

# 化 学

必要があれば、以下の数値を用いよ。

原子量 H : 1.00 C : 12.0 N : 14.0 O : 16.0 Na : 23.0 K : 39.0 Cl : 35.4  
Cr : 52.0 Ag : 108  
対数値  $\log_{10} 2 = 0.30$   $\log_{10} 3 = 0.48$   
平方根  $\sqrt{2} = 1.41$   $\sqrt{10} = 3.16$

[I] 図の実線と点線は、0.010 mol/L の  $\text{Cl}^-$  を含む水溶液と 0.0010 mol/L の  $\text{CrO}_4^{2-}$  を含む水溶液にそれぞれ  $\text{Ag}^+$  が加えられたときの  $\text{Ag}^+$  濃度  $[\text{Ag}^+]$  [mol/L] と陰イオン濃度  $[\text{X}]$  [mol/L] の関係を示したものである。ここで、X は  $\text{Cl}^-$  または  $\text{CrO}_4^{2-}$  である。

例えば、0.010 mol/L  $\text{Cl}^-$  溶液において  $[\text{Ag}^+]$  が A 点の濃度よりも低いときは、 $\text{AgCl}$  の沈殿は生じないため  $[\text{Cl}^-]$  が 0.010 mol/L に保たれる。 $[\text{Ag}^+]$  が A 点の濃度に達すると  $\text{AgCl}$  沈殿が生じはじめ、さらに  $\text{Ag}^+$  が加えられると  $\text{AgCl}$  沈殿が生成することによって液相の  $[\text{Cl}^-]$  が低下する。したがって、図の線分 AB は  $\text{AgCl}$  沈殿と溶液が平衡状態にあるときの  $[\text{Ag}^+]$  と  $[\text{Cl}^-]$  の関係を表している。同様に  $\text{CrO}_4^{2-}$  溶液に  $\text{Ag}^+$  を加えていくと、 $[\text{Ag}^+]$  が C 点の濃度よりも低いときは  $[\text{CrO}_4^{2-}]$  が 0.0010 mol/L に保たれるが、C 点の濃度を越える量の  $\text{Ag}^+$  が加えられると  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  沈殿が生成して  $[\text{CrO}_4^{2-}]$  が低下する。

これらの沈殿生成平衡を利用して溶液中の  $\text{Cl}^-$  濃度を滴定によって求めることができる。いま、生理食塩水をホールピペットで 5.0 mL とり、0.50 mol/L  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  溶液  $\boxed{x}$  mL と純水 20.0 mL を加えた。ここに 0.020 mol/L  $\text{AgNO}_3$  水溶液を (ア) ビュレット から滴下し、滴定溶液中の (イ) 沈殿の色が変化したところ を終点とした。以下の問いに答えよ。なお、数値の答えはすべて有効数字 2 桁で求めること。

問 1  $\text{AgCl}$  と  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  の溶解度積をそれぞれ求めよ。単位も書くこと。

問 2 0.010 mol/L の  $\text{Cl}^-$  と 0.0010 mol/L の  $\text{CrO}_4^{2-}$  が共存する溶液に  $\text{Ag}^+$  を加えていくと  $\text{AgCl}$  が先に沈殿しはじめる。さらに  $\text{Ag}^+$  を加えていき  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  の沈殿が生成しはじめたとき、元々溶けていた  $\text{Cl}^-$  の全物質量の何%が溶液中に残っているか。

問 3  $\text{Cl}^-$  を含む溶液に、溶液中の  $\text{Cl}^-$  と等しい物質量の  $\text{Ag}^+$  が加えられて  $\text{AgCl}$  の沈殿が生じたとき、平衡状態で溶液中の  $[\text{Ag}^+]$  は何 mol/L になるか。

