

化 学

注意

必要があれば、原子量は次の値を使うこと。

H = 1.0, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0, Na = 23.0, Cl = 35.5,

Ag = 108.0

1 次の文章を読んで、問1～問5に答えよ。

ハロゲンは、周期表において (1) 族に属する元素の総称である。ハロゲン原子は、価電子を (2) 個もち、 (3) 価の陰イオンになりやすい。主なハロゲンは、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素で、フッ素と塩素の原子番号はそれぞれ9と17である。臭素の原子番号は (4) であり、臭素原子のM殻には (5) 個の電子が入っている。N殻に入ることのできる電子の最大数は (6) 個であるが、ヨウ素原子では (7) 個入っている。これらの元素のイオン化エネルギーは、同一周期では (8) 族の元素に次いで大きい。

ハロゲンは、金属元素とイオン結合の化合物をつくることが多い。塩化銀は水に溶けにくい化合物で、水溶液中の塩化物イオンの定量に利用される。ハロゲンと水素の化合物はハロゲン化水素といい、水によく溶け、水溶液は酸性を示す。

問1 空欄 (1) ～ (8) にあてはまる最も適切な数字を書け。

問2 次の化合物(A)～(C)はすべて塩化ナトリウム型の結晶構造をとる。これらの化合物について、結晶のイオン結合を切断して、気体状態のばらばらのイオンにするのに必要なエネルギーを比較し、エネルギーの小さい順に左から記号を書け。また、そのような順になる理由を説明せよ。

(A) フッ化ナトリウム (B) 臭化ナトリウム (C) 臭化ルビジウム

問 3 下線部(a)について、次の(1)と(2)に答えよ。ただし、塩化銀の溶解度積は $2.00 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ 、水の密度は 1.00 g/cm^3 とし、溶質の溶解による体積と温度の変化は無視してよい。なお、必要であれば $\sqrt{2} = 1.41$ 、 x の大きさが 1 より十分小さいときに成り立つ近似式 $\sqrt{1+x} \doteq 1 + \frac{x}{2}$ を用いよ。

(1) 水 100 g に溶解する塩化銀の最大質量は何 g か、有効数字 2 桁で求めよ。計算の過程も示せ。

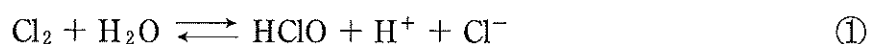
(2) 1.00 L の塩化銀飽和水溶液に $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol}$ の塩化ナトリウムを溶かしたとき、沈殿する塩化銀は何 g か、有効数字 2 桁で求めよ。計算の過程も示せ。

問 4 下線部(b)について、次の(1)と(2)に答えよ。

(1) フッ素を除き、周期表でより下側に位置するハロゲンほどハロゲン化水素の沸点は高い。その理由を説明せよ。

(2) フッ化水素の沸点は他のハロゲン化水素の沸点に比べ著しく高い。その理由を説明せよ。

問 5 塩化ナトリウム水溶液に対して、陽極、陰極ともに炭素電極を用いて電気分解を行うと、一方の電極から塩素が発生する。塩素は水に溶け、一部が水と式①のように反応して次亜塩素酸を生じる。次の(1)~(3)に答えよ。



(1) 塩素が発生する電極とは反対の電極で主に起こる反応を、電子 e^- を含むイオン反応式で書け。

(2) 式①にもとづいて、塩素が次亜塩素酸に酸化される反応を、電子 e^- を含むイオン反応式で書け。導出の過程も示せ。

(3) 式①が平衡状態にあるとき、水溶液の pH を小さくすると、平衡はどうか、次の(A)~(C)から選び、記号で書け。また、そのようになる理由を説明せよ。

(A) 移動しない

(B) 左に移動する

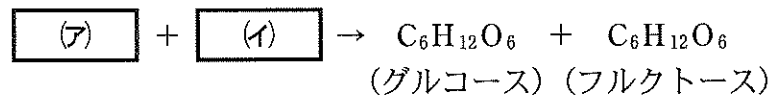
(C) 右に移動する

I 糖類とアミノ酸に関する次の文章を読んで、問1～問4に答えよ。

スクロース(ショ糖)は、希硫酸との加熱やインベルターゼ(またはスクラーゼ)^(a)という酵素の作用により、グルコースとフルクトースに加水分解される。スクロースは還元性を示さないが、グルコースとフルクトースは還元性を示す。

