

化 学

解答はすべて各問題の指示にしたがって解答用紙の該当欄に記入せよ。必要があれば次の数値を用いよ。

原子量：H = 1.0, C = 12, N = 14, O = 16

1 次の I, II に答えよ。

I 次の文章を読み、問 1～問 4 に答えよ。

実在気体の性質を調べるために、3種類の純粋な気体 A～C を用意した。A は分子量が 16 の無色無臭の気体であり、明るい場所で塩素と反応させると塩化水素を発生した。B は分子量が 17 の特有の刺激臭をもつ気体であり、水に溶けやすく、その水溶液は弱い塩基性を示した。C は、水酸化ナトリウム水溶液を電気分解したときに陰極から発生する無色無臭の気体であり、空気中で点火すると淡い青色の炎を出して燃えた。

次に、 n [mol] の気体 A～C の体積 V [L] を、一定温度 T [K] で圧力 p [Pa] を変えながら測定し、気体定数を R [Pa·L/(K·mol)] として $Z = \frac{pV}{nRT}$ の値を求めた。273 K における Z 値を p に対してプロットすると、図 1 に示す関係が得られた。 Z 値は理想気体では圧力によらず (a) となるはずであるが、実在気体である A～C では異なっている。A と B の Z 値は、低圧領域では理想気体の値より小さく、圧力の増加とともに増大する傾向がある。これは、これらの気体では、高圧領域では個々の分子がもつ (b) が、低圧領域では (c) が無視できなくなるからである。B では (d) 結合とよばれる相互作用が分子間にはたらくために理想気体からのずれが A よりも大きく、加圧すると A よりも低い圧力で (e) した。B はその (f) 熱を利用して、以前は冷却機器の冷媒として利用されていた。C の Z 値は圧力の増加に伴い単調に増加し、C は加圧しても A や B に比べて (e) しにくかった。この結果は、C の (c) が非常に弱いことを表している。

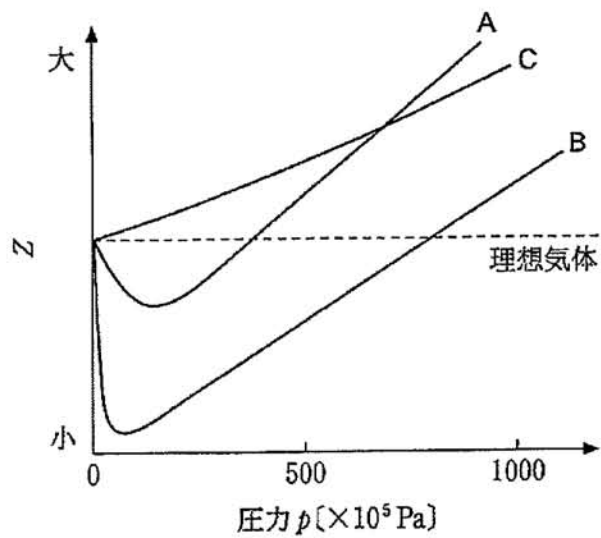
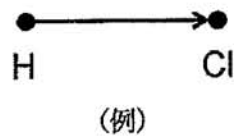


図1 273 KにおけるZ値と圧力 p の関係

問1 (a) にはあてはまる適切な数値を, (b) ~ (f) にはあてはまる適切な語句を記せ。

問2 A~Cの化学式を記せ。

問3 AとBの立体構造を図示せよ。さらに、極性を持つ結合については、以下の例にならって極性を矢印で示せ。



問 4 一定圧力($1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$)のもとでCのZ値と温度との関係調べると、図2に示す曲線が得られた。温度の上昇に伴ってZ値が理想気体の値に近づく理由を、「熱運動」という語句を使って40字以内で答えよ。ただし、句読点も字数に含める。

