

# 化 学

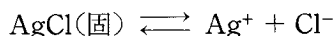
(4 問題 100 点)

## 化学問題 I

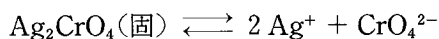
次の文(A), (B)を読んで, 問 1 ~ 問 6 に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。ただし, 水のイオン積は  $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ (mol/l)}^2$  とする。  
問 2, 問 3 および, 問 5, 問 6 は有効数字 2 けたで答えよ。

(A) 塩化銀の沈殿生成を利用して, 水溶液中の塩化物イオン濃度を測定する沈殿滴定について, その操作を頭の中で思い描きながら考えてみよう。塩化物イオンが含まれる試料溶液 10 ml を **ア** を用いて正確にはかりとり, ビーカーに入れる。この水溶液にクロム酸イオンを少量加える。これに **イ** を用いて濃度既知の硝酸銀水溶液を滴下していく。すると, まず塩化銀の **ウ** 沈殿が析出するが, やがてはクロム酸銀の **エ** 沈殿が生成し始める。この時点で滴定は終了となる。このときまでに塩化物イオンのほとんどすべては沈殿してしまっているからである。

この沈殿滴定の原理を, 既知濃度の塩化物イオン水溶液を例にして, 平衡定数を用いて考えよう。難溶性塩の溶解における平衡定数  $K$  は, 溶解により生じたイオンの濃度を用いて次のように表され, 平衡に達するとそれらの濃度の積が一定になる。



$$K = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 2.0 \times 10^{-10} \text{ (mol/l)}^2$$



$$K = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-12} \text{ (mol/l)}^3$$

滴定実験においては, 試料中の塩化物イオン濃度は  $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ , クロム

酸イオン濃度は  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$  とする。そうすると、クロム酸銀が沈殿し始めるとき、すなわち滴定が終了したときの銀イオンの濃度は  $\text{オ}$   $\text{mol/l}$  となる。このとき溶液中に含まれる塩化物イオンはごくわずかで、その量は滴定を始める前に存在していた塩化物イオン量の  $\text{カ}$  % にしか過ぎない。クロム酸銀の沈殿生成によって滴定操作の終了を判定できることが分かる。

以下の計算では、硝酸銀水溶液を滴下したことによる試料溶液の体積変化はないものとする。また、 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  の沈殿の生成に要した  $\text{Ag}^+$  は無視できるものとする。

問1  $\text{ア}$  ～  $\text{エ}$  に適切な器具の名称または色を入れよ。

問2  $\text{オ}$  ,  $\text{カ}$  に適切な数値を入れよ。

問3 塩化物イオン濃度の測定値は滴定の終了までに加えられた銀イオンの総量から計算される。その総量は滴定終了時の  $\text{AgCl}$  沈殿と水溶液の双方に含まれる銀量の和である。もともと溶液試料中に存在していた塩化物イオンの濃度と、下線部①のときの測定値との差はいくらになるか。その値を  $\text{mol/l}$  で求めよ。

(B) 上記(A)に述べた方法を用いるときには、試料溶液の組成に注意が必要となる。たとえば、水溶液のアルカリ性が強いと  $2\text{Ag}^+ + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$  の反応が起こって、塩化銀やクロム酸銀以外の沈殿物が生成する。一方、酸性が強いと  $\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCrO}_4^-$  の反応が起こってクロム酸イオンが減少し、クロム酸銀の沈殿生成に多量の銀イオンを要することになる。また、アンモニアやチオ硫酸イオンが水溶液中に存在すると、それぞれ  $\text{キ}$  や  $\text{ク}$  のような銀の錯イオンが生じて、銀塩が沈殿しにくくなる。

