

# 化学

解答は解答用紙の所定の欄に記入すること。

構造式を描くときには、ベンゼン環は六角形の内側に円を描く形で表現して、ベンゼン環の炭素原子と同環に直結する水素原子はすべて省略せよ。二重結合や三重結合はそれとわかるように記せ。光学異性体がある場合には、不斉炭素原子の右肩に\*を付けよ。

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 ; Na, 23.0 ; S, 32.1 ; K, 39.1 ; Ca, 40.1 ; Mn, 54.9.

## I 次の設問に答えよ。

下記の【A】から【C】の文章を読み、(ア)～(ニ)を適切な語句、化学式、または数字で埋めよ。また、下線部(c)の理由を簡潔に述べよ。

【A】 アルブミンとは一群の単純タンパク質であり、水に可溶である。ここで、単純タンパク質とは、(ア)だけからなるタンパク質をさす。アルブミンは水に溶けると(イ)溶液となり、ここへ高濃度の硫酸アンモニウムを加えれば(イ)粒子に水和している水分子が奪われて(ウ)性を失い、沈殿する。これを(エ)という。

アルブミンは血漿タンパク質の約6割を占め、生体中の水分を保持し、血液を正常に循環させるための(オ)を維持する働きがある。そのため、肝臓疾患でアルブミンが作られなくなると、血管内の水分が血管外へ出ていくため足がむくむ現象が起こる。ここで、(オ)は、一般に(カ)と呼ばれる仕切りの両側に、濃度の異なる2つの溶液が接している場合に生じる。

血清アルブミンにプロモクレゾールパープルなどのpH(キ)を加えると、結合により色調変化が生じる。このとき、特定の波長の吸光度がアルブミンの濃度に比例することから、その濃度を測定することができる。

【B】 硫酸銅(II)水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えると、青白色沈殿(化学式(ク))が生じる。硫酸銅(II)水溶液に塩基性下で酒石酸塩を加えると、錯イオンが形成されるため沈殿は生じない。硫酸銅(II)水溶液に<sup>(a)</sup>酒石酸ナトリウムカリウムと水酸化ナトリウムの混合水溶液を加えたものをフェーリング液という。フェーリング液に(ケ)性のアルデヒドを加えて煮沸すると、橙赤色沈殿(化学式(コ))を生じる。これを利用して、フェーリング液は(ケ)糖の検出などに用いられる。ただし、尿中のグルコースの分析には不向きである。なぜなら、尿に含まれている尿酸も同様の反応を起こすからである。このため、ベネディクト液が開発された。これは、硫酸銅(II)、無水炭酸ナトリウム、<sup>(b)</sup>クエン酸ナトリウムの混合水溶液である。

下線部 (a), (b) に関連して, 酒石酸  $C_4H_6O_6$  はジカルボン酸であり, 2, 3-ジヒドロキシブタン二酸と命名され, ケエン酸  $C_6H_8O_7$  は 2-ヒドロキシプロパン-1, 2, 3-トリカルボン酸と表される。酒石酸とケエン酸の分子中の不斉炭素の個数は, それぞれ (サ) と (シ) である。

【C】 水分子は酸素原子に 2 つの水素原子が結合している。酸素原子には結合に関与していない (ス) 個の (セ) が存在する。水分子の構造は正四面体の中心に酸素原子, 4 つの頂点のうちの 2 つに水素原子が配置し, 残りの 2 つの頂点方向に (セ) が配置する形に近い。通常の氷の結晶では 1 個の水分子に (ソ) 個の水分子が (タ) で結ばれている。1 個の水分子の酸素原子に着目すると, 全部で (チ) 個の (ツ) 原子と結ばれていて, (テ) 個は (ト), (ナ) 個は (タ) で結ばれている。(c) 氷が融けて水になると体積が (ニ) する。

## II 次の文を読み、問いに答えよ。

河川や湖沼の水質汚濁は身近な問題である。水質を汚染する原因物質は多数あるが、そのひとつが有機物である。水中の有機物が増大すると、有機物を分解する際に水中の酸素が消費されてしまう。有機物の量が自然の浄化能力を超えると水中の酸素が欠乏し、水生生物の生息が困難な状態になる。また、嫌気性分解により<sup>(a)</sup>アンモニアや硫化水素が発生し、悪臭を放つ。こうした有機汚濁の指標として代表的なものに BOD（生物化学的酸素要求量）と COD（化学的酸素要求量）がある。

COD とは、試料水に含まれる有機物を一定の酸化条件で処理したときに消費される酸化剤の量を、酸素を用いた場合の酸素の量（mg/L）に換算した値である。有機物のほかにも酸化されてしまうものがあるが、特殊な場合を除けば、COD は水中の有機物の量を表す目安と考えることができる。酸化剤としては、過マンガン酸カリウムやニクロム酸カリウムが用いられるが、日本では過マンガン酸カリウムを用いている。

