

化 学

第 1 問 (25点)

水の表面にステアリン酸分子を展開して分子の大きさを調べる実験を行った。この実験に関する次の文章を読み、問1～問7に答えよ。計算結果は有効数字2桁の数値で答えよ。

操作1 ステアリン酸 ($C_{17}H_{35}COOH$, モル質量 = 284 g/mol) を 0.0142 g はかりとり、 50 cm^3 のメスフラスコに入れた。次にメスフラスコの標線までベンゼンを入れ、よく振って溶かした。

操作2 きれいに洗浄した洗面器を水道水で満たし、滑石 (★注) の粉末をガーゼに包んで、軽く振りながら水面上に薄く均一に散布した。

操作3 操作1でつくった溶液をホールピペットで吸い上げ、洗面器の中央部に1滴ずつ静かに落とすと、滑石の粉末が外に押しやられて、ほぼ円形の透明な部分が現われた。全体で 0.100 cm^3 の溶液を滴下した。

操作4 ベンゼンが完全に蒸発すると透明な部分の大きさは変化しなくなり、その面積は 140 cm^2 であった。

ステアリン酸は、水となじみやすいカルボキシル基と、水となじみにくい長鎖のアルキル基から構成されている。一般に前者のような部分を 基と呼び、後者のような部分を 基という。水と油や、水と空気との境界面に吸着して、界面の性質を変える物質を 剤という。滑石の粉末は、水面に展開したステアリン酸を内側に押しもどす働きをする。ステアリン酸は水に溶けないので、この実験でつくられた透明な部分には、吸着したステアリン酸が1分子の厚みで隙間なく並んで、単分子膜が形成される。

★注：滑石はやわらかい鉱物でタルクともいわれる。磁器原料、研磨剤などに用いられる。粉末は白色で水に浮く。

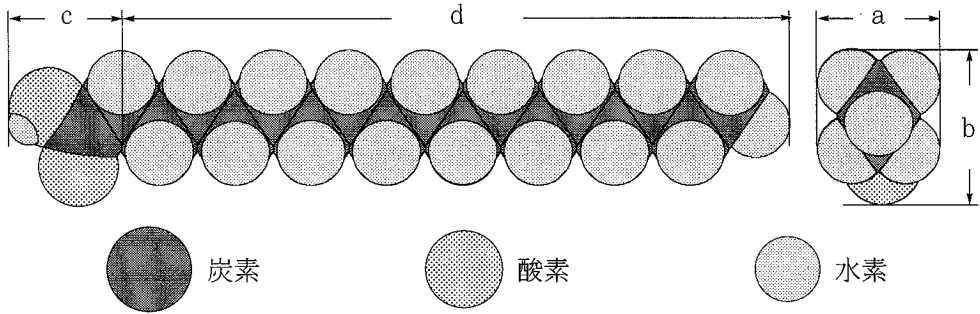
問1 上の文章中の ～ に適当な語句を入れよ。

問2 操作1でつくった溶液中のステアリン酸のモル濃度 C を求めよ。

問3 ステアリン酸のモル濃度を C 、水面に滴下した溶液の容積を V (単位: cm^3)、アボガドロ定数を L として、水面に滴下したステアリン酸分子の個数 N を表す式を書け。ただし、 $L = 6.02 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$ とする。

問4 操作4で求めた面積を S として、透明な部分にあるステアリン酸の1分子が占めている面積 A を表す式を書け。次に A を計算して求めよ。

問5 図1はステアリン酸の構造を異なった方向からみた分子模型である。図2はステアリン酸をさらに模式化した分子模型である。ステアリン酸は水面上にどのように吸着しているか、図3の(I)～(IV)の中からひとつ選んで番号で答えよ。また、それを選んだ理由を説明せよ。



$a = 4.2 \times 10^{-8} \text{cm}$, $b = 5.5 \times 10^{-8} \text{cm}$, $c = 4.6 \times 10^{-8} \text{cm}$, $d = 22.6 \times 10^{-8} \text{cm}$

