

# 化 学

(注意) 必要であれば次の原子量と数値を用いなさい。なお、気体はすべて理想気体とする。

H = 1.00, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0, Na = 23.0, S = 32.0, Cl = 35.5, K = 39.0, Ar = 40.0, Cr = 52.0, Fe = 56.0  
Cu = 64.0, Ag = 108, Au = 197, Pb = 207,  $\sqrt{2} = 1.414$ ,  $\sqrt{3} = 1.732$ ,  $\sqrt{5} = 2.236$ ,  $\sqrt{7} = 2.646$

アボガドロ定数:  $6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$ , ファラデー定数:  $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ , 気体定数:  $8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$   
標準状態 ( $0^\circ\text{C}$ ,  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) での気体のモル体積:  $22.4 \text{ L/mol}$

1. 次の文章を読み、(ア) には符号を含む数値、(イ) (キ) (コ) には化学式、(ウ) (エ) (カ) (ク) (ケ) には有効数字 3 桁の数値、(オ) には有効数字 3 桁の数値とその単位、(サ) には有効数字 2 桁の数値を入れなさい。なお、塩化銀 AgCl の溶解度積  $K_{\text{sp}}$  は  $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 2.00 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 / \text{L}^2$  とする。

(1)(i) 塩化水素の塩素の酸化数が  $-1$  であるのに対し、塩素のオキソ酸の 1 つである過塩素酸では、塩素の酸化数は (ア) である。湿った水酸化カルシウムに塩素を通じると、さらし粉ができる。さらし粉を水に溶解させたときに生じるイオン (イ) は酸化作用が強く、この性質は漂白剤や殺菌剤として利用される。

(ii) 塩化ナトリウム NaCl 水溶液に硝酸銀  $\text{AgNO}_3$  水溶液を加えると、塩化物イオン  $\text{Cl}^-$  は銀イオン  $\text{Ag}^+$  と反応して塩化銀 AgCl の沈殿を生じる。AgCl 沈殿を生じる現象を利用し、 $2.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  の NaCl 水溶液中の  $\text{Cl}^-$  を  $\text{AgNO}_3$  水溶液で滴定する場合、 $[\text{Ag}^+] = \text{(ウ) mol/L}$  のときに白色沈殿が生じはじめる。加える  $\text{AgNO}_3$  の物質量が水溶液中の NaCl の物質量と等しくなる時点が終点であり、水溶液中の  $\text{Cl}^-$  の終点での濃度は (エ)  $\text{mol/L}$  となる。しかし、実際に実験を行ってみたところ、終点付近における沈殿量の変化が不明瞭であり、終点の判断が困難であった。なお、 $\text{AgNO}_3$  水溶液の滴下による溶液の体積変化は考慮しなくてよく、NaCl および  $\text{AgNO}_3$  は水溶液中では完全に電離しているものとする。

一方、クロム酸カリウム  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  を指示薬とし、 $\text{AgNO}_3$  水溶液を用いて  $\text{Cl}^-$  の濃度を求める方法をモール法とよぶ。モール法ではクロム酸銀  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  の溶解度積  $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$  と  $K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$  との違いを利用する。 $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$  については、 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  飽和水溶液 2.00 L を調製するのに必要な  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  が 66.4 mg であったことから、 $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = \text{(オ)}$  である。モール法を用いて、NaCl 水溶液について  $\text{Cl}^-$  の濃度を求めることにした。濃度が  $2.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  の NaCl 水溶液に  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  を加えて両方が溶解した水溶液を調製し、 $\text{K}_2\text{CrO}_4$  の濃度を  $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  とした。これに  $\text{AgNO}_3$  水溶液を加えていくと、はじめに白色沈殿が起こり、次に赤褐色沈殿が生成した。この赤褐色沈殿が生成し始めた時点を滴定の終点とした。終点において、 $\text{Cl}^-$  はほとんど沈殿を形成しており、溶液中の  $\text{Cl}^-$  濃度は滴定前の  $\text{Cl}^-$  濃度に対して (カ) % となった。したがって、モール法は指示薬を用いない方法に比べて正確な滴定ができる。なお、 $\text{K}_2\text{CrO}_4$  の溶解時と  $\text{AgNO}_3$  水溶液の滴下時の体積変化は考慮しなくてよく、NaCl および  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  は水溶液中では完全に電離しているものとする。