### 1. 下線部 (a) について以下の設問に答えよ。

(1) アンモニア、硫化水素の水溶液の性質として適切なものをそれぞれ下記の選択肢の中から選び、記号で答えよ。もし該当する選択肢がない場合には、×印を記せ。

(ア) 強酸 (イ) 弱酸 (ウ) 強塩基 (エ) 弱塩基

(2) アンモニアを実験室でつくるには、塩化アンモニウムと水酸化カルシウムを混合して加熱する方法が用いられる。

(i) この反応式を示せ。

(ii) 塩化アンモニウムの代用として使用できる試薬を下記の選択肢の中からすべて選び、記号で答えよ。もし該当する選択肢がない場合には、×印を記せ。

(ア) 塩化ナトリウム (イ) 硫酸アンモニウム

(ウ) 炭酸アンモニウム (エ) 窒化ホウ素

(iii) 塩化アンモニウムと水酸化カルシウムの混合物を試験管に入れて加熱する際、試験管の向きに気をつけなければならない。どのようにするべきか。理由とともに簡潔に記せ。

(iv) 下記の文章の（ ）内に入る適切な語句を答えよ。また、それは、アンモニアのどのような性質によるものか、答えよ。

発生したアンモニアは、（ ）置換で捕集する。

2. 硫酸酸性水溶液中における過マンガン酸イオンの酸化剤としてのはたらきを反応式で示せ。

3. シュウ酸の還元剤としてのはたらきを反応式で示せ。

4. 酸素の酸化剤としてのはたらきを反応式で示せ。
5. 設問1 (2) (i) および設問2, 3, 4の反応で, それぞれ還元される元素があれば, その元素記号とその酸化数がいくらかからいくらかへ変化するかを記せ。もし還元される元素がない場合には, 解答用紙の元素記号の欄に×印を記せ。
6. Kさんは近所の河川水のCODを測定するために以下のような実験を行った。採取した河川水100 mLに5.0 mol/L硫酸を10 mL加え, (b)  $a$  mol/Lの過マンガン酸カリウム水溶液を $x$  mL加えた。この溶液を30分間沸騰させ, すぐに $b$  mol/Lのシュウ酸ナトリウム水溶液を $y$  mL加えた。この水溶液を(c)  $a$  mol/Lの過マンガン酸カリウム水溶液で滴定したところ,  $z$  mLを要した。
- (1) 下線部 (b) および (c) で過マンガン酸カリウム水溶液を加えているが, それぞれに適切な器具の名称を記せ。
- (2) 採取した河川水100 mL中に含まれる被酸化物質が放出した電子の物質質量, およびこの河川水のCOD (mg/L) を $a, b, x, y, z$ を用いて表せ。導出過程も記せ。
- (3) 過マンガン酸カリウム水溶液は赤紫色であり, これが還元されるとほぼ無色となる。この実験においてシュウ酸ナトリウム水溶液で滴定せずに, 後から過マンガン酸カリウム水溶液で滴定している理由を簡潔に述べよ。

Ⅲ 次の文を読み、問いに答えよ。

炭素、水素、酸素からなるエステル A がある。11.9 mg のエステル A を完全燃焼させたところ、二酸化炭素 30.8 mg、水 6.3 mg を生じた。エステル A はベンゼン環を有する化合物で、その蒸気の密度は、同温、同圧の空気のその 5 倍以下であった。エステル A を酸で加水分解したところ、化合物 B と化合物 C が得られた。なお、化合物 B は酸であった。

1. エステル A の組成式を求めよ。
2. エステル A の分子式を求めよ。また、そのように考えた理由も簡潔に記せ。
3. エステル A の可能な構造式をすべて描け。
4. 化合物 B は還元性を示し、化合物 C は塩化鉄(Ⅲ)水溶液で呈色しなかった。また、化合物 C を十分酸化すると化合物 D が得られた。以下の問いに答えよ。
  - (1) 解答欄 3 の構造式の中で、該当するエステル A の構造式を○で囲め。
  - (2) 化合物 D の示性式と化合物名を記せ。
  - (3) ベンゼンのモル凝固点降下は  $5.12 \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$  である。ベンゼン 100 g に化合物 D を 0.735 g 溶かした。この溶液を十分放置した後、凝固点を測ると  $5.32 \text{ }^\circ\text{C}$  であった。以下の問いに答えよ。ただし、ベンゼンの凝固点は  $5.53 \text{ }^\circ\text{C}$  とする。
    - (i) この凝固点から化合物 D の分子量を求めよ。導出過程も記せ。また、凝固点から計算される分子量が、構造式から求まる分子量と異なる理由を簡潔に述べよ。
    - (ii) さらに、化合物 D を少量加えて十分放置した後の凝固点降下度から求まる分子量はどうなると考えられるか。以下の選択肢の中から選び、記号で答えよ。

(ア) 大きくなる      (イ) 小さくなる      (ウ) 変化しない  
(エ) 場合により大きくも小さくもなる