問4  $\text{キ}$  ,  $\text{ク}$  に適切なイオン式を入れよ。

問 5 下線部②の反応が、平衡状態  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{固}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + 2\text{OH}^-$  に達したときの平衡定数を  $K = [\text{Ag}^+]^2[\text{OH}^-]^2 = 4.0 \times 10^{-16} (\text{mol}/l)^4$  とする。滴定の途中で  $\text{Ag}_2\text{O}$  が沈殿しないようにするには、水素イオン濃度は何  $\text{mol}/l$  以上であるべきかを求めよ。

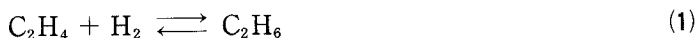
問 6 下線部③の反応が、平衡状態  $\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+$  に達したときの平衡定数を  $K = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCrO}_4^-]} = 2.5 \times 10^{-7} (\text{mol}/l)$  とする。試料溶液の pH が 4.0 であったときの、滴定終了時における溶液中の銀イオン濃度を  $\text{mol}/l$  で求めよ。

## 化学問題 II

次の文を読んで、問1～問4に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。  
ただし、すべての気体を理想気体として扱い、必要に応じて以下の値を用いよ。

$$\sqrt{2} = 1.414, \sqrt{3} = 1.732, \sqrt{5} = 2.236, \sqrt{7} = 2.646$$

気体間の反応の平衡定数は、反応にかかわる物質の濃度よりも、それらの分圧で表されることが多い。エチレンと水素を混合し、エタンを生じる反応の場合、その平衡状態は式(1)で示される。



平衡状態におけるエチレン、水素、エタンのそれぞれの分圧を、 $P_{\text{C}_2\text{H}_4}$ 、 $P_{\text{H}_2}$ 、 $P_{\text{C}_2\text{H}_6}$ と書き表すと、圧平衡定数  $K_P$  は、

$$K_P = \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_6}}{P_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot P_{\text{H}_2}}$$

と定義される。したがって、この平衡状態については、平衡定数を  $K$ 、気体定数を  $R$ 、絶対温度を  $T$  とすると、

$$K = \boxed{\text{ア}} \cdot K_P$$

の関係が成立する。

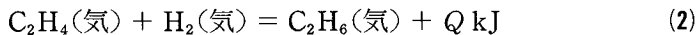
各成分分子の物質量を、混合気体の全物質量で割った値を、各成分分子のモル分率と呼ぶ。ある温度で、1 mol のエチレンと 1 mol の水素が反応して、(1)式で示される平衡状態になったとき、全圧が 1 atm で各成分分子のモル分率がすべて  $\frac{1}{3}$  となった。この反応のこの温度での圧平衡定数は、 $\boxed{\text{イ}}$  である。

上と同じ温度で、2 mol のエチレンと 1 mol の水素が反応して平衡状態になったとき、エタンのモル分率が  $\frac{1}{3}$  となる圧力は  $\boxed{\text{ウ}}$  atm であり、また、圧力を 1 atm に保つとエタンのモル分率は  $\boxed{\text{エ}}$  となる。

問1  に適切な式を入れよ。

問2 , ,  に適切な数値を入れよ。ただし,  
 には単位をつけ, ,  は有効数字2けたで答えよ。

問3 エチレン, 水素, エタンの燃焼熱を, それぞれ 1410, 286, 1560 kJ/mol としたとき, 次の熱化学方程式(2)で与えられる反応熱  $Q$  を kJ 単位で求め, 有効数字3けたで答えよ。



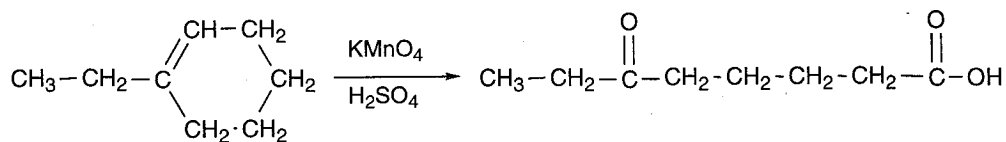
問4 C-H, C-C, H-H の単結合エネルギーを, それぞれ 414, 348, 436 kJ/mol とし, 問3 で求めた反応熱を用いて, 炭素炭素間二重結合の結合エネルギーが炭素炭素間単結合の結合エネルギーの何倍になるかを求め, 有効数字2けたで答えよ。

