

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 $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

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 ; Cu, 63.6 ; Ag, 108 ; Pt, 195 ; Au, 197.

I 次の文を読み、問いに答えよ。

古代から知られていた元素は9種類であり、そのうち金属元素は^(a)金、銀、銅、(ア)、(イ)、(ウ)、(エ)、非金属元素は炭素と(オ)であった。古代エジプトの壁画に、(ア)の精錬の様子が描かれている。^(b)鉍石を炭とともに強熱することで、この金属が製造された。なお、純粋な(ア)の固体はやわらかいが、製造過程で炭素が多少混ざることので固い金属が得られる。(イ)は、(オ)との化合物である辰砂(朱の顔料)を高温に保つことで容易に遊離する。(イ)は金属の中で最も融点が低く、他の金属と合金をつくりやすい。(ウ)は銅との合金である青銅をつくるのに古くから用いられた。(エ)は(ウ)の同族元素であり、どちらも鉍物から精錬するのは比較的容易であった。(エ)は密度が大きく、やわらかい金属であり、古代ローマでは水道管をつくるのに使われた。(オ)は火山地帯で自然に産出し、炭素と同様に古くから花火製造に使われた。

4世紀から16世紀までに発見された元素はたった5種類であり、そのうちの非金属元素(カ)は尿から抽出された。その白い物質は正四面体形の分子からなり、空気中で燃えやすく、また猛毒であった。これを、空気を絶って300℃に加熱すると原子が連結した層状構造へと変わり、毒性がなくなることが後にわかった。

なお、17世紀まではどれが元素かということは、まだはっきりしていなかった。また、元素と単体の区別がつくようになったのは、19世紀になってからである。新元素発見の決め手は、古典的には新しい化学的性質とその原子量であった。近代になると分析法が発達し、^(c)原子のスペクトルや特性X線が指標として用いられるようになった。太陽光のスペクトルをもとに存在が予想された(キ)は、その後ある種の放射性元素を含む鉍石から発見された。(キ)の液体は極低温実験に利用される。

原子量の基準については、19世紀の初頭には「水素が1」としていたが、化合物中に基準の元素が含まれているほうが都合がよいため、その後^(d)「酸素が16」へと変わった。しかし、1962年以降は原子量の定義が「 $^{12}\text{C} = 12$ 」となった。

1. 空欄 (ア) ~ (キ) に当てはまる元素名を答えよ。
2. 下線部 (a) の 3 種類の金属はいずれも図 1 に示す面心立方構造である。
 - (1) 原子量 A , 単位格子の体積 V の面心立方構造の金属の密度 ρ を文字式で表せ。
 - (2) これらの単位格子の体積を表 1 に示す。この中で一番密度が大きい金属の元素記号を答え, その密度を求めよ。
3. 下線部 (b) において, 還元剤としてはたらく化合物を分子式で答えよ。
4. 下線部 (c) に関連して, 塩化物など塩類中のアルカリ金属やアルカリ土類金属などの元素は, ある現象を利用すると比較的簡単に判別することができる。
 - (1) この現象の名称を答えよ。
 - (2) その実験操作ならびに判別方法を簡潔に述べよ。
5. 下線部 (d) に関連して, 以下の問いに答えよ。
 - (1) 酸素 O の原子量を 16 としたとき, 次の文章中の金属 M の原子量 A を文字式で表せ。
 質量 x g の金属 M をすべて酸に溶かして溶液とし, それを加熱して蒸発させ, その残留物をさらに強熱で十分に加熱することにより, 酸化物 M_mO_n (m と n は整数) を y g 得た。
 - (2) 原子量の定義が「酸素が 16」からさらに変更された理由を簡潔に述べよ。

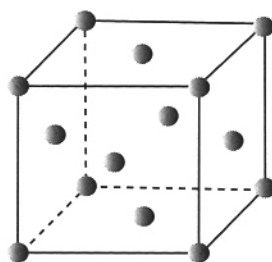


図 1 面心立方構造の単位格子

表 1 面心立方構造の単位格子の体積 (20℃)

金 属	単位格子の体積 / 10^{-23} cm^3
金	6.77
銀	6.83
銅	4.71

II 次の文を読み、問いに答えよ。

タンパク質を構成する α -アミノ酸は図2のような基本構造を有する。なお、ここで R は側鎖を表す。いま、表2に示す3種の α -アミノ酸が存在する。

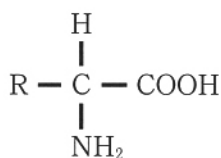


図2 α -アミノ酸の基本構造

表2 α -アミノ酸

名称	略号	側鎖 R	等電点
グリシン	Gly	H	5.97
リシン	Lys	(CH ₂) ₄ NH ₂	9.74
アスパラギン酸	Asp	CH ₂ COOH	2.77