(2)(i) 銅は一般に、酸化数 0,  $+1$ ,  $+2$  の状態をとり、天然では  $\text{CuFeS}_2$  を主成分とする黄銅鉱として存在する。溶鉱炉に黄銅鉱、ケイ砂、石灰石、コークスを入れて強熱すると、銅の化合物である (キ) を主成分として含む混合物が得られる。この混合物に空気を吹き込みながら加熱すると不純物を含む粗銅が得られる。

(ii) 3 つの金属  $\text{M}_1$ ,  $\text{M}_2$ ,  $\text{M}_3$  の単体が不純物として均一に混ざった粗銅を電解精錬した。金属  $\text{M}_1$ ,  $\text{M}_2$ ,  $\text{M}_3$  は金 Au, 鉄 Fe, 鉛 Pb のいずれかである。粗銅を陽極、純銅を陰極とし、十分な量の硫酸銅 (II)  $\text{CuSO}_4$  の希硫酸水溶液を電解槽に入れ、両電極間に低電圧を加えて電解精錬した。電解精錬終了後、陽極に用いた粗銅は 155.6 g 減少し、陰極に用いた純銅は 140.8 g 増加した。このとき流れた電気量は (ク) C と求まる。粗銅に含まれる不純物金属のうち、金属  $\text{M}_1$  は 2 価の金属イオンを含む白色沈殿 30.3 g として、金属  $\text{M}_2$  は陽極泥 1.30 g として、それぞれ得られた。また、金属  $\text{M}_3$  は 2 価の金属イオンとして溶液中に溶け出した。このことから白色沈殿となった金属  $\text{M}_1$  の質量は (ケ) g である。金属イオンとして溶液中に溶け出した金属  $\text{M}_3$  は (コ) であり、(サ) g の (コ) が粗銅から水溶液中に溶け出した。ただし、この電解精錬において流れた電気量はすべて上記の両電極の反応のみに用いられ、電解槽における水溶液の温度は変わらないものとする。また、溶解する金属の溶解速度の差と白色沈殿の溶液への溶解は無視できるものとする。

2. 次の文章を読み、   には適切な式、      には有効数字 3 桁の数値を入れなさい。  には選択肢の中から適切な語句を選んで記号 a～d で答えなさい。

- (1) 密度  $d_w$  [g/cm<sup>3</sup>] の水  $V_w$  [mL] に、質量パーセント濃度  $a_s$  %, 密度  $d_s$  [g/cm<sup>3</sup>] の濃硫酸  $V_s$  [mL] を加え、希硫酸を調製した。混合前後の液体の温度変化、体積変化、水の蒸発は無視できるとすると、調製した希硫酸のモル濃度  $C_A$  [mol/L] および質量パーセント濃度  $a_A$  %は、 $d_w$ ,  $V_w$ ,  $a_s$ ,  $d_s$ ,  $V_s$  を用いて  $C_A = \text{$  ,  $a_A = \text{$  と表される。なお、ここでは硫酸の分子量は数値ではなく  $M_s$  とする。

モル濃度  $C_A$  [mol/L] の希硫酸  $V_A$  [L] に、温度  $T$  [K] および圧力  $P$  [Pa] において体積  $V$  [L] のアンモニアの気体を完全に吸収させて反応させ、残った硫酸をモル濃度  $C_B$  [mol/L] の水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ、 $V_B$  [L] 必要であった。吸収されたアンモニアの体積  $V$  [L] は、気体定数  $R$  [Pa・L/(K・mol)] および  $C_A$ ,  $V_A$ ,  $C_B$ ,  $V_B$ ,  $T$ ,  $P$  を用いて  $V = \text{$  と表される。

