

化 学

第 1 問

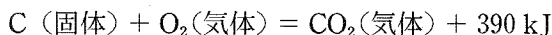
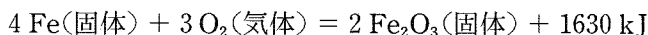
鉄鋼の主要な製錬法である高炉—転炉法（図 1 を参照）に関して、簡略化した原理を以下に示す。

まず、鉄鉱石（すべて Fe_2O_3 とする）を溶鉱炉（高炉）で炭素を用いて還元する。溶鉱炉中では炭素と Fe_2O_3 が接触し、固体鉄と二酸化炭素ガスを生成する反応^①と、溶鉱炉下部から吹き込まれた空気中の酸素ガスと炭素が反応して一酸化炭素ガス^②を生成し、その一酸化炭素ガスが Fe_2O_3 を還元して固体鉄を生成する反応^③が起きている。さらに、固体鉄に炭素が溶解して、炉底に炭素を含む溶融鉄（銑鉄）^④ができる。

次に、得られた銑鉄を転炉内で酸素ガスと反応させることにより、この銑鉄中の炭素を取り除き、純粋な鉄を得る。^④

下線部①～④に関する問ア～オに答えよ。なお、下線部①の反応では一酸化炭素ガスは生成せず、下線部②の反応では生成した一酸化炭素ガスはすべて Fe_2O_3 の還元反応に使われるものと仮定する。また、両反応過程での Fe_3O_4 や FeO の生成は考えない。気体はすべて理想気体とし、気体定数を $0.082 \text{ l} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ であるとする。必要ならば、以下のデータを用い、有効数字 2 桁で解答せよ。結果だけでなく、途中の考え方や式も示せ。

原子量 C : 12.0 O : 16.0 Fe : 55.8



上記の熱化学方程式は温度に依存しないものとする。

〔問〕

- ア 下線部①, ②で炭素, 酸素ガスおよび Fe_2O_3 から固体鉄を生成する過程を, それぞれ1つの化学反応式で示せ。
- イ 上問アで導いた2つの化学反応式をそれぞれ熱化学方程式にせよ。また, 各反応で固体鉄 2232 kg が生成する場合, それぞれ何 kJ の吸熱または発熱がみられるか。
- ウ 下線部①および②の反応により生成する熱の40%が固体鉄の温度を 1500°C に上昇させるのに使われる。固体鉄 1.0 モルの温度を 1500°C に上昇させるのに必要な熱量は 57 kJ である。生成する固体鉄の何%が下線部①の反応によるものか。
- エ 鉄の融点は 1536°C であるにもかかわらず, 下線部③ではそれより低い温度で融解が始まる。その理由を2行以内で述べよ。
- オ 下線部④で, 1000 kg の銑鉄 (炭素を重量比で 4.0% 含む) に酸素ガスを反応させると, 一酸化炭素ガスと二酸化炭素ガスが 1:1 の体積比で発生した。この時, 銑鉄中の炭素をすべて除去するために用いられた酸素ガスは 2.0 atm, 27°C では何 l か。