図1 ステアリン酸の分子模型



図2 ステアリン酸の分子模型

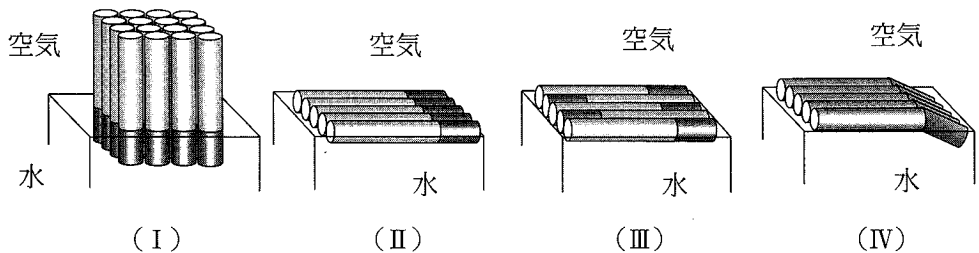


図3 水面上のステアリン酸分子の模式図

問6 この実験で、ステアリン酸を溶媒に溶かしてから用いた理由を書け。

問7 この実験で、ステアリン酸を溶かす溶媒としてベンゼンを用いたのは、ベンゼンのどのような性質によるのか、2つ書け。

化 学

第 2 問 (40点)

次の問1と問2に答えよ。水の密度は 1.00 g/cm^3 、 $\log 3 = 0.48$ とせよ。

問1 中和滴定に関する次の文章を読み、(1)～(5)の問いに答えよ。

酸と塩基の反応は中和反応と呼ばれ、その本質は H^+ と OH^- から H_2O が生じる反応である。この反応の平衡定数は 25°C で $5.6 \times 10^{15} (\text{mol/l})^{-1}$ と非常に大きいので、中和反応はしばしば滴定に利用される。また、酸や塩基があまり濃くない水溶液中では、pHによらず水の濃度 $[\text{H}_2\text{O}]$ は一定の値 mol/l に保たれるので、水のイオン積は一定値 $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2$ となる。

中和滴定に用いられる指示薬のいくつかは弱酸性の色素で、水溶液の pH 変化によって電離平衡 ($\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$) が移動し、色調が変わる。人の眼は、指示薬の電離度がおよそ 0.1 から 0.9 の間で起こる色調の変化を感知できるので、その範囲を指示薬の変色域という。いま 0.20 mol/l の希塩酸 15 cm^3 をホールピペットでコニカルビーカーに正確にはかりとり、弱酸性指示薬フェノールフタレイン溶液を 1～2 滴加えた後、ビュレットから水酸化ナトリウム水溶液を滴下した。溶液は最初 色であったが、わずかに 色に変色したので滴定を終了した。

- (1) ～ の空欄を埋めよ。
- (2) 下線部で、 $[\text{H}_2\text{O}]$ が一定に保たれる理由を述べよ。
- (3) フェノールフタレインの変色域を pH の値として小数点以下第 2 位まで求めよ。ただし、フェノールフタレインの電離平衡定数は $1.0 \times 10^{-9} \text{ mol/l}$ とし、電離度が 0.10 から 0.90 の範囲を変色域として計算せよ。
- (4) フェノールフタレインの電離度がちょうど 0.5 に達したときの滴定値（滴下した水酸化ナトリウム水溶液の体積）と中和点での滴定値との差を、有効数字 2 桁で計算せよ。ただし、水酸化ナトリウム水溶液と希塩酸の濃度は同じとする。
- (5) 滴定実験では、コニカルビーカーは洗剤を用いて洗浄した後、純水で内壁を数回すすげば、乾燥させずに濡れたまま用いることができる。しかし、ホールピペットやビュレットは、内壁が純水で濡れたままでは使用できない。濡れたままでは使用できない理由を書け。また、洗浄後のホールピペットやビュレットを乾燥させずに使用するにはどのようにすればよいか、その方法を書け。