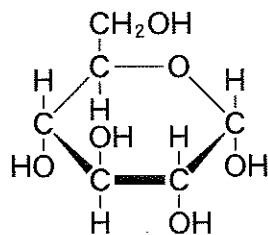
アミノ酸の1種であるアラニンは、酸と塩基の両方の性質を示す両性化合物である。水溶液中ではアラニンは、電離平衡により陽イオン、双性イオン、陰イオンの状態で存在し、水溶液のpHにより各イオンの割合が変化する。

問1 下線部(a)の反応を表す次の化学反応式中の空欄 と にあてはまる分子式を書け。

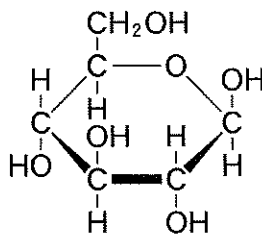


問2 スクロースの構造式を、例として示すグルコースとフルクトースの構造式にならって書け。また、スクロースが還元性を示さない理由を説明せよ。

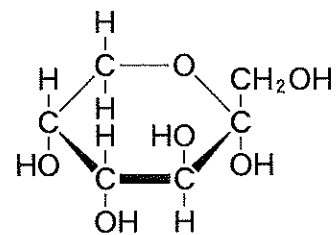
(例)



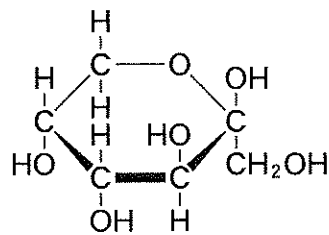
α -グルコース
(六員環構造)



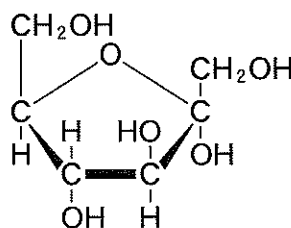
β -グルコース
(六員環構造)



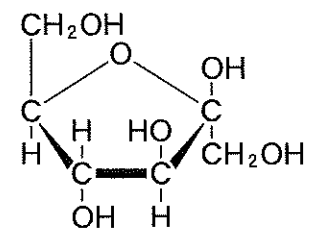
α -フルクトース
(五員環構造)



β -フルクトース
(六員環構造)



α -フルクトース
(五員環構造)



β -フルクトース
(五員環構造)

問 3 アラニンの陽イオンおよび陰イオンを構造式でそれぞれ書け。

問 4 水溶液中でのアラニンの陽イオンを A^+ 、双性イオンを A^\pm 、陰イオンを A^- と表すと、これらの間には次の平衡が成り立つ。



アラニン水溶液の pH が 8.0 のときの A^\pm と A^- のモル濃度は、それぞれ A^+ のモル濃度の何倍になるか求めよ。導出の過程も示せ。ただし、式①の電離定数 K_1 および式②の電離定数 K_2 は、それぞれ $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ および $2.0 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$ とする。

II 重合体の平均分子量を求める実験に関する次の文章を読んで、問5～問8に答えよ。

アジピン酸とヘキサメチレンジアミンを物質量比1：1で縮合重合させた。
(b) 得られた鎖状の重合体は、 基と 基を両端に一つずつもっていると考えることができる。ただし、使用した単量体はすべて重合体に変化したものとする。重合体の平均分子量は、重合体中の各分子の分子量の総和を分子の総数でわることによって求めることができる。重合体の試料中に含まれる 基の数から、重合体の平均分子量を計算するために滴定実験を行った。