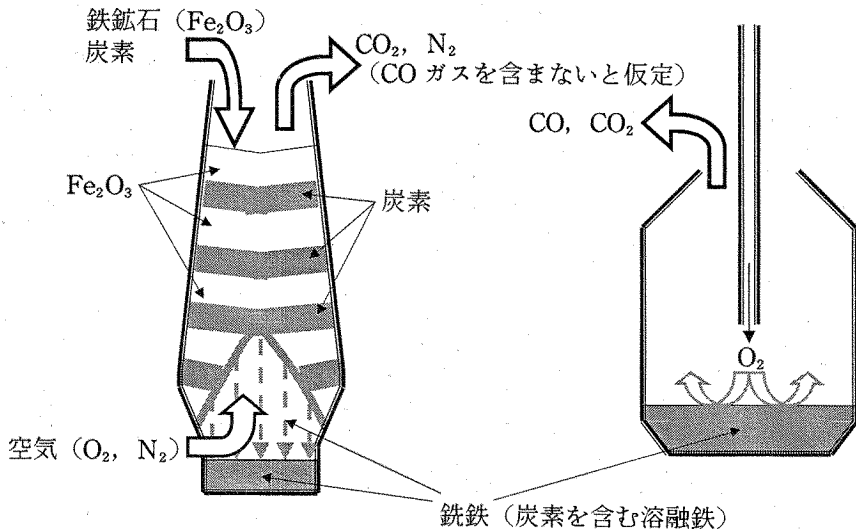


図1 〔左〕溶鉱炉 (高炉) および 〔右〕転炉

第2問

次のⅠ、Ⅱの各問に答えよ。必要があれば以下の数値を用いよ。

$$\log_{10}2 = 0.30 \quad \log_{10}3 = 0.48 \quad \log_{10}7 = 0.85$$

Ⅰ 次の文章を読み、以下の問ア～エに答えよ。

代表的な窒素酸化物に一酸化窒素と二酸化窒素がある。一酸化窒素は、実験室では銅に希硝酸を反応させて作られる無色の気体である。^① 驚くべきことに、生体内でも一酸化窒素は、アミノ酸の一つであるアルギニンを原料に合成されている。こうして生成した一酸化窒素は血管拡張や神経伝達に深く関与する物質である^②ことが、近年明らかになった。血管拡張作用の発見に対し、1998年には、ノーベル賞が3人の研究者に贈られた。

一方、二酸化窒素は銅に濃硝酸を反応させて作られる赤褐色の気体である。二酸化窒素は大気汚染物質の一つとして敬遠されているが、これは二酸化窒素に刺激性があり、冷水に溶けると硝酸と亜硝酸(HNO₂)が生じ、酸性雨の一因となる^③ためである。

硝酸は肥料、染料、化学繊維、爆薬などの重要な工業原料であり、工業的にはオストワルト法で合成されている。この方法でも一酸化窒素と二酸化窒素は重要な中間生成物となっている。まずアンモニアと空気の混合気体が、約800℃に加熱した白金網に通され、一酸化窒素が生成する。^④次に一酸化窒素は酸素との反応により二酸化窒素に変換されるが、平衡反応であるために、反応気体を140℃以下に冷却する必要がある。^⑤二酸化窒素を温水に溶かすと硝酸とともに一酸化窒素が生成する。^⑥一酸化窒素は回収され、^⑤と^⑥の反応を経て、硝酸に変換される。

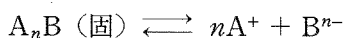
〔問〕

- ア アンモニアと硝酸の窒素の酸化数を記せ。
イ 下線部①、③、④、⑤の化学反応式を書け。

ウ 下線部⑥の反応における酸化剤と還元剤を化学式で答えよ。

エ 下線部②の血管拡張作用は、一酸化窒素が、あるタンパク質中の鉄イオンに結合することにより発揮される。これと同様に、血液中の酸素輸送タンパク質であるヘモグロビン中の鉄イオンに強く結合して、酸素との結合を阻害することにより毒性を示す、排気ガス中の物質がある。そのうち一酸化窒素以外の二原子分子の化学式を1つ書け。

II 1価の陽イオン A^+ と n 価の陰イオン B^{n-} からなる難溶性塩 A_nB は、飽和水溶液中で次の電離平衡が成立している。



このとき、

$$K_{SP} = [A^+]^n [B^{n-}]$$

は質量作用の法則から一定となり、 K_{SP} を溶解度積とよぶ。 $[X]$ は X のモル濃度 $[\text{mol}/l]$ を表す。 A^+ イオンを含む水溶液に B^{n-} イオンを含む水溶液を加えていくような場合、 $[A^+]^n [B^{n-}]$ の値が溶解度積 K_{SP} の値より大きくなると沈殿が生じる。例えば $AgCl$ と Ag_2CrO_4 の溶解度積の値は、それぞれ $1.2 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/l^2$ と $9.0 \times 10^{-12} \text{ mol}^3/l^3$ である。