問2 実験1～実験4の酸化還元反応を行った。(1)～(5)の問いに答えよ。

実験1 試験管にヨウ素のエタノール溶液をとり、亜鉛粉末を少量加えてよく振り、しばらく放置した。

実験2 試験管に 0.50 mol/l シュウ酸水溶液 2.0 cm^3 と 1.0 mol/l 硫酸 1.0 cm^3 をとり、温めながら 0.10 mol/l 過マンガン酸カリウム水溶液 1.0 cm^3 を加えた。

実験3 試験管に硫酸鉄(II)水溶液と希硫酸をとり、3%過酸化水素水を少しずつ加えた。

実験4 試験管に二クロム酸カリウム水溶液と希硫酸をとり、塩化スズ(II)水溶液を少しずつ加えてよく振った。

(1) 実験1において、ヨウ素のエタノール溶液のかわりに塩化銅(II)水溶液を用いると、亜鉛はどのように反応するか、理由とともに述べよ。

(2) 実験2～実験4における還元剤のイオン反応式を、解答欄の例にならって記せ。

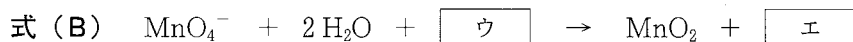
(3) 過マンガン酸カリウムは、硫酸酸性の水溶液中では式(A)のように、中性または塩基性水溶液中では式(B)のように、それぞれ酸化剤としてはたらく。

ア

～

エ

の空欄を埋めて、イオン反応式を完成せよ。



(4) 実験2で、すべてのシュウ酸を反応させるには、さらに何 cm^3 の 0.10 mol/l 過マンガン酸カリウム水溶液が必要か。2桁の有効数字で答えよ。

(5) 水溶液中では、二クロム酸イオン ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) はクロム酸イオン (CrO_4^{2-}) と平衡にある。この平衡を式で書け。また、この水溶液のpHを大きくすると平衡はどちらへ移動するかを答えよ。

化 学

第 3 問 (35点)

次の問1と問2に答えよ。

問1 有機化合物の構造決定に関する次の文章を読み、(1)～(6)の問いに答えよ。

ベンゼン誘導体 A の性質 化合物 A に 5% 水酸化ナトリウム水溶液を加え、30 分間おだやかに沸騰させた。反応混合物を **ア** に移し、エーテルを加え、よく振り混ぜた。静置し、水層 1 とエーテル層 i に分離した。水層 1 を希硫酸で pH = 3 にすると、食酢の匂いがした。エーテル層 i に希塩酸を加え、よく振り混ぜた後、静置し、水層 2 とエーテル層 ii に分離した。エーテル層 ii から **化合物 B** (分子量 135) が得られた。水層 2 を 5% 水酸化ナトリウム水溶液で pH = 10 にした後、エーテルで抽出し、エーテルを蒸発させると、**化合物 C** (分子量 93) が得られた。C は希塩酸に溶けたので、塩基性物質であり、ベンゼンの水素原子が **イ** 基に置換された化合物であると考えられた。

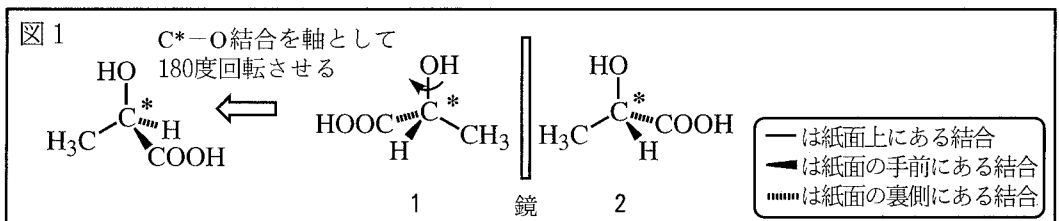
合成による A の確認 ベンゼンに濃硝酸と濃硫酸を 60 °C で反応させた後、多量の水で希釈すると、容器の底に油状の化合物 **D** が沈んだ。**D** をピペットで取り出し、スズと塩酸を加えて、作用させた。反応混合物に 5% 水酸化ナトリウム水溶液を加え、アルカリ性にした後、**ア** を用いてエーテルで抽出した。このエーテル層から化合物 **E** が得られた。**E** は水に溶けにくいので、2% 塩酸に溶かした。さらに無水酢酸を加えた。つづいて、かきまぜながら、すばやく 5% 水酸化ナトリウム水溶液を加えると、**結晶 F** が析出した。分析の結果、**A** と **B** と **F** は同一の化合物であることがわかった。

