

化学

解答は解答用紙の所定の欄に記入すること。

もし必要なら原子量として次の値を用いよ：H, 1.008 ; C, 12.01 ; N, 14.01 ; O, 16.00 ; Cl, 35.45 ; Sn, 118.7 ; I, 126.9.

I 次の文を読み問いに答えよ。

窒素は、地球大気の主要な成分であるが、アミノ酸、タンパク質、核酸などの構成元素として生体にとっても最も重要な元素のひとつである。窒素は工業的には、液体空気より多量に得られるが、実験室的には亜硝酸アンモニウムの熱分解によりつくり出すことができる。

窒素化合物のなかで工業的に重要なアンモニアは、ハーバー・ボッシュ法といい触媒存在下で窒素と水素を高圧下500℃前後で反応させて製造するが、実験室では、塩化アンモニウムと水酸化カルシウムの混合物を温めると発生させることができる。アンモニアは肥料や硝酸の製造原料などに用いられる。

窒素化合物のなかでアンモニアと並び重要な硝酸を製造するには、白金を触媒としてアンモニアを酸素と反応させて一酸化窒素とし、これをさらに二酸化窒素にしてから、水に吸収させる、いわゆるオストワルト法による。実験室では、硝酸ナトリウムに濃硫酸を加えて加熱し、発生した硝酸の蒸気を冷却すれば液体の硝酸を得ることができる。硝酸は水素よりイオン化傾向の小さい銀さえも溶かすほか、加熱すれば硫黄も濃硝酸に溶ける。硝酸は火薬、肥料、医薬、染料の原料として用いられる。

1. 窒素分子の電子式を描け。
2. 下線部 a～f に対応する主反応で酸化される元素があれば、その元素記号と酸化数が幾らかから幾らへ変化するかを記せ。もしも酸化される元素がない場合には、元素記号の代わりに×印を記せ。
3. オストワルト法で質量パーセント濃度が69%の硝酸をアンモニアから製造するには、69%硝酸 1.0 l あたり、27℃、1.0 atm の空気は何 m³ 以上必要か。ただし、69%の硝酸の密度は 1.4 g/cm³ とし、酸素は空気中には体積で21%含まれているものとせよ。
4. 硝酸アンモニウムの水溶液は酸性、中性、アルカリ性のいずれか。理由も反応式を用いて簡潔に説明せよ。

II アニリンは特有の臭気をもつ液体で、その沸点は185℃であり、染料や香料の原料として利用される。実験室ではいろいろな方法でニトロベンゼンを還元して合成され、還元法として触媒の存在下での水素化やスズまたは鉄と塩酸による還元などがある。

反応容器に 3.1 g のニトロベンゼン、6.0 g の粒状スズ、14.0 ml の濃塩酸を入れ、冷却器をつけて、ふり混ぜながらおだやかに加熱して反応させた。 反応混合物を冷やした後、残っている固体のスズを除いてから、30%水酸化ナトリウム水溶液を加えて溶液をアルカリ性にした。このアルカリ性溶液に水蒸気を送り込みながら蒸留し、水蒸気と一緒に留出される物質を集めた。留出した液は、ニトロベンゼン、アニリン、水の混合物であった。この混合液から、アニリンを分離して、取り出した。

アニリンの希塩酸溶液を5℃以下に冷やしながら、冷やした亜硝酸ナトリウム溶液を加えた。得られた溶液を2等分し、一方にはすぐにナトリウムフェノキシド水溶液を加えたところ、橙赤色の沈殿が生じた。 他方は50℃で2分間加熱してから、ナトリウムフェノキシド水溶液を加えたところ、橙赤色の沈殿は生じなかった。

下線部 a～d に関する以下の問いに答えよ。

1. 下線部 a について：

- (1) この反応でスズは4価のイオンに酸化される。この反応におけるニトロベンゼンの酸化剤としての作用を、 e^- を含むイオン反応式で表せ。
- (2) 1.00 g のニトロベンゼンを還元するためには、少なくとも何 g のスズが必要か。