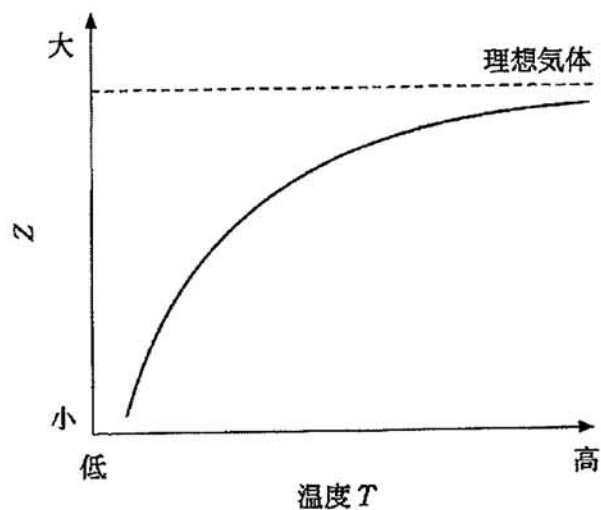


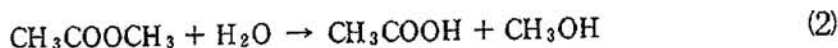
図2 一定圧力($1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$)におけるZ値と温度Tとの関係

II 次の文章を読み、問1～問5に答えよ。ただし、物質の濃度を[物質の化学式]で表し、反応開始時の濃度を[物質の化学式]₀と表すことにする。

ほとんどの化学反応において、その反応速度は反応物の濃度に依存する。次の式(1)で表すことができる反応で、反応速度が反応物の濃度の二乗に比例する反応はその一例である。



しかし、以下の酢酸メチルの加水分解反応



は、反応により生成する酢酸が触媒としてはたらくために、この反応の反応速度 v (mol/(L·s)) は、反応物の酢酸メチルだけではなく、生成物である酢酸の濃度にも依存する。ある条件下では、この反応の反応速度は、 k を反応速度定数として、以下の式(3)のように表すことができる。

$$v = k[\text{CH}_3\text{COOCH}_3][\text{CH}_3\text{COOH}] \quad (3)$$

一定温度に保たれている反応容器に酢酸メチルと酢酸と水を入れ、混ぜて反応を開始させた。このとき、 $[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]_0$ と $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0$ は、それぞれ 5.0×10^{-1} mol/L と 1.0×10^{-1} mol/L であった。これらの条件下では反応速度は式(3)のように表すことができるものとする。反応の進行に伴い $[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]$ は減少し、 $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ もそれに伴って変化した。反応容器内の液体の体積は常に一定であるとすると、1 mol の酢酸メチルが反応すると 1 mol の酢酸が生成することより、 $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ は式(4)のように $[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]$ の関数として表すことができる。

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = (\text{a}) - [\text{CH}_3\text{COOCH}_3] \quad (4)$$

よって、 v は式(5)のように $[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]$ の関数として表すことができる。

$$v = k[\text{CH}_3\text{COOCH}_3] (\text{a}) - [\text{CH}_3\text{COOCH}_3] \quad (5)$$

