

1 [I], [II]の各問いに答えよ。

[I] 次の文の空欄 (a)~(j)に適切な語句または化学記号を入れよ。

陽イオンと陰イオンが規則正しく配列してできた結晶を (a) 結晶という。結晶の中で陽イオンと陰イオンを結びつけている力は静電気力で、このような結合を (b) という。塩化ナトリウムの結晶では Na^+ と Cl^- とが (b) で結ばれて、交互に一方が他方をとり囲むように規則正しく配列している。この結晶を表す化学式 NaCl は分子式ではなく (c) である。 Na^+ と Cl^- の電子配置は、それぞれ希ガス原子の (d) , (e) の電子配置と同じである。

塩化ナトリウム結晶は電気を通さない。また、この結晶中のイオン間の静電気力はかなり強いので、二酸化炭素の結晶で代表されるような (f) 結晶と比較すると、塩化ナトリウム結晶は硬くて融点が高い。

塩化ナトリウム結晶が水に溶ける過程は複雑であるが、次のように説明することができる。水分子のO-H結合は共有結合であるが、酸素原子と水素原子の (g) の差により、共有電子対の電子はいくらか酸素原子の方にかたよっている。塩化ナトリウム結晶を水の中に入れると、 Na^+ には水分子中の (h) 原子が、 Cl^- には (i) 原子がそれぞれ引きつけられる。その結果、結晶中の Na^+ と Cl^- の結合力が弱くなり、これらイオンは、水分子と結びついて結晶表面から離れ、 (j) イオンとなって水の中に拡散していく。ここで、 (j) イオンとは、いくつかの水分子によってとり囲まれた状態のイオンのことである。

〔Ⅱ〕 市販されている食酢中の酢酸含量を調べるため、下記の中和滴定の実験 A、Bを行った。食酢中の酸は全て酢酸であると仮定して、次の問いに答えよ。なお、問 3～問 5 については計算の過程も示せ。

実験 A：0.630 g のシュウ酸二水和物 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (式量 126) をビーカー中で少量の純水に溶かした後、この水溶液とビーカーの洗液を (a) に入れ、純水を加えて正確に 100 ml にした。このシュウ酸水溶液を (b) で正確に 10.0 ml はかりとって三角フラスコに入れ、(c) 溶液を 2～3 滴加えた。この三角フラスコ中の溶液を (d) に入れた水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ、12.5 ml 滴下したところで三角フラスコ中の溶液が淡い赤色になった。

実験 B：市販の食酢を純水で正確に 10 倍に薄めた溶液を 10.0 ml はかりとり、実験 A と同様の操作により実験 A で用いた水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ、8.75 ml 滴下したところで中和が完了した。

問 1 文中の空欄(a)～(d)に適当な実験器具名あるいは指示薬名を記せ。

問 2 実験 A および B で起こる中和反応の化学反応式をそれぞれ記せ。

問 3 実験 A で用いたシュウ酸水溶液および水酸化ナトリウム水溶液のモル濃度を算出せよ。

問 4 10 倍に薄めた食酢中の酢酸のモル濃度を算出せよ。

問 5 市販の食酢(10 倍に薄める前のもの)の中に含まれる酢酸(分子量 60.0)の質量パーセント濃度を四捨五入して小数点以下第 1 位まで算出せよ。ただし、食酢の密度は 1.0 g/cm^3 とする。

2 試験管に金属イオンの水溶液をとり、酸または塩基の水溶液をスポイトで滴下していくことにより金属イオンの反応を調べる実験を行う。以下の各問いに答えよ。

問 1 以下のような実験操作を行った。操作法の適否をその理由と共に答えよ。

- (1) 試験管にその五分の一くらいの体積の試料溶液をとった。
- (2) 試薬を一度に多量に加えて良く振ってから試験管内の変化を観察した。
- (3) 加熱が必要になったので、ガスバーナーの炎が良くあたるように、試験管ばさみを使い、静止したまま試験管の底を加熱した。
- (4) 臭いをかぐときには、試験管の口に直接鼻先を当てず、気体を手のひらでおおぎよせるように操作した。
- (5) 実験終了後の溶液は少し薄めてそのまま流しに流した。