### 化学問題 III

次の文を読んで、問1～問6に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。  
ただし、原子量は  $H = 1.00$ ,  $C = 12.0$ ,  $O = 16.0$ ,  $I = 127$  とする。

化合物 A は炭素、水素、酸素からなり、分子量が 1000 を越えない鎖式化合物である。化合物 A の元素分析値は、質量百分率で炭素 85.94 %、水素 11.94 % であった。化合物 A にナトリウムを作用させると水素ガスが発生した。100 g の化合物 A には 337 g のヨウ素が付加した。化合物 A は 1 個の不斉炭素原子をもつ。また、その構造は天然ゴムに類似しており、ア が付加重合して生成した炭素骨格の一方の端に水素原子が、もう一方の端に 4 個の炭素原子をもつ原子団がそれぞれ結合している。

化合物 A の構造式を決定するために、硫酸酸性過マンガン酸カリウム水溶液による酸化反応を用いた。この反応では、アルコールは酸化され、また二重結合は次の例に示すように酸化的に切断される。



1 mol の化合物 A を硫酸酸性過マンガン酸カリウム水溶液を用いて酸化すると、1 mol の化合物 B (分子式  $C_3H_6O$ )、1 mol の化合物 C (分子式  $C_6H_{10}O_4$ )、ならびに イ mol の化合物 D (分子式  $C_5H_8O_3$ ) が生成した。1 mol の化合物 C を中和するのに、2 mol の水酸化ナトリウムが必要であった。化合物 B、C、D はいずれも不斉炭素原子をもたない。

問 1 化合物 A の分子式を記せ。

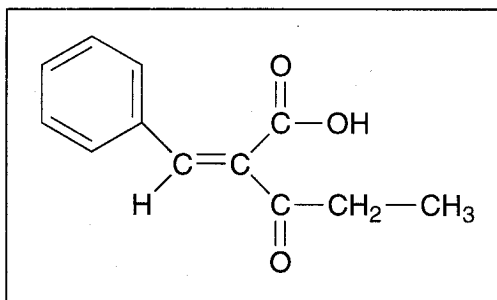
問 2 化合物 A に含まれる二重結合の数を記せ。

問 3 ア に適切な化合物名を記せ。

問 4 イ に適切な整数を記せ。

問 5 化合物 B, C, D の構造式を記入例 1 にならって記せ。

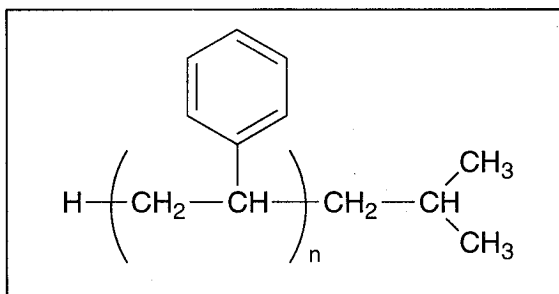
構造式の記入例 1 :



問 6 化合物 A の構造式を下線部の説明と合うように記入例 2 にならって記せ。

ただし、n は整数で記せ。また、シス・トランス異性体を考慮する必要はない。

構造式の記入例 2 :



## 化学問題 IV

次の文を読んで、問1～問5に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。  
ただし、原子量は  $H = 1.0$ ,  $C = 12$ ,  $O = 16$  とする。

天然には様々な高分子化合物が存在し、私たちの生活に利用されている。植物細胞壁の主成分として天然に多量に存在している **ア** を化学的に処理して溶液とし、これを再び繊維状にしたものを再生繊維という。たとえば、**ア** をアルカリで処理してから二硫化炭素と反応させ、これを希硫酸中に押し出して繊維状にしたものが **イ** であり、**ア** をシュバイツァー試薬に溶かし、希硫酸中で引き出して繊維状にしたものが **ウ** である。一方、高等植物の種子・根などに多く含まれるデンプンは食物の成分として私たちのエネルギー源となる。デンプンを簡便に検出できる呈色反応に **エ** 反応がある。