[滴定実験]

7.0 g の重合体を適切な溶媒に溶解し、pH 指示薬を加えた後、0.10 mol/L の水酸化カリウム溶液で滴定したところ、中和点までに 3.2 mL を必要とした。
(c)

問5 空欄 と にあてはまる最も適切な語を書け。

問6 下線部(b)で得られる重合体の構造式を書け。繰り返し単位の数 n とすること。

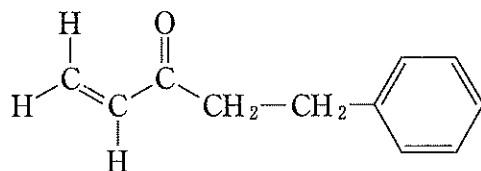
問7 下線部(c)について、この実験で用いるのに最も適している pH 指示薬をメチルオレンジ、フェノールフタレインから選べ。また、適していると考えられる理由を説明せよ。ただし、 基は滴定実験に影響しないものとする。

問8 この実験で得られた重合体の平均分子量を求めよ。有効数字を2桁とし、導出の過程も示せ。

3

[注意] 構造式は下の(例)にならって簡略に示せ。

(例)



I 次の文章を読んで、問1～問4に答えよ。

分子式 $C_4H_4O_4$ の2価カルボン酸(ジカルボン酸)には三種類の異性体 A～C が存在する。A と B は幾何異性体の関係にある。A は $140\sim 160\text{ }^\circ\text{C}$ に加熱すると化合物 D になる。分子式 $C_2H_2O_4$ の2価カルボン酸 E は還元性をもつ。

分子式 $C_xH_yO_2$ で表されるエステル F の分子量は 186.0 であり、F に水酸化ナトリウム水溶液を加えてけん化すると、化合物 G と H が生成する。H は不斉炭素原子をもつ。G にヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて反応させると、黄色沈殿と H が生成する。

トルエンを濃硫酸とともに加熱すると、ベンゼン環上の水素原子一つが置換された化合物 I～K が生成する。これらは置換された位置が異なる異性体である。

問 1 化合物 A～D を構造式で書け。

問 2 化合物 E の1分子は、還元剤としてはたらくと2分子の二酸化炭素を生じる。 $60\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ に加温した E の水溶液に希硫酸を加えて強酸性とし、ここに過マンガン酸イオンを含む水溶液を加えると酸化還元反応がおこる。酸化還元反応のイオン反応式を書け。

問 3 エステル F を構造式で書け。ただし、不斉炭素原子の存在により生じる異性体については、書かなくてよい。

問 4 化合物 I～K を構造式で書き、置換基の位置関係の名称を、それぞれ答えよ。

Ⅱ アニリンからアセトアニリドを合成する実験について、次の文章を読んで、問5～問7に答えよ。

ビーカー①に酢酸ナトリウム 5.9 g を入れ、水 20 mL を加えて水溶液とした。ビーカー②に水 80 mL を入れ、濃塩酸(濃度 12 mol/L) 3.4 mL を入れて薄めた。ビーカー②にアニリン 3.7 mL を入れ、かき混ぜて溶解させた後、50 °C に温めた。ビーカー②に無水酢酸 4.5 mL を入れ、かき混ぜた後、この溶液をビーカー①の中に注いだ。かき混ぜて反応を進行させた後、氷浴中で冷却して結晶を析出させた。結晶をろ過により分離し、少量の水で結晶を洗った後、シャーレ上に取り出して乾燥させた。結晶の量は 3.9 g だった。

(出典：「化学実験」東京大学出版会の「3.1 アセトアニリドの合成」を改変して作成)

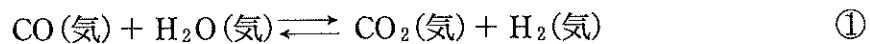
問 5 原料のアニリンは、ニトロベンゼンにスズと過剰の塩酸を加えて還元すると生じる化合物 L を、塩基で処理することで得られる。ニトロベンゼンから L が生成する反応の化学反応式を、全ての反応物を左辺に示して書け。なお、ニトロベンゼンと L は構造式で書け。