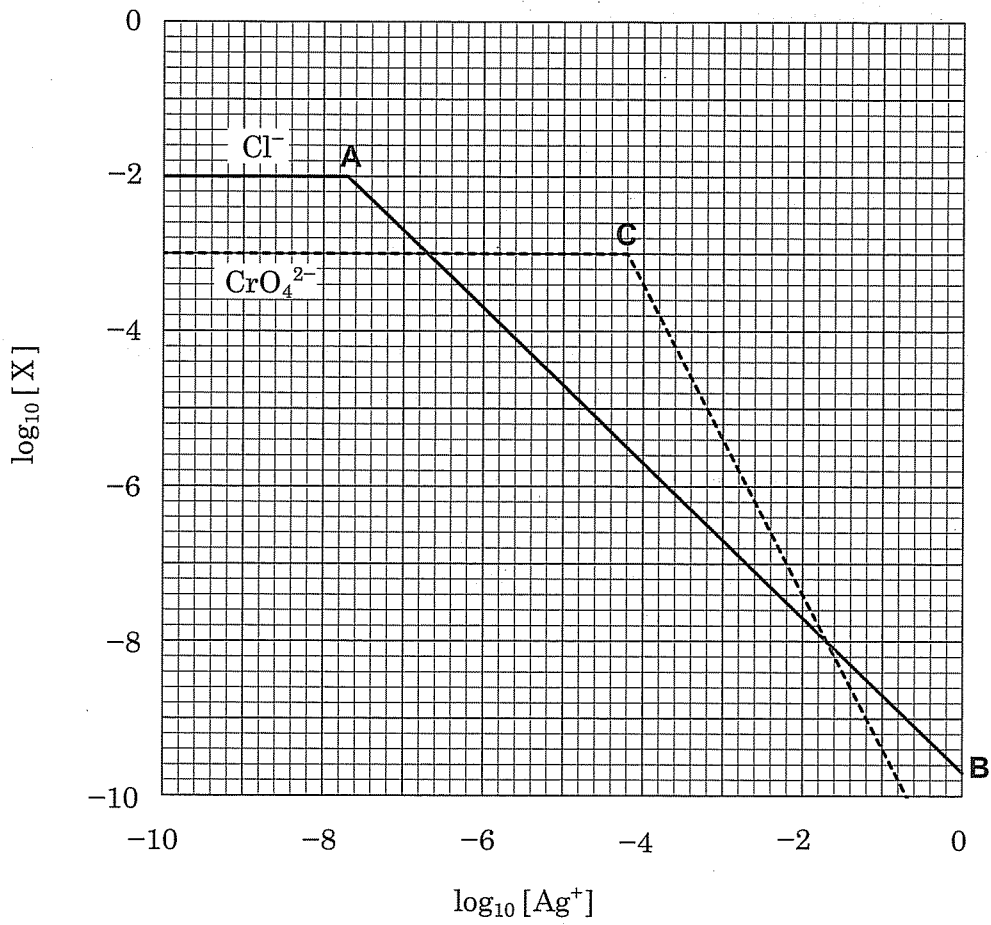


図 沈殿生成平衡における  $Ag^+$  濃度と陰イオン濃度の関係  
 X:  $Cl^-$  (0.010 mol/L) または  $CrO_4^{2-}$  (0.0010 mol/L)  
 ( ) 内は初濃度

問 4 問 3 で求めた  $[\text{Ag}^+]$  になったときに  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  の沈殿が生成しはじめるためには、溶液の  $[\text{CrO}_4^{2-}]$  は何 mol/L である必要があるか。

問 5 下線(ア)では褐色ビュレットを用いるべきである。その理由を述べよ。

問 6 下線(イ)では沈殿は何色から何色に変化するか。

問 7 生理食塩水中の  $\text{Cl}^-$  濃度の正しい滴定値を得るために、空欄中の  $x$  に最も適した値を求めよ。ただし、生理食塩水の  $\text{NaCl}$  濃度を  $9.00 \text{ g/L}$  とする。

問 8  $\text{CrO}_4^{2-}$  を共存させて  $\text{Cl}^-$  を  $\text{Ag}^+$  で滴定する際、(1)～(3)のような試料溶液をそのまま滴定すると正しい結果が得られない。その理由をそれぞれ述べよ。

- (1)  $\text{HNO}_3$  によって強酸性になっている試料溶液
- (2)  $\text{NaOH}$  によって強アルカリ性になっている試料溶液
- (3)  $\text{NH}_3$  によってアルカリ性になっている試料溶液

[II] 空欄  ~  に適当な式, または数値を入れて文章を完成させよ。なお, 気体定数は  $R$  で示せ。

温度  $T$  [K] において, ピストンの付いた容器の中に物質量  $n$  [mol] の  $\text{N}_2\text{O}_4$ (気) を入れ, 平衡になるまで放置した。容器の中では次の平衡が成立する。