1. 表2の3種の α -アミノ酸のうち、グリシンとリシンの合計3分子からなる鎖状ペプチド X が 0.100 mol 存在する。これを加水分解したところ、 α -アミノ酸 36.7 g が得られた。

- (1) ペプチド X の組成式を書きなさい。
- (2) ペプチド X の構造異性体は何個存在するか。ただし、光学異性体については考慮しないものとする。
- (3) 1.00 g のペプチド X に濃硫酸を加えて窒素をすべて硫酸アンモニウムとした。これを水で薄めて水酸化ナトリウムを加えて蒸留し、硫酸アンモニウムをすべてアンモニアに変化させた後、0.100 mol/L の硫酸 100 mL に完全に吸収させた。次に、これを 0.100 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定した。このとき、要した水酸化ナトリウム水溶液の体積を求めよ。導出過程も簡潔に記せ。

2. α -アミノ酸の分離には、しばしば高分子体である (ア) が用いられる。(ア) として、代表的なものには、スチレンと *p*-ジビニルベンゼンからできる共重合体中のベンゼン環に $-\text{SO}_3\text{H}$ や $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{OH}^-$ を導入したものがある。 $-\text{SO}_3\text{H}$ などを導入したものは (イ)、 $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{OH}^-$ などを導入したものは (ウ) と呼ばれる。

- (1) (ア) ~ (ウ) に適切な言葉を入れよ。
- (2) $-\text{SO}_3\text{H}$ を有する (イ) を充填したカラムに塩化カリウム溶液を通すと、導入された官能基が $-\text{SO}_3\text{K}$ となった。ある操作を行うと、この (イ) は再利用することができる。再利用するためには、どのような操作を行えばよいと考えられるか。簡潔に記せ。
- (3) 表2の3種の α -アミノ酸の混合物を pH2.5 の緩衝液に溶解した。これを $-\text{SO}_3\text{H}$ の官能基を有する (イ) を充填したカラムに流し入れた。次に、このカラムに緩衝液の pH を順次上げながら流し入れるとアミノ酸が溶出した。このとき、最も早く溶出した α -アミノ酸は何か。理由も簡潔に述べよ。

Ⅲ 次の文を読み、問いに答えよ。

化合物 A の密度は $\rho \text{ g/cm}^3$ であり、その分子式は $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ である。化合物 A を酸で加水分解すると、化合物 B と化合物 C が得られ、化合物 B は酸であった。

この化合物 A の加水分解反応について以下の実験を行った。ただし、化合物 A の濃度は $[A]$ で表し、単位は mol/L とする。また、実験における体積変化、測定に要する時間は無視できるものとする。

【実験】

200 mL_(a) 三角フラスコ に 1.0 mol/L の塩酸 95.0 mL を測りとり、5.0 mL の化合物 A をよく振り混ぜながら、手早く加えた。加え終わったときを反応の開始時とする。ただちに、恒温槽に入れて温度を一定に保った。この温度を $T^\circ\text{C}$ とする。一定時間経過後に 5 mL_(b) 駒込ピペット を用いて、三角フラスコから反応液を取り、20.0 mL の純水とフェノールフタレイン 1 滴の入った 100 mL_(c) コニカルビーカー に入れ、よく混合し、_(d) (ア) から 0.50 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を加えて、すばやく滴定した。 t 分経過後の反応液の滴定に要した水酸化ナトリウムの体積 $V_t \text{ mL}$ を表 3 に示す。

1. 下線部 (a) ~ (c) がこの実験に適切な器具の場合は解答欄に○を、不適切な場合には正しい器具の名称を書け。
2. 下線部 (b) ~ (d) について、以下の問いに答えよ。
 - (1) (ア) に入る適切な器具の名称を書け。
 - (2) これらの器具のうち、洗浄後、そのまま使用することのできない器具があれば、その記号を記せ。また、自然乾燥する時間がない場合、どう対処すればよいか、簡潔に記せ。
3. 小ロートを用いて水酸化ナトリウム水溶液を (ア) に十分入れた後、下線部 (c) の器具を (ア) の下に配置する前に注意することがある。重要な操作 3 点を簡潔に記せ。
4. 化合物 A の加水分解反応は可逆反応であるが、逆反応は無視できる。その理由を答えよ。
5. 化合物 A の初濃度 $[A]_0$ を式で表せ。
6. 化合物 A の初濃度が 0.40 mol/L のとき、以下の問いに答えよ。ただし、反応時間 0 分の反応液に対する水酸化ナトリウムの滴下量を $V_0 \text{ mL}$ とせよ。
 - (1) t 分経過後の化合物 A の濃度 $[A]_t$ を式で表せ。

