

化 学

解答は解答用紙の所定の欄に記入すること。

必要であれば、次の値を用いよ：

アボガドロ定数 $N_A = 6.022 \times 10^{23} / \text{mol}$ ，水銀の密度 13.6 g/cm^3 ，

気体定数 $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) = 62.4 \text{ mmHg} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$ ．

なお，気体は実在気体とことわりがない限り，理想気体として扱うものとする。

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, 32.1 ; Fe, 55.9 ; Cu, 63.5.

I 下記の文章中の空欄 ア ～ コ にあてはまる用語，物質名，化合物名，化学式，数字を書け。

- ① 酢酸ナトリウム水溶液は ア を示し，塩化アンモニウム水溶液は イ を示す。
- ② 宇宙線の影響により，大気中の ^{14}N から ^{14}C が生じる。この ^{14}C は不安定であり，崩壊して原子中の一つの ウ が エ に変わり， ^{14}N に戻る。
- ③ 燃料電池の正極活物質は オ である。
- ④ フェーリング液にアルデヒドを加えて加熱すると， カ の赤色沈殿を生じる。
- ⑤ ポリビニルアルコールを紡糸した後， キ を含む水溶液で処理すると部分的にアセタール化が起こり，水に溶けにくくなる。この繊維をビニロンという。
- ⑥ 熱化学方程式 $\text{C}(\text{黒鉛}) + 2\text{H}_2(\text{気}) = \text{CH}_4(\text{気}) + 74.9 \text{ kJ}$ より，この反応は熱の出入りから考えると ク 反応であり，メタンの ケ 熱は 74.9 kJ/mol である。 0.480 g のメタンが ケ するときの熱量は， コ kJ である。

II 次の文を読み、問いに答えよ。

シアン化物イオンは一つの金属原子に C のみで ア する場合と、二つの金属原子に C と N の両方で結合して架橋する場合がある。シアン化物イオンが含まれるヘキサシアニド鉄(II)酸カリウムは、フェロシアン化カリウムともいう。 Fe^{3+} を含む溶液にフェロシアン化カリウム水溶液を加えると、プルシアンブルーと呼ばれる濃青色の沈殿が生じる。プルシアンブルーの一種 $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の結晶構造を図1に示す。 Fe^{2+} と Fe^{3+} が交互に並んで NaCl 型の配列をとり、すべての最近接の鉄イオン間をシアン化物イオンが架橋する。したがって、単位格子あたりのシアン化物イオンの数は イ 個である。また、 K^+ イオンは、単位格子中の小さい立方体の中心を一つおきに占める。

多孔性の素焼容器の中に ^(a)硫酸銅(II)水溶液を満たし、それをフェロシアン化カリウム水溶液の中に浸すと、フェロシアン化銅(II)の沈殿が生じ、内壁に膜状となって付着する。フェロシアン化銅(II) $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の結晶構造も基本的に図1に類似している。 Fe^{3+} が Cu^{2+} と置き換わり、 K^+ イオンは存在せず、 Fe^{2+} は図1の該当する位置を50%の確率で占める。 Fe^{2+} がシアン化物イオンの6個のC原子で取り囲まれているとすると、各Cu原子は平均して合計 ウ 個のN原子と結合していることになる。

フェロシアン化銅(II)の沈殿膜は ^(b)水などの小さい分子を通すが、スクロースなどは通さないことから、浸透圧の実験の際に エ として使える。1885年頃にファントホッフは、これを用いて浸透圧の実験を行った。この実験は図2に示すような装置で、下記のように行われたと推察される。内壁全体にフェロシアン化銅(II)の膜を形成させた多孔性の素焼容器Aに、質量パーセント濃度 $n\%$ のスクロース水溶液を口近くまで入れる。枝付きガラス管Bの下部に栓CをはめてAの口に固定する。このとき、Aの中の空気がCの下に残らないようにする。Bの枝に水銀圧力計Dを接続する。Bの上の口を蓋Eで閉じる前は、Dの左右の液面の高さは同じである。Dの上部dは乾燥空気で満たされている。^(c)Eには片方の先端を細く伸ばして閉じたガラス管eがはめてある。Bの口をEで閉じてから、^(d)水を張った水槽Fの中にAを浸す。その際に、B管中の溶液の液面がFの水面と一致する高さでAを固定する。なお、Fには水をかけ流し、常に水で満たしておく。長時間放置後、B管内の溶液の液面はFの水面よりも h cm だけ高く、Dは p mmHg の圧力増加を示した。この圧力増加はB管内上部に閉じ込められた空気の圧力の増加分である。なお、ガラス管の太さは、BもDも枝などの部分を除き一定である。ファントホッフは、^(e)スクロース水溶液の濃度を変えて実験を行い、表1の結果を得た。