以下の問オ～クに答えよ。

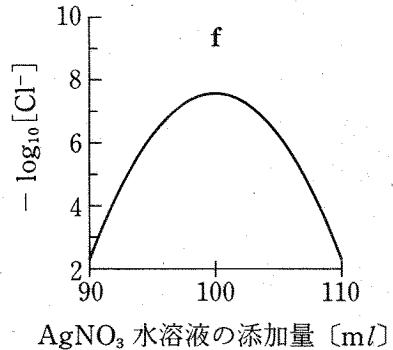
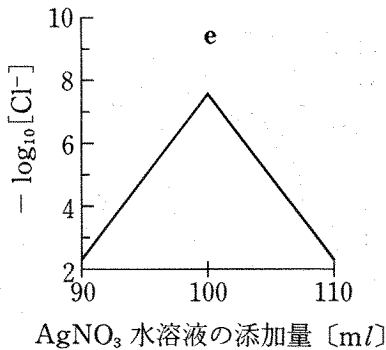
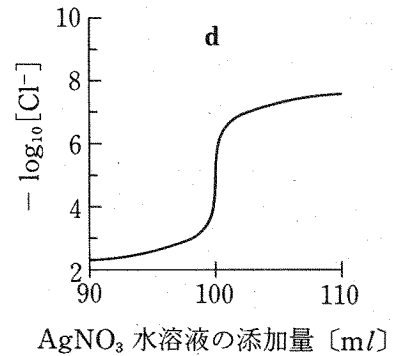
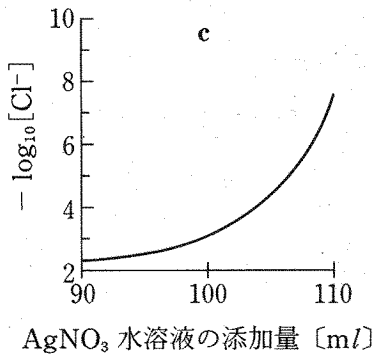
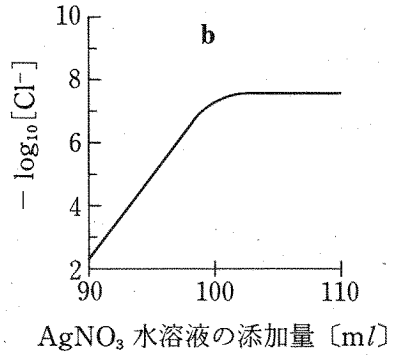
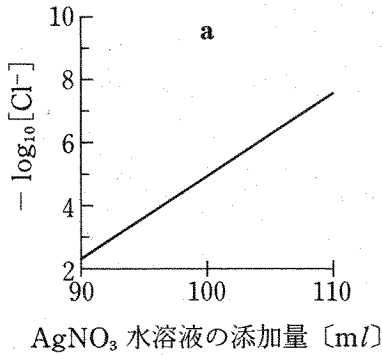
〔問〕

オ $0.10 \text{ mol}/l$ の $NaCl$ 水溶液 100 ml に $0.10 \text{ mol}/l$ の $AgNO_3$ 水溶液を徐々に加えていく。 $AgNO_3$ 水溶液を 90 ml から 110 ml 加えたときの $-\log_{10}[Cl^-]$ の変化を表すグラフは、図2の a～f のどれになるか、記号で答えよ。

カ 問オの実験で、 $NaCl$ 水溶液にあらかじめ $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ の K_2CrO_4 を加えておく。この場合、加えた $AgNO_3$ と最初の $NaCl$ の物質質量 $[\text{mol}]$ が互いに等しくなったときに Ag_2CrO_4 の赤色沈殿が目に見えるようになった。この理由を2行以内で簡潔に説明せよ。

キ 問カの実験で、赤色沈殿が目に見えるようになったときの Ag^+ イオンのモル濃度と $-\log_{10}[\text{Cl}^-]$ の値を求め、有効数字2桁で答えよ。結果だけでなく、考え方や求める過程も示せ。

ク Ag_2CrO_4 の沈殿が赤色であることから、濃度がわかっている AgNO_3 水溶液を用いて、濃度未知の NaCl 水溶液の濃度が求められる。この理由を3行以内で簡潔に説明せよ。