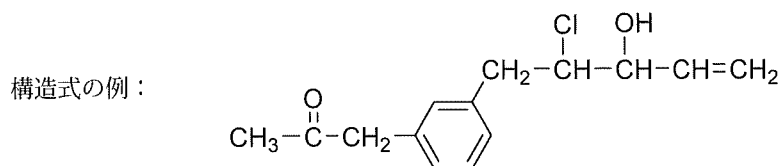
- (2) ベンゼンの炭素原子間の結合はすべて等価で、単結合と二重結合の中間状態である。一方、仮想的な分子として、炭素原子間の結合が単結合と二重結合で構成された 1,3,5-シクロヘキサトリエンを考える。1,3,5-シクロヘキサトリエンの燃焼エンタルピーは  $-3420$  kJ/mol、これに完全に水素を付加させてシクロヘキサンを生成する際の反応エンタルピーは  $-360$  kJ/mol と見積もられる。ベンゼンの燃焼エンタルピーが  $-3268$  kJ/mol であるとき、ベンゼンへの水素の付加反応によりシクロヘキサンが生成する際の反応エンタルピーは  kJ/mol となる。

一定容積の真空の反応容器に、ベンゼンと過剰量の水素、ニッケル触媒（固体）、圧力調整のためのアルゴンを入れて密閉し、反応開始時の温度を  $200^\circ\text{C}$ 、全圧を  $24.0 \times 10^5$  Pa とした。触媒の体積は無視でき、反応前後で反応容器内に存在する触媒以外の物質はすべて気体であり、これらの気体は反応後に触媒表面へ残存しないものとする。すべてのベンゼンが水素と反応して完全にシクロヘキサンに変化したとき、 $200^\circ\text{C}$  で全圧は  $15.0 \times 10^5$  Pa となった。反応開始時の反応容器内に存在する気体の平均分子量が 21.0 のとき、反応後の反応容器内に存在するシクロヘキサンの分圧は  Pa となり、反応容器内の混合気体の平均分子量は  となる。なお、水素はベンゼンへの付加反応のみに使われ、アルゴンは一切反応しないものとする。ベンゼンからシクロヘキサンが生成する反応における触媒のはたらきを、触媒の有無以外の条件はすべて同じであるとして考えると、触媒が存在することによって活性化エネルギーは  。また、触媒が存在することによって反応エンタルピーは  。

《   の選択肢    a : 大きくなる    b : 小さくなる    c : 変化しない    d : ゼロになる 》

- (3) 自然界では、ポリ乳酸やポリグリコール酸のような生分解性高分子は、微生物のはたらきによって最終的に水と二酸化炭素に分解される。ここで、ポリ乳酸は、乳酸がエステル結合によって鎖状につながった構造のみからなる生分解性の高分子化合物、ポリグリコール酸は、乳酸のメチル基が水素に置き換わったグリコール酸がエステル結合により鎖状につながった構造のみからなる生分解性の高分子化合物とする。ポリ乳酸の分子量が  $3.60 \times 10^5$  のとき、重合度は  となる。 g のポリ乳酸が水と二酸化炭素に完全に分解されたとき、発生した二酸化炭素の体積は標準状態において  $6.72$  L となる。一方、 g のポリグリコール酸が水と二酸化炭素に完全に分解されたとき、発生した二酸化炭素の体積は標準状態において、 g のポリ乳酸の分解と比べて  倍になる。なお、発生した二酸化炭素は反応せず、すべて気体として存在するものとする。

3. 次の文章を読み、(ア)には分子式、(イ)(ケ)には化合物名、(ウ)(エ)(オ)(カ)(キ)(シ)には構造式、(ク)(サ)(ス)には有効数字3桁の数値、(コ)には適切な語句を入れなさい。なお、分子構造は例にならって書きなさい。