デンプンを希硫酸中で加熱して完全に加水分解し、この溶液を中和して無機物と溶媒を除いた。得られた物質をある条件で再結晶すると構造 A の分子からなる結晶 I が得られ、<sup>①</sup>別の条件で再結晶すると A とは異なる構造 B の分子からなる結晶 II が得られた。これら2種類の結晶を別々に水に溶かし、同じ濃度の溶液として長時間放置すると、これらはまったく同じ性質を示す溶液になった。この溶液を試験管にとり、フェーリング液を加えておだやかに温めると、フェーリング液の **オ** 色が消え、**カ** 色の沈殿の生成が観察された。これは溶質の 0.02% が構造 C の分子として存在し、<sup>②</sup>この分子がフェーリング液によって **キ** ためである。

問1 **ア** ～ **エ** に適切な語句を入れよ。

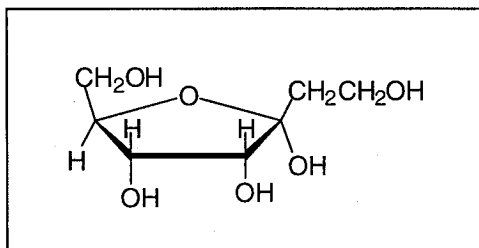
問2 **オ** ～ **キ** に下の a) ～ o) の中からもっとも適切な語句を1つずつ選び記号で答えよ。

- a) 無,    b) 白,    c) 黒,    d) 赤,    e) 青,    f) 黄,    g) 緑,  
h) 沈殿する,    i) 重合する,    j) 縮合する,    k) 転化する,  
l) 還元される,    m) 酸化される,    n) 中和される,    o) 加水分解される

問3 下線部①の構造 A の分子はデンプンの構成単位となっている。

- (1) 構造 B の分子の名称を記せ。
- (2) 構造 B の分子の構造式を記入例にならって記せ。

構造式の記入例：



問4 構造 C の分子 1 mol がフェーリング液と反応すると、下線部②の沈殿 1 mol が生成する。この反応について次の間に答えよ。

- (1) 下線部②の沈殿の生成に関与する構造 C 中の官能基の名称を記せ。
- (2) 下線部②の沈殿は何か。化学式で答えよ。
- (3) 結晶 I を水に溶かして長時間放置した溶液に、ある量のフェーリング液を加えて完全に反応させたところ、沈殿の生成は見られたがフェーリング液の色は消えなかった。このとき生成する下線部②の沈殿の物質量は、フェーリング液を加える前の水溶液中に存在するどの物質の量に近い。次の a) ~ f) からもっとも適切なものを選び記号で答えよ。

- |                  |                          |
|------------------|--------------------------|
| a) 構造 A の分子の物質量, | b) 構造 A と構造 B の分子の物質量の和, |
| c) 構造 B の分子の物質量, | d) 構造 B と構造 C の分子の物質量の和, |
| e) 構造 C の分子の物質量, | f) 構造 A と構造 C の分子の物質量の和  |

問5 1.8 g の結晶 I を水に溶かして 50 ml にした試料溶液を用いて、下線部②の沈殿の生成を観察した。この実験で、試料溶液の濃度を段階的に薄めたところ、最初の濃度の 720 分の 1 になるまで沈殿の生成が確認できた。結晶 I のかわりに、重合度  $n$  のアミロース 1.8 g を水に溶かして 50 ml にした試料溶液を用いて沈殿の生成を観察すると、 $n$  がいくつ以上のときに沈殿が確認できなくなるか。解答は得られた数値を四捨五入して、有効数字 2 けたで記せ。