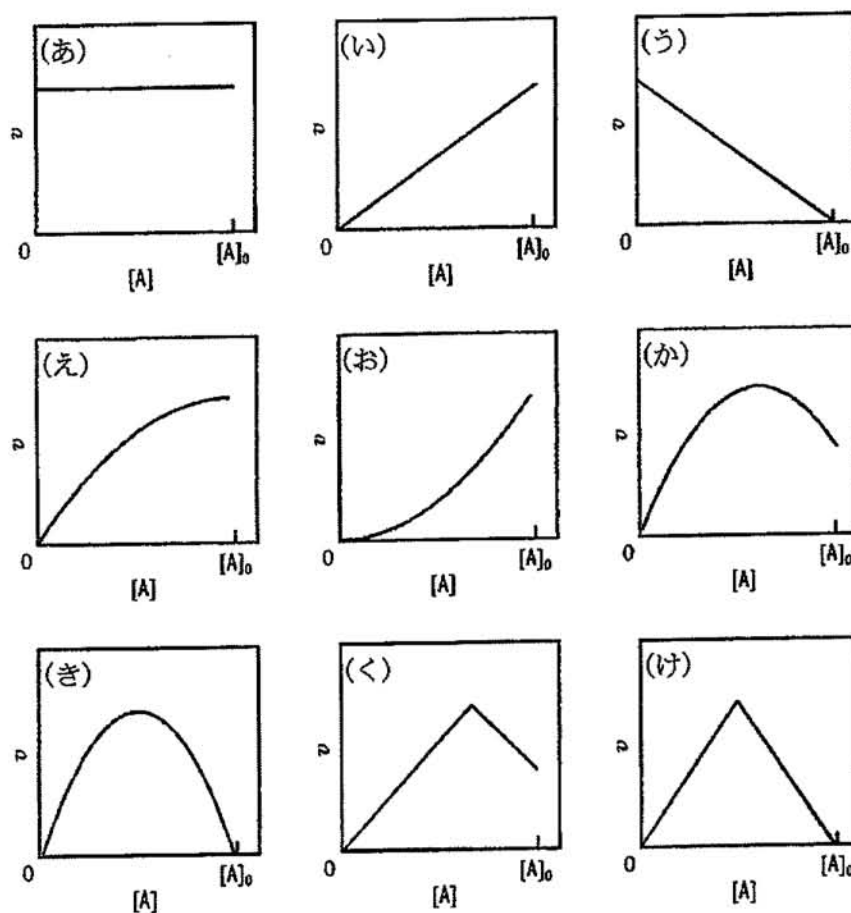


図1 反応物の濃度と反応速度の関係

問 1 下線部のような反応を行った場合、反応速度は反応物の濃度に対してどのように変化するか。最も適切に表したグラフを図 1 の(あ)～(け)から選び、記号で答えよ。ただし、グラフ中の v は反応速度を、 A は式(1)の A を表すものとする。

問 2 に入る適切な濃度 [mol/L] の値を有効数字 2 桁で答えよ。

問 3 $[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]$ が $[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]_0$ の 40 % になったとき、 v は $8.8 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ となった。反応速度定数 k の値を有効数字 2 桁で求め、単位とともに答えよ。

問 4 反応速度 v は $[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]$ に対してどのように変化するか。最も適切に表したグラフを図 1 の(あ)～(け)から選び、記号で答えよ。ただし、グラフ中の $[A]$ は $[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]$ を、また $[A]_0$ は $[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]_0$ を表すものとする。

問 5 反応速度 v の最大値 v_{max} と、それを与える $[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]$ の値をそれぞれ有効数字 2 桁で求め、単位とともに答えよ。

2 次のI, IIに答えよ。

I 次の文章を読み、問1～問5に答えよ。

H_2O に水素イオンが結合すると (a) イオンができ、 NH_3 に水素イオンが結合すると (b) イオンができる。このように、分子を構成している原子の非共有電子対が他の原子やイオンとの結合に使われる場合、この結合を特に (c) という。また H_2O 、 NH_3 および CN^- のような非共有電子対をもった分子やイオンが、銅や銀などの金属イオンに (c) すると、錯イオンとよばれるイオンを生じる。ここで、金属イオンと結合している分子やイオンを (d) という。(d) として H_2O だけが (c) した金属イオンは特に水和イオンとよばれることがある。

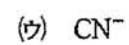
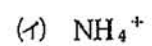
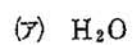
例えば、1個の Cu^{2+} に4個の H_2O が (c) した水和イオンを含んだ水溶液は (1) (e) 色を呈する。この溶液に少量の $NaOH$ 水溶液を加えて塩基性になると青白色の沈殿が生じる。さらに過剰の $NaOH$ 水溶液を加えてもその沈殿は (2) 溶解しない。一方、 Zn^{2+} の場合、その水溶液は無色である。この溶液に少量の $NaOH$ 水溶液を加えると (f) 色の沈殿を生じるが、さらに過剰の $NaOH$ 水溶液を加えると、沈殿は溶解し (3) 錯イオンを生じる。また、 H_2S との反応により、 Cu^{2+} の水和イオンは (g) 色の沈殿を、 Zn^{2+} の場合は (f) 色の沈殿を、それぞれ生成する。これらの性質を利用して、溶液中の Cu^{2+} と Zn^{2+} を区別して検出することができる。

問1 文中の空欄 (a) ~ (d) にあてはまる適切な語句を記せ。

問2 文中の (e) ~ (g) にあてはまる適切な語句を下の(あ)~(か)から選び、記号で答えよ。

- | | | |
|-------|-------|-------|
| (あ) 赤 | (い) 青 | (う) 白 |
| (え) 黒 | (お) 緑 | (か) 黄 |