平衡時における  $\text{N}_2\text{O}_4$ (気) と  $\text{NO}_2$ (気) のモル濃度の和を  $C$  [mol/L], 同じく平衡時における  $\text{N}_2\text{O}_4$ (気) の解離度を  $a$  とする。仮に, (1) 式の解離が起こらないと仮定したときの  $\text{N}_2\text{O}_4$ (気) のモル濃度を  $C_0$  [mol/L] とすると,  $C$  は  $a$  を用いて次の式のように表すことができる。

$$C = \left( \text{ア} \right) C_0 \quad (2)$$

また, (1) 式の濃度平衡定数を  $K_c$  として,  $a$  と  $C$  を用いて  $K_c$  を表すと次のようになる。

$$K_c = \frac{4a^2}{\text{イ}} C \quad (3)$$

(3) 式を  $a$  について解くと次の式が得られる。

$$a = \sqrt{\text{ウ}} \quad (4)$$

(4) 式より,  $C$  の値が 0 に近づくと  $a$  の値は  に近づくことがわかる。容器の容積を  $V$  [L] とすると  $C_0$  は,

$$C_0 = \frac{\text{オ}}{V} \quad (5)$$

と表すことができるので, 平衡時における容器内の全圧を  $P$  とすれば, (2) 式から次の式を導くことができる。

$$\frac{\text{オ}}{V} = \text{カ} P \quad (6)$$

ところで, 実在気体と理想気体のずれを表す指標  $Z$  は次の式で表される。

$$Z = \text{キ} \quad (7)$$

一般に、一定温度の下では  $P$  の値が 0 に近づくにつれて、実在気体の  $Z$  の値は  に近づく。しかし、 $\text{N}_2\text{O}_4$ (気) を容器に入れて一定温度の下で  $P$  の値を 0 に近づけていくと、 $Z$  の値が  に近づくことが(6)式と(7)式からわかる。

[ III ] 文章を読んで問いに答えよ。

図に示すような元素分析装置を用いて、試料として炭素、水素、酸素からなる化合物 **X** の元素分析を行った。適当な物質 **B**、**C**、**D** を元素分析装置に設置し、装置に気体 **A** を流しながら、90.0 mg の化合物 **X** を燃焼管で燃焼させたところ、**C** の質量が 54.0 mg 増加し、**D** の質量が 132 mg 増加した。

なお、化合物 **X** は不斉炭素原子をもち、炭酸水素ナトリウム水溶液に溶解する性質を示した。また、化合物 **X** の分子量は 100 以下であった。

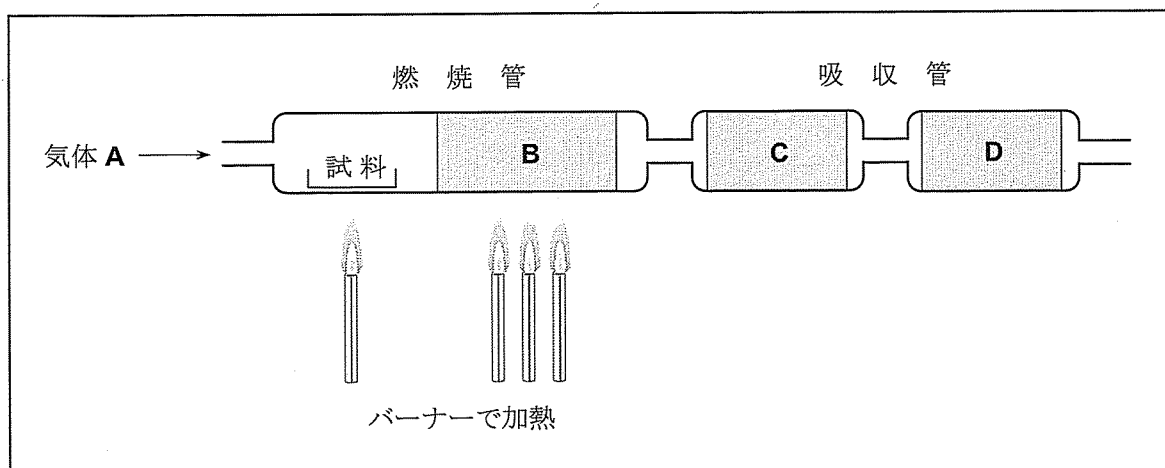


図 元素分析装置

問1 A, B, C, Dに最も適した物質を(あ)～(さ)の中から選び記号で答えよ。

(あ) 乾燥したヘリウム

(い) 乾燥した窒素

(う) 乾燥した酸素

(え) 塩化カルシウム

(お) 水酸化ナトリウム

(か) 炭酸ナトリウム

(き) ソーダ石灰

(く) 酸化カルシウム

(け) 酸化亜鉛

(こ) 酸化鉄(II)