問 2 この実験に必要な試薬の一つである 0.10 mol/l アンモニア水を 1.0 l 調製するには、市販のアンモニア水何 ml が必要か。計算過程と共に有効数字二桁で答えよ。ただし、市販のアンモニア水のアンモニア含量は 28.0 パーセント(質量パーセント濃度)、密度は 0.90 g/cm^3 とする。

問 3 三種類の金属イオン(A, B, Cとする)の反応を、三種類の酸または塩基の水溶液(D, E, Fとする)を用いて調べたところ、次の(i)~(iii)に示す結果を得た。なお、D, E, Fは、塩酸、水酸化ナトリウム水溶液、アンモニア水のいずれかである。以下の問いに答えよ。

- (i) AはD, E, Fのいずれとも反応して沈殿を生成したが、Dを過剰に加えたときのみ沈殿が溶解した。Fと反応して生成した沈殿は褐色であった。
- (ii) BはEとは反応しなかったが、DまたはFと反応して沈殿を生成した。Fを過剰に加えたときのみ沈殿が溶解した。沈殿はいずれも白色であった。

(iii) CはEとは反応しなかったが、DまたはFと反応して沈殿を生成し、いずれも過剰に加えると沈殿が溶解した。沈殿はいずれも白色であった。

(1) 金属イオンA, B, Cはそれぞれ何か。下から選べ。

銀イオン 銅(II)イオン 鉄(III)イオン アルミニウムイオン

鉛(II)イオン 亜鉛イオン マグネシウムイオン

(2) 酸または塩基の水溶液D, E, Fはそれぞれ何か。

(3) (ii)に記された, BにDまたはFを加えた反応の反応式をイオン反応式で書け。

(4) Dと反応して生成するAおよびCの錯イオンの分子式を書き, 立体的な構造を図示せよ。

3 次の文を読み、下線に関連する各問いに答えよ。

飲料水を確保することは健康な生活を維持するのに不可欠なことである。水道水は浄水場での消毒処理を経て各家庭へと配水される。消毒のために、液化した塩素などが使われている。塩素は水にわずかししか溶けないが、その強力な酸化作用により殺菌作用を示す。一方、塩素と水中の有機物が反応すると、トリハロメタンなどの有害な副生成物が生じる。近年では、この副生成物の生成量を下げするため、オゾンを用いる消毒も行われるようになった。オゾンは淡青色の特異臭を持つ気体で、塩素と同様酸化作用がある。オゾンは、酸素の単体の一種で、酸素中で放電したり、酸素に紫外線を当てたりすると生成する。

水道水は飲料水ばかりでなく、掃除や洗濯、風呂にも用いられる。このとき使われるセッケンは油脂を水酸化ナトリウムや水酸化カリウムで加水分解して作られている。水道水がある種の陽イオンを多く含む硬水であると、セッケンの洗浄力が落ちる。このため合成洗剤が広く使われている。しかしながら、不必要に多く使用することは環境への負荷を増大させることになるので慎まなければならない。

問 1 下線部(A)に関連して、塩素を水酸化ナトリウム水溶液に溶かしたときに起きる反応の化学反応式と、生成する物質の名称を書け。

問 2 下線部(B)に関連して、ハロゲン単体を酸化力の強い順に不等号を使って並べよ。

問 3 下線部(C)に関連して、同じ元素からなるが性質は異なる単体を互いに何であるというか。また、そのような関係にある物質の別の例を一組書け。

問 4 下線部(D)に関連して、標準状態にある酸素を入れた 1.0 l の密閉容器中で、温度を保ったまま放電したところ、圧力が 0.95 atm に低下した。このとき、何モルのオゾンが生成したか。計算過程を書き、有効数字二桁で答えよ。ただし、酸素とオゾンは理想気体として扱う。

- 問 5 (1) 下線部(E)の反応を、脂肪酸を RCOOH として化学式を用いて示せ。
また、この反応を何というか。
- (2) 2分子のステアリン酸 ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$)、1分子のリノール酸 ($\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$) から構成される油脂の分子量を求めよ。また、この油脂 1 g を加水分解するのに必要な KOH の質量は何ミリグラムか。計算過程を書き、小数点以下一桁までで答えよ。
- 問 6 下線部(F)で示されている硬水中で、濃度が高い陽イオンとは何か。その名称を二つ書け。
- 問 7 下線部(G)で記されているように、硬水でセッケンの洗浄力が落ちる理由を化学反応式を使って説明せよ。
- 問 8 下線部(H)に関連して、セッケンや合成洗剤で汚れが落ちる原理を図を用いて説明せよ。