問 3 次の(ア)~(ウ)の分子やイオンに含まれる非共有電子対の数を記せ。

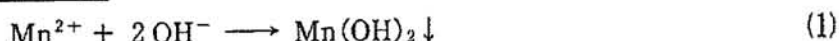


問 4 下線部(1)の水和イオンの名称を記せ。

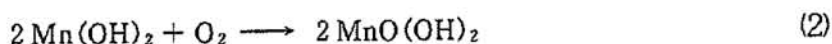
問 5 下線部(2)の沈殿と、下線部(3)の錯イオンを化学式で記せ。

II 次の文章を読み、問1～問7に答えよ。

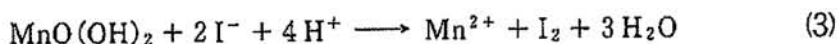
ある河川から採取した試料水中の溶存酸素量を測定した。ただし、試料水以外に測定に用いた試薬溶液中の溶存酸素は無視できる。まず、試料水 100 mL を空気が入らないように密閉容器に詰めて、12 mol/L の水酸化カリウム水溶液 0.50 mL と 2.0 mol/L の硫酸マンガン(II)水溶液 0.50 mL を、その密閉容器内に注入した。溶液中では以下の式(1)の反応が起こり、水酸化アルミニウムと同じ 色の沈殿が生じた。



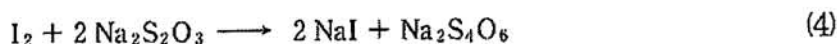
生成した沈殿が密閉容器内の全体に及ぶように溶液を混ぜると、沈殿の一部は以下の式(2)の反応のように試料水中のすべての溶存酸素と反応して、沈殿は灰色に変化した。



この式(2)の反応ではマンガンの酸化数は から に変化する。このあとこの密閉容器内に、1 mol/L のヨウ化カリウム水溶液 0.50 mL と 12 mol/L の硫酸 2.0 mL を注入し、溶液を混ぜると、以下の式(3)の反応が起こり、沈殿は溶解して、ヨウ素の遊離により溶液の色は 色になった。



この容器中の溶液をすべて三角フラスコに移し、1.0% デンプン水溶液 1.0 mL を加えると、溶液は 色に変化した。この溶液を 0.025 mol/L のチオ硫酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)標準溶液で滴定すると、3.00 mL 滴下したところで 色が完全に消滅した。この滴定時の反応は以下の式(4)で表される。



問 1 文中の ~ にあてはまる適切な語句を、下の(あ)~(か)から選び、記号で答えよ。

- | | | |
|-------|---------|-------|
| (あ) 赤 | (い) 黄 褐 | (う) 白 |
| (え) 黒 | (お) 青 紫 | (か) 緑 |

問 2 文中の と に入る整数値を正負の符号も含めて答えよ。

問 3 以下の(1), (2)に答えよ。

- (1) 「気体の水への溶解度は、温度が変わらなければ、水に接しているその気体の分圧に比例する」という法則がある。この法則の名前を答えよ。
- (2) 文中の試料水の温度では酸素の分圧 1.01×10^5 Pa 下での水 1 L への酸素の溶解度は 2.0×10^{-3} mol だった。空気は窒素と酸素が体積比で 4 : 1 の混合物であるとして、この温度で大気圧 1.01×10^5 Pa 下での水 100 mL 中に溶解できる酸素量(飽和溶存酸素量[mg])を、問 3(1)の法則を用いて有効数字 2 桁で求めよ。

問 4 文中の下線部(ii)のように、問 3(2)で計算した飽和溶存酸素量のすべてを $\text{Mn}(\text{OH})_2$ と反応させるために必要な、文中の下線部(i)の 2.0 mol/L の硫酸マンガ(II)水溶液の容量[mL]を有効数字 2 桁で求めよ。

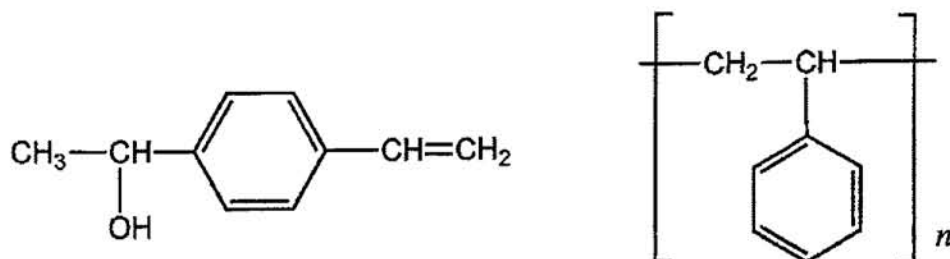
問 5 文中の式(2)~(4)から、溶存酸素分子 1.0 mol を滴定するのに必要なチオ硫酸ナトリウムの物質質量[mol]を有効数字 2 桁で求めよ。

