子量が100以下の化合物A 5.37 mgを完全燃焼させると、二酸化炭素 11.81 mg、水 6.44 mg が得られた。加熱した白金を触媒として化合物Aを空気酸化させると化合物Bが得られた。(g) この化合物Bを試験管に入れ、アンモニア性硝酸銀溶液を加えて穏やかに加熱すると、試験管の器壁が銀色に輝いた。

(i) 化合物Aの分子式を求め、示性式と化合物名を記せ。



(ii) 下線部(g)の反応の名称を書け。

Ⅲ 次の文を読み、設問に答えよ。

それぞれ一種類の不飽和脂肪酸 a, b, c とグリセリンとからなるエステルである純粋な油脂 A, B, C がある。油脂 1 g を完全にけん化するのに要する水酸化カリウムの mg 数をけん化価, 100 g の油脂に吸収されるヨウ素の g 数をヨウ素価と呼ぶ。これらの油脂のけん化価とヨウ素価を表 1 に示した。

表 1 油脂のけん化価とヨウ素価

油脂	けん化価	ヨウ素価
A	191.3	173.7
B	176.8	320.7
C	190.0	86.19

1. けん化価を  $p$ , ヨウ素価を  $q$  としたとき, これらの油脂の分子量  $M$  はどのような式で求められるか。また, 不飽和脂肪酸の分子量  $m$  を,  $M$  を用いて表せ。さらに, これらの不飽和脂肪酸 a, b, c の分子量および示性式を示せ。
2. 無機化合物と同様に有機化合物も分子が整然と並ぶほど結晶化しやすく, 固体になりやすい。この観点から純粋な不飽和脂肪酸 a ~ c を融点の低い方から高い方へ並べよ。また, そのように考える理由を簡潔に記せ。
3. 不飽和脂肪酸 a と b は必須脂肪酸とも呼ばれ, 生体内では合成できないために生体外から摂取する必要がある。必須脂肪酸は小腸から吸収されるが, このとき, 胆汁酸 (記号  で表す) が作るミセルと混合されて腸壁に向かう。図 1 に示すミセルにおいて, 必須脂肪酸 (記号  で表す; ただし, 矢印の始点側が炭化水素基側とする) はどのような形をとると考えられるか。解答用紙の図に必須脂肪酸の記号 (4 個) を用いて描画せよ。

また, アミノ酸であるグリシン (側鎖:  $-H$ ) やアラニン (側鎖:  $-CH_3$ ) はこのミセルの中に入りにくい。その理由を簡潔に述べよ。

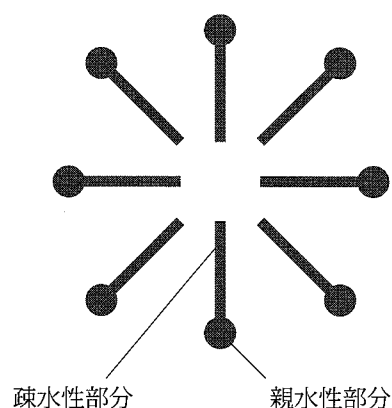


図 1 胆汁酸が作るミセル