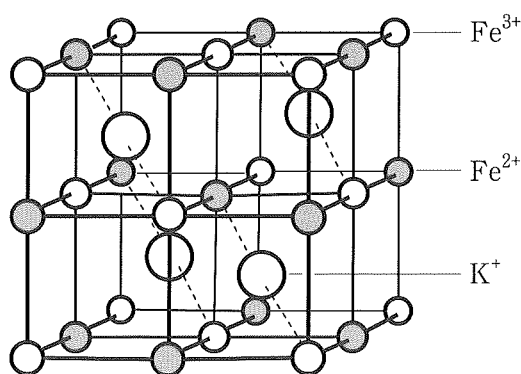


図1 $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 結晶の単位格子

●は Fe^{2+} , ○は Fe^{3+} , ○は K^+ を表す。シアン化物イオンは省略。

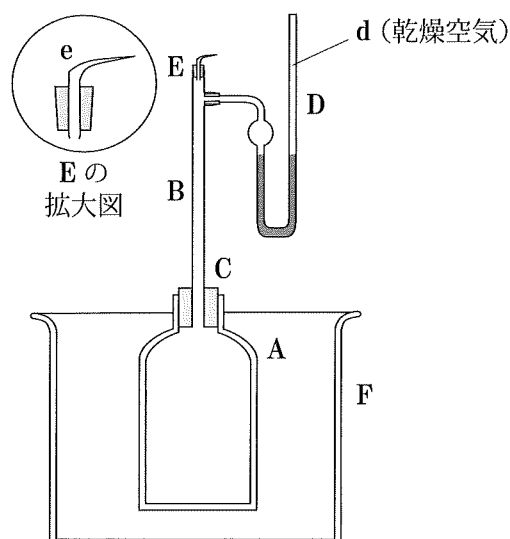


図2 浸透圧の測定

A：素焼容器 B：枝付きガラス管 C：栓
D：水銀圧力計 E：蓋 F：水槽

表1 ファントホッフの測定結果

スクロースの初期濃度 $n / \%$	1	2	4	6
圧力増加 p / mmHg	535	1016	2082	3075

1. 空欄 ア ～ エ にあてはまる用語あるいは数字を書け。ただし、ア には化学結合の種類を示す用語が入る。
2. 下線部 (a) について、化学反応式を示せ。
3. 下線部 (b) について、フェロシアン化銅 (II) の沈殿膜がそのような性質をもつ理由をシアニ化物イオンの役割を含めて簡潔に説明せよ。
4. 下線部 (c) について、ガラス管 e の先端を細く伸ばした構造にする目的を簡潔に述べよ。
5. 下線部 (d) で、素焼容器 A の中へ水が浸透してくる。そのような現象が自然に起こることを示す原理あるいは法則を、下記の中から一つ選べ。

① アボガドロの法則	② アルキメデスの原理	③ エネルギー保存の法則
④ エントロピー増大の原理	⑤ 質量作用の法則	⑥ ヘスの法則
⑦ ボイル・シャルルの法則	⑧ ラウールの法則	⑨ ルシャトリエの原理