問 6 文中の式(2)~(4)から、1.0 mol のチオ硫酸ナトリウムで滴定できる最大の溶存酸素量[g]を有効数字 2 桁で求めよ。

問 7 文中の試料水 100 mL 中に含まれていた溶存酸素量[mg]を有効数字 2 桁で求めよ。

3 次の I, II に答えよ。なお、構造式については記入例にならって記せ。

(記入例)



I 次の文章を読み、問1～問5に答えよ。

あるプラスチック製品の添加物を調べるために、粉末にしたプラスチックをエーテルに浸したところ、分子式 $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$ の化合物 A が抽出された。A をアルカリ存在下で完全に加水分解した後、その溶液を十分に酸性にすると、水にほとんど不溶の化合物 B と水に可溶の化合物 C のみが得られ、それぞれの分子式が $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ と $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ であることがわかった。B と C の縮合反応により、再び A が合成できた。

B はベンゼン環を有しており、炭酸水素ナトリウム水溶液に溶解した。また、B を加熱すると水分子がとれた分子式 $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$ の化合物 D が得られた。一方、C は硫酸による脱水反応を起こし、不飽和化合物としては1種類のみ生成物として2-メチルプロペンを生じた。また、C を適当な酸化剤で酸化して得られる化合物をアンモニア性硝酸銀溶液に加えて穏やかに加熱すると、金属銀が容器の内壁に付着した。

問1 B とベンゼン環の置換基の位置のみが異なる構造異性体(位置異性体)は、B のほかに2つある。それらの構造式を記せ。

問2 B の位置異性体の1つとエチレングリコールを縮合重合させると、合成繊維や合成樹脂として日常生活に用いられている高分子化合物を生じる。この高分子化合物の構造式を記せ。

問 3 C と構造異性体の関係にあり、かつ金属ナトリウムと反応しない化合物が 3 種類ある。この 3 種類の化合物が共通して示す、C と顕著に異なる性質として適切なものを下の (あ)～(え) から 1 つ選び、記号で答えよ。

- (あ) C よりも沸点が低い。
- (い) C よりも容易に酸化されてケトンを生じる。
- (う) ヨードホルム反応を示す。
- (え) 鏡像異性体が存在する。

問 4 A の構造式を記せ。

問 5 B はナフタレンの酸化反応によって合成される。139 g の A を合成するために原料として必要なナフタレンと C の質量 (g) を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、反応は完全に進行するものとする。

II 次の文章を読み、問1～問4に答えよ。

二糖類は2分子の単糖類が脱水縮合した構造をもち、加水分解によって2分子の単糖類を生じる。マルトースは2分子のグルコースが (a) 結合した二糖類で、マルターゼにより加水分解される。一方、スクロースは、(b) により加水分解され、1分子のグルコースと1分子のフルクトースを生じる。

グルコースのように炭素数が6の単糖類を (c) という。グルコースは水溶液中で、2種類の六員環構造および鎖状構造の平衡状態にある。一方、フルクトースは、五員環構造と、六員環構造および鎖状構造の間の平衡混合物として存在する。五員環構造をとった単糖類は (d) 形とよばれる。単糖類は (e) によりアルコール発酵を受けて、エタノールと二酸化炭素を生じる。

問1 文章中の (a) ～ (e) にあてはまる適切な語句を下の(あ)～(し)から選び、記号で答えよ。

- | | | |
|-----------|-------------|------------|
| (あ) ペプチド | (い) アミド | (う) グリコシド |
| (え) 水素 | (お) インペルターゼ | (か) セロビアーゼ |
| (き) チマーゼ | (く) ラクターゼ | (け) ピラノース |
| (こ) フラノース | (さ) ヘキソース | (し) ペントース |