問 6 実験で用いたアニリンと無水酢酸の物質量を求めよ。なお、有効数字は 2 桁とする。ただし、アニリンの密度を 1.0 g/cm^3 、無水酢酸の密度を 1.1 g/cm^3 とする。

問 7 得られた結晶を純粋なアセトアニリドと考え、用いた原料物質の量から理論的に得ることができるアセトアニリドの最大物質量に対し、実際に得られたアセトアニリドの物質量の割合を百分率で求めよ。なお、有効数字は 2 桁とする。求める過程も示せ。

4 次の文章を読んで、問1～問3に答えよ。ただし、すべての気体は理想気体とする。

一酸化炭素 CO(気)と水蒸気 H₂O(気)から水素 H₂(気)を製造する方法として、高温で式①の反応を用いる方法がある。



しかし、式①の反応は可逆反応なので、平衡状態に達するとそれ以上 H₂が増加しない。温度が低いほど式①の反応の圧平衡定数は大きくなるが、反応速度が遅くな^(a)って反応に必要な時間が長くなる。そのため、高い温度で式①の反応を行うとき、他の気体成分とは反応せず二酸化炭素 CO₂(気)のみを吸収して固体を生成^(b)する固体物質 A を容器に入れて、生成した気体中の CO₂濃度を低くし H₂濃度を高くする方法が考えられている。

H₂濃度の高い気体を得るためには、反応して生成した混合気体を冷却して反応を停止させた後にCO₂を溶解する液体と接触させて気体中の CO₂を取り除く^(c)方法もある。

問1 下線部(a)について、次の(1)と(2)に答えよ。

- (1) 平衡状態での CO, H₂O, CO₂, H₂ の分圧をそれぞれ $p(\text{CO})$, $p(\text{H}_2\text{O})$, $p(\text{CO}_2)$, $p(\text{H}_2)$ の記号で表したとき、式①の圧平衡定数をこれらの記号を用いて表せ。
- (2) 式①で H₂ が生成する反応は吸熱反応か、発熱反応か書け。

問 2 下線部(b)について、分圧の単位を Pa としたときの式①の圧平衡定数の値が 2.25 になる温度で物質 A が存在する条件で反応を行うことを考える。10.00 mol の CO と 13.00 mol の H₂O と物質 A を容器に入れ、全圧を 5.00×10^5 Pa に保ったまま式①の反応を平衡状態に到達させた。そのとき、 x [mol] の CO₂ が物質 A に吸収され、気体中の CO の物質量が 1.00 mol になった。容器内の H₂O はすべて気体の状態であるとする。次の(1)と(2)に答えよ。

(1) 平衡状態での気体中の H₂O, CO₂, H₂ の分圧を、それぞれ x を用いた式で書け。ただし、全圧は P で表すこと。

(2) x の値を有効数字 3 桁で求めよ。計算の過程も示せ。

問 3 下線部(c)について、冷却した後の混合気体を液体と接触させて気体から CO₂ を一部除去することを考える。ヘンリーの法則が成立し、CO₂ 分圧が 1.00×10^5 Pa のとき液体 1.00 L あたり CO₂ が 4.00×10^{-2} mol 溶解する条件で考える。全圧 5.00×10^5 Pa を一定に保ったまま CO₂ を一部除去した後の混合気体中の CO₂ の物質量の割合を 2.00 % とするとき、液体に溶解させる CO₂ の物質量 1.00 mol あたりに必要な液体の体積を L の単位で有効数字 3 桁で求めよ。計算の過程も示せ。ただし、混合気体と接触する前の液体には CO₂ は全く溶解しておらず、H₂O (気) の凝縮や液体の蒸発は無視する。CO₂ 以外の気体は CO₂ の液体への溶解に影響しないものとする。