6. 下線部 (e) について以下の設問に答えよ。ただし、温度は T K、大気圧は 760 mmHg で一定とする。また、質量パーセント濃度 n % のスクロース水溶液の密度を f_0 g/cm³ とし、素焼容器 A の中に水が浸透して平衡に達した後のスクロース水溶液の密度を f g/cm³、モル濃度を c mol/L とする。なお、ガラス管 B 内の空気の圧力に対する水の蒸発や凝縮の影響は無視できるものとする。

(1) スクロースの代わりに下記の物質を使用したとき、表 1 とほぼ同じデータが得られるものをすべて選べ。ただし、いずれの物質も沈殿膜を通過しないものとする。

- ① アミロース ② ガラクトース ③ セロビオース ④ トレハロース
⑤ フルクトース ⑥ マルトース ⑦ ラクトース ⑧ リボース

(2) 平衡に達した後、水銀圧力計 D のガラス管において、左側と右側の水銀面の差が u cm、右側上部の空間の長さが y cm であった。ガラス管の内側の断面積を q cm² として、圧力増加 p を簡潔な u の関数で表せ。

(3) 圧力増加 p を簡潔な c の関数で表せ。

(4) 有機分子が結晶中ですき間なく占める体積は、1 分子あたり近似的に $18m \times 10^{-24}$ cm³ と表せる。ここで、 m は 1 分子中に存在する水素以外の原子数であり、例えば、エタノールについては $m = 3$ である。 f_0 を n を用いて簡潔な式で表せ。ただし、数値が必要な場合は有効数字 3 桁で示せ。なお、水の密度は 1.00 g/cm³ であり、有機分子は溶液中でも結晶中と同じ体積を占めると仮定し、溶液の体積は溶解する前の溶質と溶媒の体積の和に等しいとみなす。

(5) A に最初に入れたスクロース水溶液の体積を V_A cm³ とし、B の内側の断面積を S cm² とする。B の枝の部分も含めて、D 内の空気の体積は十分に小さいので無視する。 f を f_0 の関数で表せ。ただし、水溶液に水を加えたとき、その体積はそれぞれの体積の和に等しいと仮定する。

(6) B 内上部の空気の圧力が増加したことで、その空気に含まれる水蒸気の物質量 N_w および水蒸気圧 P_w がどのように変わるか、下記の中から正しいものを一つ選べ。なお、A に取り付けた時点で B 内の空気の水蒸気は飽和に達しているとみなす。

- ① N_w は一定で、 P_w は減少する。
② N_w は一定で、 P_w は増加する。
③ N_w は減少し、 P_w は増加する。
④ N_w は減少し、 P_w は一定である。
⑤ N_w は増加し、 P_w は減少する。
⑥ N_w は増加し、 P_w は一定である。
⑦ N_w も P_w も一定である。
⑧ N_w も P_w も減少する。
⑨ N_w も P_w も増加する。

- (7) 表1の $n = 1$ のデータをもとに、この実験の測定温度(単位:℃)を整数で答えよ。導出過程も示せ。ただし、設問6で定義した物理量の記号を使用してよい。なお、Aに最初に入れるスクロース水溶液の体積は 800 cm^3 、Bの内側の断面積は 0.785 cm^2 、Aを水槽Fに入れる前のB内の液面から蓋Eまでの空気が入っている部分の長さは 20.0 cm とする。また、1%スクロース水溶液の密度は 1.00 g/cm^3 と近似できるものとする。

Ⅲ 次の文を読み、問いに答えよ。解答欄の「性質」の欄には、以下に示す1)～9)のいずれの性質に基づき答えを導いたのか番号を記入し、導出過程を書く際にも明記せよ。なお、構造式を描く際、環がある場合には、環を構成する炭素原子と環に結合する水素原子は省略せよ。

天然のタンパク質を構成する α -アミノ酸は、 の場合を除いて α -炭素原子が 炭素原子であるので、 異性体を持つ。(a) アミノ酸は一般的に有機溶媒には溶けにくい、水には溶けやすい。また、(b) 融点も高い。