2. 下線部 b について：

- (1) この混合液からアニリンを分離して取り出すにはどのような操作を行えばよいか。次の器具と薬品の中から、必要なものを選んで使用し、分離法を説明せよ：三角フラスコ、ビーカー、ロート、ガラス棒、大型試験管、駒込ピペット、分液ロート、蒸発皿、温度計、ろ紙、リトマス紙、エタノール、ジエチルエーテル、アセトン、濃塩酸、30%水酸化ナトリウム水溶液、蒸留水、廃液びん。なお、試薬の量は書かなくてよい。また操作はドラフト内で行うと考えよ。
- (2) 得られた物質がアニリンであることを呈色反応により確認するにはどうすればよいか。使用する試薬の名称と色の変化を記せ。

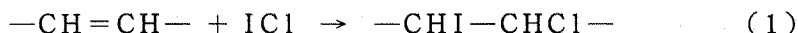
3. 下線部 c について：このとき起こる反応を化学反応式で表せ。

4. 下線部 d について：

- (1) この反応を一般に何というか。
- (2) 橙赤色の沈殿は何か。構造式と化合物名を記せ。
- (3) 50℃に加熱してからナトリウムフェノキシド水溶液を加えると、橙赤色の沈殿が生じないのは何故か。

Ⅲ ここに、高級脂肪酸とグリセリンのエステルのみからなる油脂 A がある。油脂 A のヨウ素価を調べる目的で次のような実験を行った。なお、ヨウ素価とは、油脂にハロゲンを作用させ、その際付加するハロゲンの量をヨウ素の量に換算し、油脂 100 g に対するヨウ素の g 数で表した値である。

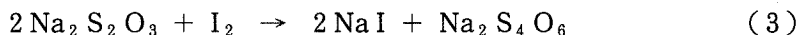
油脂 A 300 mg を共栓三角フラスコにはかりとり、四塩化炭素 10 ml を加えて溶かした。次いで 3×10^{-2} mol/l 一塩化ヨウ素 (ICl) の酢酸溶液 25 ml を正確に加えた。フラスコに栓をして時々ふり混ぜながら室温で暗所に 1 時間放置した。油脂の二重結合部位を $-\text{CH}=\text{CH}-$ と表すと、このとき溶液内では式 (1) の反応が起こる。



次に、蒸留水 100 ml と 10% ヨウ化カリウム溶液 20 ml を加えた。このとき溶液内では式 (2) の反応が起こる。



最後に、式 (2) の反応によって生成したヨウ素を 適当な指示薬を用いて、0.100 mol/l チオ硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$) 標準溶液で滴定した。チオ硫酸ナトリウムとヨウ素との反応は式 (3) に従う。



なお、これと並行して試料である油脂 A を加えずに他はすべて同じ操作をするブランク試験を行った。滴定の終点におけるブランク試験の滴定値と油脂 A 存在のもとでの滴定値の差は、18.9 ml であった。

以下の問いに答えよ。

1. 下線部 a にある指示薬として適切なものは何か。また、その指示薬を用いたとき滴定の終点はどのように判断されるか。
2. 油脂 A のヨウ素価を求めよ。計算過程も示せ。
3. 油脂 A より脂肪酸を抽出したところ、パルミチン酸 ($\text{C}_{15} \text{H}_{31} \text{COOH}$) とオレイン酸 ($\text{C}_{17} \text{H}_{33} \text{COOH}$) のみ検出された。この油脂 A のグリセリン部分は完全に脂肪酸でエステル化されているものとして油脂 A の平均分子量を求めよ。計算過程も示せ。
4. アマニ油や桐油のようにヨウ素価の高い油脂を、空气中で物体の表面に塗っておくと固まりやすい。この理由を簡潔に説明せよ。