4 [I], [II]の各問いに答えよ。

[I] 炭素数が5以下で同一分子式をもつ2種の化合物A, Bがある。

次の実験結果をもとに各問いに答えよ。

実験 1 A 11.0 mg を酸素気流中で完全燃焼させたところ、二酸化炭素 22.0 mg, 水 9.0 mg のみを生成し残留物はなかった。

実験 2 A を加水分解すると化合物CとDが得られた。

実験 3 C はフェーリング液を還元したが、D は還元しなかった。

実験 4 B を加水分解すると、化合物EとFが得られた。

実験 5 E に金属ナトリウムを加えると、水素を発生したが、F は発生しなかった。

実験 6 E に濃硫酸を加え、130~140°C で反応を行うと、化合物Gが得られた。また、160~170°C で反応を行うと、化合物Hが得られた。

実験 7 H を臭素水に通したところ、この水溶液の色が消え、化合物Iが生成した。

実験 8 E を二クロム酸カリウムの硫酸酸性溶液で酸化すると、はじめに化合物Jが得られ、さらに酸化すると化合物Fが得られた。

実験 9 F のカルシウム塩を熱分解(乾留)すると化合物Kが得られた。

実験10 K はDの酸化によっても得られる液体であり、いずれも水酸化ナトリウム水溶液とヨウ素を加えて加熱すると、黄色沈殿を生じた。

問 1 A の分子式を求めよ。また計算の過程も記せ。

問 2 A, B, C, D, K の構造式を書け。

問 3 C~K の名称を書け。

問 4 E と金属ナトリウムとの反応を化学反応式で示せ。

問 5 実験 3 のフェーリング液の還元反応では、外観上どのような変化が観察されるか。簡単に記せ。

問 6 C が還元性を示すのは、どのような官能基によるか。官能基名を書け。

問 7 実験 6 において、E から G ができる反応の種類を次の中から選び、記号で答えよ。

(ア) 酸化 (イ) 還元 (ウ) 付加 (エ) 置換 (オ) 縮合

問 8 A ~ K のうち、標準状態で気体の化合物はどれか。一つ選び記号で答えよ。

〔Ⅱ〕 次の(1)~(5)の各反応または性質を示す化合物を、下記 A ~ F から選び記号で答えよ。ただし答えは一つとは限らない。

- (1) 加熱すると分子内無水物になる。
- (2) さらし粉水溶液を加えると、赤紫色を呈する。
- (3) 塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えると紫色を呈する。
- (4) アンモニア性硝酸銀溶液を加えると銀鏡反応を示す。
- (5) セルロースを希硫酸中で煮沸すると生成する。

A サリチル酸

B マレイン酸

C アニリン

D フェノール

E フタル酸

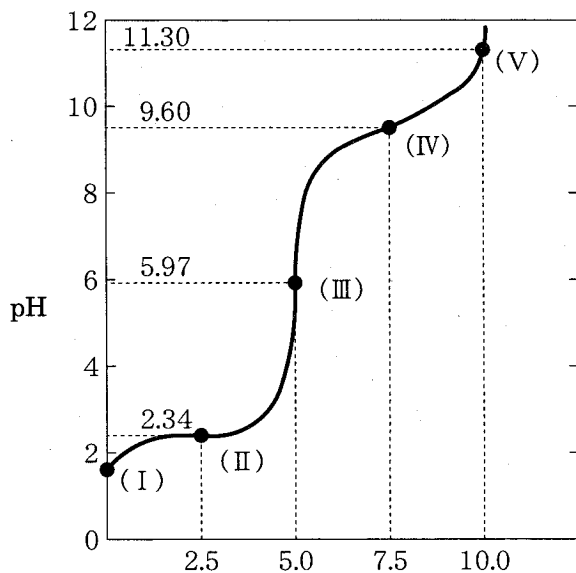
F グルコース

5 次の各問いに答えよ。

〔I〕 次の文を読み、下の各問いに答えよ。

タンパク質は、約 20 種類のアミノ酸が特有の配列で結合した高分子化合物で、生物の生命活動を支える重要な働きをしている。これらのアミノ酸は、同一炭素原子にカルボキシル基とアミノ基が結合しており、酸または塩基として働くことができる。つまり、中性に近い水溶液中では陽イオンの部分と陰イオンの部分とが 1 つのアミノ酸分子の中に存在する^Aが、水溶液の pH によりそのイオンの形態が異なる。