- (2) V_0 (表3の①) は理論的に計算できる。 V_0 を小数第2位まで求めよ。導出過程も簡潔に記せ。
- (3) 表3の②～⑪の数値を求めよ。ただし、 V_0 は(2)で求めた理論値を使用し、濃度は小数第3位まで、速度は小数第4位まで記入せよ。
- (4) 表3の値を用いて、図3を完成せよ。ただし、縦軸と横軸の目盛りの数値は0～10の範囲で示し、両軸の項目の単位が適切になるように イ ウ にあてはまる指数を記せ。なお、プロットを通る線は実線で示せ。
- (5) 図3から何がわかるか、簡潔に述べよ。
- (6) この実験を $T^\circ\text{C}$ よりも低い温度で行った場合、グラフはどのように予想されるか。その一つの例を図3に点線で示せ。

表3 化合物Aの加水分解反応 ($T^\circ\text{C}$)

反応時間 $t/\text{分}$	0	20	40	60
水酸化ナトリウムの滴下量 V_t/mL	— (①)	9.90	10.26	10.58
Aの濃度 $[\text{A}]_t/\text{mol L}^{-1}$	②	③	④	⑤
平均の分解反応速度 $\bar{v}/\text{mol L}^{-1}\text{分}^{-1}$		⑥	⑦	⑧
Aの平均濃度 $[\text{A}]_t/\text{mol L}^{-1}$		⑨	⑩	⑪

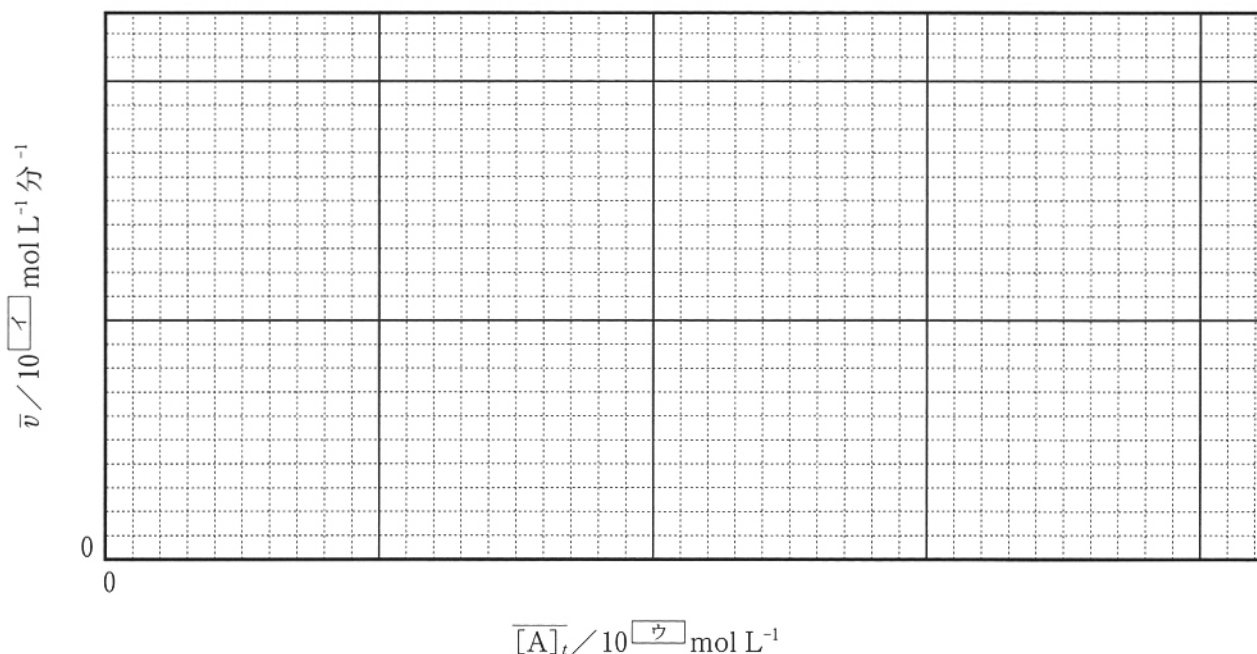


図3 化合物Aの加水分解反応