アミノ酸分子どうしの 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結合してできたものを という。この がタンパク質の主成分である。タンパク質は、生物の生命活動を支える重要な物質であり、 であるデンプンやセルロースと同様に高分子化合物である。デンプンやセルロースは、完全に加水分解すると のみを得られるが、一般的に、タンパク質を加水分解した場合に得られるアミノ酸は一種類ではない。

また、タンパク質はその構成成分により単純タンパク質と に分類される。完全に加水分解すると、単純タンパク質はアミノ酸だけを生じ、 からはアミノ酸以外に糖、核酸、リン酸などが得られる。

人工的に合成された単純タンパク質がある。この単純たんぱく質は、 α -炭素原子に少なくとも1個の水素原子が結合している α -アミノ酸から構成され、炭素・水素・窒素・酸素・硫黄の元素のみからなる。これを酵素で分解したところ、多くのペプチドが生成した。この中から純粋な鎖状ペプチド A、B が得られた。これらのペプチド A、B を混合して希塩酸中で加水分解すると、 α -アミノ酸 C、D、E が得られた。これらのペプチドと α -アミノ酸には以下の性質がある。

- 1) A の分子量は 380 以下であった。
- 2) A、D はキサントプロテイン反応を示したが、B、C、E は反応しなかった。
- 3) A、B それぞれの水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えて塩基性にした後、少量の硫酸銅(Ⅱ)水溶液を加えると、A は赤紫色になったが、B は反応しなかった。
- 4) 1.5×10^{-2} mol の A を完全にエステル化するのに要したエタノールは 1.5×10^{-2} mol であった。一方、 1.5×10^{-2} mol の B を完全にエステル化するのに要したエタノールは 3.0×10^{-2} mol であった。
- 5) 11.0 mg の B を完全燃焼させたところ、15.4 mg の二酸化炭素と 5.40 mg の水が得られた。
- 6) 1.408 g の B を水に溶解して 20.00 mL とした。そのうち、5.00 mL を取り出して4倍に希釈した水溶液を 0.200 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定したところ、16.00 mL を要した。
- 7) C は、無水酢酸と反応させると分子量 175 の化合物が得られ、エタノールと反応させると分子量 189 の化合物が得られた。
- 8) D の窒素をすべてアンモニアに変えたところ、0.420 g の D から 2.544×10^{-3} mol のアンモニアが発生した。
- 9) E にナトリウムを反応させると、水素を発生してナトリウムアルコキッドが得られた。

1. 空欄 ア ～ ク にあてはまる適切な用語，物質名を書け。
2. 下線部（a）について，その理由を簡潔に説明せよ。
3. 下線部（b）について，その理由を簡潔に説明せよ。
4. B の C 原子と H 原子の比を簡単な整数比で表せ。計算式も簡潔に記せ。
5. B, C の分子量を求めよ。導出過程も簡潔に記せ。
6. D について，以下の設問に答えよ。
 - （1）窒素含有率（質量％）を求めよ。
 - （2）0.100 g の D を完全燃焼し，生じた窒素酸化物を還元すると得られる窒素は 27 ℃， 1.013×10^5 Pa で何 mL か。
 - （3）D の分子量を求めよ。導出過程も簡潔に記せ。
 - （4）D として可能な構造式は何種類考えられるか。また，そのうちの一つの構造式を描け。
7. A, B を構成するアミノ酸について，その数を解答欄の C, D, E の箇所にそれぞれ記入せよ。含まれていない場合には，「×」と書け。また，A, B の異性体はそれぞれ何種類考えられるか。ただし，各アミノ酸の構造は特定されており，立体異性体は考慮しないものとする。
8. A, B, C, D, E について以下のような実験を行うと，どのような結果が得られるか。
 - （1）pH 7 の緩衝液に浸したろ紙上で電気泳動を行った。それぞれ，どのように動くか。下記から選び，記号で答えよ。
① 陽極へ向かって動く ② 陰極へ向かって動く ③ 動かない
 - （2）水溶液に水酸化ナトリウムを加えて熱し，酢酸鉛（Ⅱ）水溶液を加えた。黒色沈殿が生じるものには「○」，生じないものには「×」を書け。