(さ) 酸化銅(II)

問2 Bを用いる目的は何か。15文字以内で答えよ。

問3 化合物Xの組成式を書け。

問4 化合物Xの構造式および名称を答えよ。

問5 化合物Xを重合すると、生体内あるいは自然環境の中で微生物により安全な物質に分解される高分子化合物が得られる。このような性質をもつ高分子化合物を何というか。

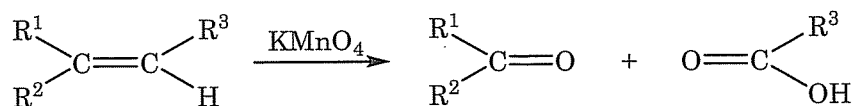
問6 化合物Xを重合した高分子化合物は、微生物によって最終的に2つの物質に分解される。この2つの物質をそれぞれ化学式で書け。

[ IV ] 文章を読んで問いに答えよ。

4種類の油脂 1~4 がある。1~4 は以下の(1)~(13)の性質を示した。

- (1) 1~4 の組成式はすべて同じであった。
- (2) 1~4 に含まれる C=C 結合はすべてシス形であった。
- (3) 1~4 にヨウ素を反応させると、それぞれ油脂 1 分子あたり 4 分子のヨウ素が付加した。
- (4) 2, 3, 4 は不斉炭素原子をもっていたが、1 はもっていなかった。
- (5) 1~4 を加水分解して得られた脂肪酸は、全部で 4 種類であった。
- (6) 1~4 を加水分解して得られた脂肪酸には、カルボキシ基の炭素から数えて 4 番目の炭素までの間に C=C 結合はなかった。
- (7) 1~4 を加水分解して得られた脂肪酸の混合物に、触媒を用いて C=C 結合に水素を完全に付加すると、すべて  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$  となった。
- (8) 1, 3, 4 を加水分解するとそれぞれ 2 種類の脂肪酸が得られたが、2 を加水分解すると 3 種類の脂肪酸が得られた。
- (9) 1, 4 を加水分解すると同じ 2 種類の脂肪酸が同じ比率で得られた。
- (10) 1, 4 を加水分解して得られた脂肪酸のうち 1 つは 2 を加水分解しても得られたが、その脂肪酸は 3 を加水分解しても得られなかった。
- (11) 2, 3 を加水分解して得られた脂肪酸のうち 1 つは飽和脂肪酸であり、これは 1, 4 を加水分解しても得られなかった。
- (12) 1, 4 を加水分解して得られた脂肪酸の混合物に、硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液を作用させて酸化すると、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ ,  $\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$ ,  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$  の 4 種類のカルボン酸が得られた。
- (13) 2 を加水分解して得られた脂肪酸のうち 1, 3, 4 からは得られなかったものに、硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液を作用させて酸化すると、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ,  $\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$ ,  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$  の 3 種類のカルボン酸が得られた。

なお、C=C 結合を含む化合物に硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液を作用させて酸化すると、以下のような反応が進行する。

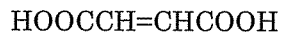


( $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  はアルキル基である)



解答の際にはシス・トランス異性体を区別せず、下の例のように書け。

例



問 1 2 を加水分解して得られる脂肪酸のうち、1, 4 を加水分解しても得られるものの構造式を書け。

問 2 2 を加水分解して得られる脂肪酸のうち、1, 3, 4 のどれを加水分解しても得られないものの構造式を書け。

問 3 1 の構造式を書け。

問 4 3 の構造式を書け。

問 5 2, 3 を加水分解して共通に得られた脂肪酸の融点は  $71^{\circ}\text{C}$  であった。また、問 1 で答えた脂肪酸の融点は  $13^{\circ}\text{C}$ 、問 2 で答えた脂肪酸の融点は  $-11^{\circ}\text{C}$  であった。以上のことからわかる脂肪酸の構造と融点の関係を答えよ。また、そうなる理由も書け。