- (1) **ア** に適当な器具名を、**イ** に適当な官能基の名称を書け。
- (2) 下線部①で起こる反応を化学反応式で示せ。
- (3) 下線部②で化合物 **B** が得られた主な原因を一つ書け。
- (4) 下線部③で電子を放出する物質と電子を受け取る物質の名称を書け。
- (5) 下線部④で起こる反応を化学反応式で示せ。
- (6) 下線部⑤で起こる 2 段階の反応をそれぞれ化学反応式で示せ。

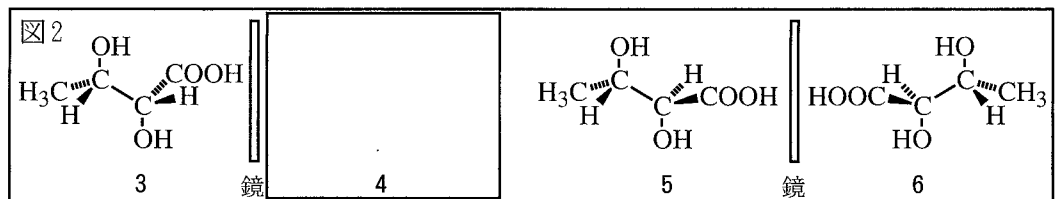
問2 異性体に関する次の文章を読み、(1)～(5)の問いに答えよ。

有機化合物には、分子式が同じであっても、構造の異なるものが存在する。これらを互いに構造異性体という。また、同じ構造式でも原子や原子団の並び方が空間的に異なるものがある。これらを立体異性体と呼ぶ。不飽和二価炭素原子であるフマル酸は2個のカルボキシル基が炭素-炭素二重結合をはさんで反対側にある構造であり、マレイン酸は同じ側にある構造である。このような立体異性体を **ア** 異性体と呼ぶ。

乳酸 $\text{CH}_3\text{C}^*\text{H}(\text{OH})\text{COOH}$ の*印を付けた炭素原子は **イ** 炭素原子と呼ばれ、4つの異なる原子あるいは原子団と結合している。図1の1と2は実像と鏡に映った像との関係にある。1をC*-O結合を軸として180度回転させて、 CH_3 基が2と同じ位置になるようにすると、1と2は重ね合わせられないことがわかる。このような立体異性体を鏡像(光学)異性体という。生体物質では官能基の空間的な配置が重要であり、例えば、グルタミン酸の一ナトリウム塩では、一方の鏡像異性体のみがうまみを感じさせる。



示性式 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ で表される化合物には **イ** 炭素原子が2個あるので、この場合には、4個の立体異性体が存在する。それらの構造は図2の3～6のように書き表すことができ、3と4、および5と6がそれぞれ鏡像異性体の関係にある。



- (1) **ア** と **イ** に適当な語句を書け。
- (2) フマル酸やマレイン酸と構造異性体の関係にある化合物の構造式を書け。
- (3) 4の構造を書き、解答欄の図2を完成させよ。
- (4) 酒石酸 $\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ には、図2にならうと、解答欄の図3に示した4つの構造7～10が考えられる。8～10の構造を書き、図3を完成させよ。
- (5) 7～10のうちで、重ね合わせられるものの組み合わせを番号で答えよ。