- (1) 炭素、水素、酸素のみから構成されている化合物 A は、分子量 194 でベンゼン環のパラ位に 2 つの置換基をもつ化合物である。化合物 A 97 mg を完全燃焼させたところ、二酸化炭素 242 mg と水 63 mg が生成した。したがって、化合物 A の分子式は (ア) である。炭酸水素ナトリウム水溶液に化合物 A を加えても、二酸化炭素は発生しなかった。化合物 A を水酸化ナトリウム水溶液中、室温で加水分解したのちに中和すると、芳香族化合物 B と鎖状の脂肪族化合物 C が得られた。化合物 B は分子量 138 で二置換の芳香族化合物であり、炭酸水素ナトリウム水溶液に化合物 B を加えると、二酸化炭素が発生した。化合物 B の構造異性体である芳香族化合物 D と無水酢酸を反応させると、分子量 180 の化合物 E が得られる。化合物 E は解熱鎮痛剤や抗血栓薬として用いられる。化合物 C は不斉炭素原子をもち、フェーリング液を還元せず、ナトリウムと反応させると気体が発生した。また、濃硫酸を用いて化合物 C の脱水反応を行うと、同じ炭素数の化合物 F が主生成物として得られた。さらに、化合物 F に臭素を付加させると化合物 G が主生成物として得られた。したがって、化合物 E の化合物名は (イ)、化合物 A の構造式は (ウ)、化合物 B の構造式は (エ)、化合物 G の構造式は (オ) である。
- (2) 炭素、水素、酸素のみから構成されている化合物 H は、二重結合  $\text{C}=\text{C}$  を 1 つもつ一価の脂肪族カルボン酸であり、二重結合の炭素原子に直結した水素原子の数は 1 つのみである。化合物 H を酸性条件の過マンガン酸カリウム水溶液中で加熱した場合、化合物 I と化合物 J が得られた。化合物 I は、工業的にはクメン法によってクメン（イソプロピルベンゼン）を酸化後、分解することにより得られる。水酸化ナトリウム水溶液に化合物 I とヨウ素を加えて反応させると、黄色沈殿を生じる。化合物 J の分子量は 132 で、炭素原子を 5 つもつ化合物である。化合物 J を加熱すると脱水反応が進行して不斉炭素原子をもち、環状構造を含む化合物 K が得られた。したがって、化合物 I の構造式は (カ)、化合物 K の構造式は (キ)、化合物 H の分子量は (ク) である。
- (3) デンプンは多数の  $\alpha$ -グルコースが繰り返し縮合した高分子化合物である。そのうち、 $\alpha$ -グルコースの 1 位と 4 位のみでグリコシド結合をした直鎖状の高分子化合物が (ケ) である。(ケ) は分子内に水素結合がはたらき、グルコース単位 6 個で 1 回転するらせん構造をとる。デンプン水溶液にヨウ素溶液を加えると、らせん構造内にヨウ素分子や三ヨウ化物イオンなどが (コ) され、溶液が青～赤紫色を呈する。
- デンプンに酵素を作用させると、 $\alpha$ -グルコースが環状に結合した化合物であるシクロデキストリン (CD) が得られる。 $\alpha$ -グルコースが、6 個、7 個あるいは 8 個環状に結合した CD をそれぞれ  $\alpha$ -CD、 $\beta$ -CD あるいは  $\gamma$ -CD という。CD は、内部が疎水性となっているため、水に溶けにくい有機化合物を取り込み、(コ) 化合物を生じる。例えば、水中において 1 分子の  $\beta$ -CD には 1 分子のナフタレン、1 分子の  $\gamma$ -CD には 2 分子のナフタレンが取り込まれる。一方、内孔の小さい  $\alpha$ -CD にはナフタレンが取り込まれない。酵素を用いて分子量  $3.402 \times 10^6$  のデンプン  $2.00 \times 10^{-5} \text{ mol}$  を完全に反応させて  $\alpha$ -CD、 $\beta$ -CD、 $\gamma$ -CD が同じ物質質量で含まれる混合物を得たとき、この混合物が水中で取り込める最大のナフタレンの質量は (サ) g となる。
- (4) 化合物 L は、天然のタンパク質を構成するアミノ酸である M および N、システインからなる直鎖状のトリペプチドである。アミノ酸 M は不斉炭素原子をもたない最も簡単な構造をもつ  $\alpha$ -アミノ酸である。アミノ酸 N の水溶液に濃硝酸を加えて熱すると黄色になり、さらにアンモニア水を加えると橙黄色になる。また、アミノ酸 N を塩化鉄 (III) 水溶液に加えると呈色する。したがって、アミノ酸 N の構造式は (シ)、化合物 L の分子量は (ス) である。