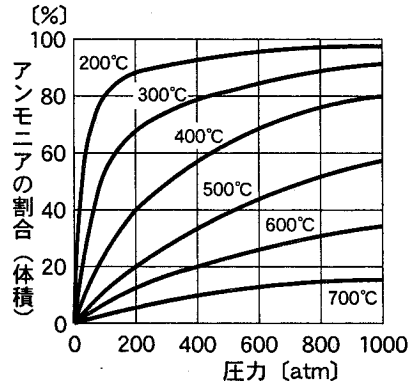
下図は 25℃ で 0.1 mol/l グリシン溶液 (pH 1.72) 100 ml を 2 mol/l 水酸化ナトリウム水溶液で滴定した時の pH の変化を記録したものである。なお、グリシンの構造式は、 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ である。



2 mol/l 水酸化ナトリウム水溶液の体積 [ml]

- 問 1 下線Aのようなイオンを何というか。その名称を記せ。
- 問 2 グリシン以外の各アミノ酸には、同一炭素に結合した官能基の立体配置の違いにより、異なる構造を示す一対のアミノ酸が存在する。そのようなアミノ酸の関係を何というか。その名称を記せ。
- 問 3 滴定曲線上の点(I)でのグリシンのイオン式を記せ。
- 問 4 滴定の第一段階では、グリシンのどの部分から水素イオンが失われるか。その部分の名称を記せ。
- 問 5 滴定曲線上の点(II)でのグリシンのイオン式を記せ。また、その時各イオンが存在する比率は何対何か。
- 問 6 滴定曲線上の点(III)は何というか。その名称を記せ。
- 問 7 滴定曲線上の点(III)でのグリシンのイオン式を記せ。
- 問 8 滴定曲線上の点(IV)でのグリシンのイオン式を記せ。また、その時各イオンが存在する比率は何対何か。
- 問 9 グリシンの緩衝作用の効果が最大となる pH はいくらか。

〔Ⅱ〕 右の図は窒素と水素からアンモニアを合成する反応($N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$)の平衡状態での生成アンモニアの割合と反応温度、反応圧力との関係を表したものである。図を参考にして以下の問いに答えよ。



問 1 この反応は発熱反応，吸熱反応のどちらか。また，そのように判定した理由も記せ。

問 2 図によると，低温，高圧になるほどアンモニアの割合が多くなっている。このような事実でその正しさが裏付けられる化学の原理(あるいは法則)を何と言うか。

問 3 問 2 の原理は以下のように表現することができる。空欄 a～e を適当な語で埋めよ。

化学 にある反応混合物の ， ， を変化させると，その変化によって生じる影響を 方向に が移動して，新しい 状態になる。

問 4 アンモニアの生成割合を上げるには高圧，低温が望ましいが，工業的には 200～300 atm，400～500°C の条件が採用されている。反応圧力をこれ以上高くすることは装置の強度上難しいが，温度を下げることは容易のはずである。それにもかかわらず高い反応温度が選ばれる理由は何か。

問 5 500°C，200 atm で窒素：水素＝1：3 の混合ガスと平衡にあるアンモニアの割合を上図から読みとって反応した窒素の割合を計算したい。下の文中の空欄 a～e を埋めよ。ただし，反応した窒素の割合は四捨五入して整数で示せ。気体は理想気体として扱う。

窒素 1 モルと水素 3 モルのうち窒素 x モルが反応したとすると，平衡に達した時点で残っている窒素と水素の量および生成したアンモニアの量はそれぞれ モル， モル， モルである。したがって，平衡時の全物質量は モルになり，反応した窒素の割合は % となる。