問2 図1はグルコースの水溶液中の平衡状態を示したものである。構造式中の (X) ～ (Z) にあてはまる原子または原子団を、元素記号を用いて記せ。



図1

問 3 図 2 に示す二糖類 (A) ~ (D) に関して以下の間に答えよ。

- (1) マルトースの立体異性体を (A) ~ (D) から 1 つ選び、記号で答えよ。
- (2) 還元性を示さない二糖類を (A) ~ (D) から 1 つ選び、記号で答えよ。

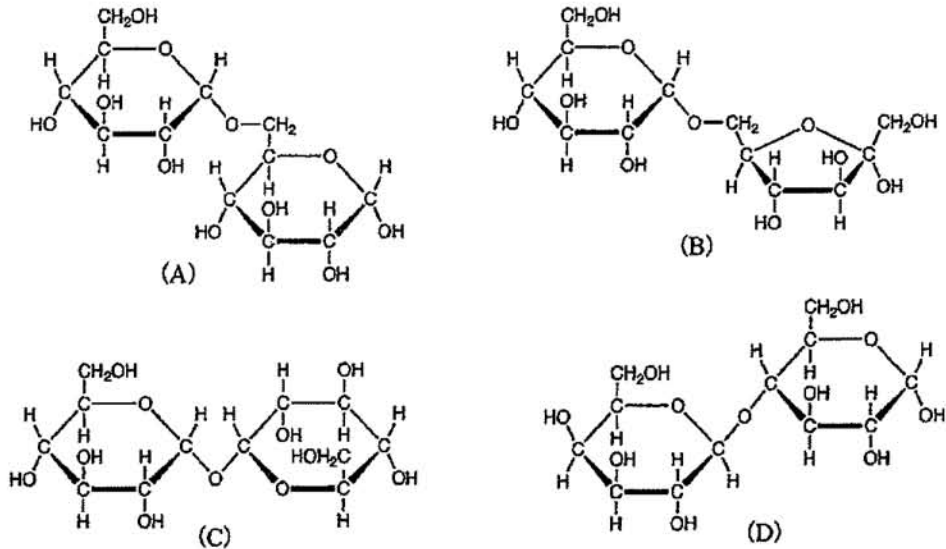


図 2

問 4 β -フルクトース (五員環構造) の鏡像異性体を、図 3 に示す (E) ~ (I) から 1 つ選び、記号で答えよ。

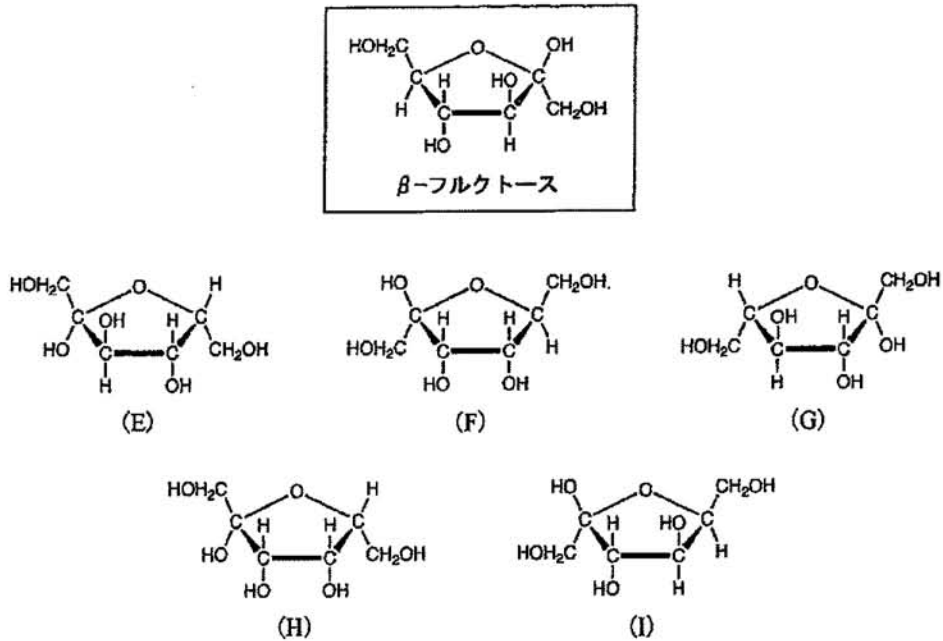


図 3