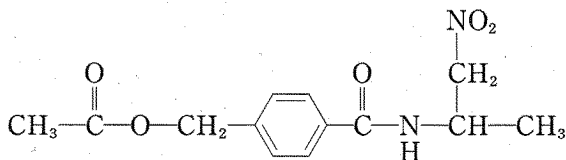


第3問

次の I, II の各問に答えよ。必要があれば、原子量として下の値を用いよ。また、構造式は例にならって解答せよ。

H : 1.0 C : 12.0 N : 14.0 O : 16.0 Na : 23.0 S : 32.1 Cl : 35.5

(例)



I 芳香族化合物に関する実験(a), (b)の記述を読み、以下の問ア〜カに答えよ。

- (a) 安息香酸, フェノール, ナフタレンを等量ずつ含む混合物 3 g をジエチルエーテル 40 ml に溶解した溶液がある。この溶液に 5 % 炭酸水素ナトリウム水溶液 20 ml を加えて混ぜ、分液漏斗を用いて下層のみをフラスコ 1 に取り、上層は分液漏斗内に残した。続いてこの分液漏斗に 5 % 水酸化ナトリウム水溶液 15 ml を加え、よく振り混ぜた。静置後に溶液の下層をフラスコ 2 に、上層をフラスコ 3 に取り分けた。

〔問〕

- ア (a)の下線部①の分液漏斗の操作上、どのようなことに特に注意する必要があるか。炭酸水素ナトリウム水溶液との反応に関連づけて 2 行程度で説明せよ。
- イ (a)の操作のあとフェノールを回収するには、フラスコ 1 ~ 3 のうちのどのフラスコに取った溶液にどのような操作を行えばよいか。フラスコの番号と操作の概略を 2 行程度で答えよ。

(b) フェノール 9.5 g と濃硫酸 21.5 ml を混合し、まず湯浴であたためた。生じた溶液を冷却後、濃硝酸 47.5 ml 中にゆっくりと加えた。このとき気体の発生が観測された。発生が止まってから湯浴であたためた後、冷水 300 ml 中に注ぐと、化合物 **X** が結晶として得られた。これをろ過して洗浄した後、再結晶を行い、得られた純粋な結晶を乾燥後、重量を測定すると、18.2 g であった。

化合物 **X** は炭素、水素、窒素、酸素からなる有機化合物である。これを燃焼させて重量法で元素分析する方法を図 3-1 に示した。試料の入った白金皿と酸化銅(II)を燃焼管に入れ、乾いた酸素ガスを流しながら試料を燃焼させる。この燃焼管の出口には、塩化カルシウムを充填した U 字管 **A** とソーダ石灰を充填した U 字管 **B** をつなぎ、ここで吸収された化合物の重量を測定して元素分析を行う。

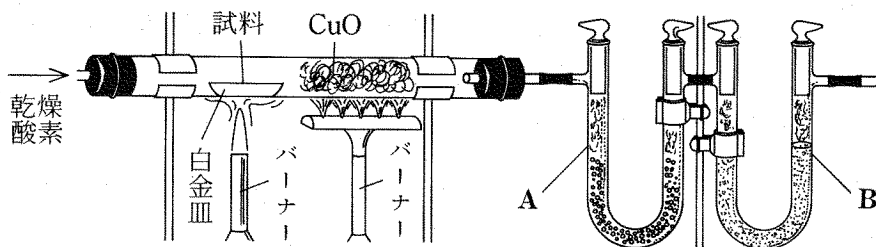


図 3-1

〔問〕

- ウ U 字管 **A** と U 字管 **B** のつなぐ順番を逆にしてはならない理由を 1 行程度で答えよ。
- エ 化合物 **X** 21.3 mg を上記の方法で元素分析した結果、U 字管 **A** の重量が 2.5 mg、U 字管 **B** の重量が 24.6 mg それぞれ増加した。化合物 **X** の構造式を示せ。結果だけでなく、求める過程も示すこと。
- オ 得られた純粋な化合物 **X** の量は、理論的に得られる量の何 % か。小数点以下 1 桁まで示せ。結果だけでなく、求める過程も示すこと。
- カ 化合物 **X** にアンモニアを作用させると何が生成するかを記せ。

II 次の文章を読み、以下の問キ～コに答えよ。

分子量が 500 以下の化合物 A の化学構造を決定するため以下の実験を行った。

化合物 A を塩酸で完全に加水分解し、生成物をペーパークロマトグラフィーで展開すると、ニンヒドリンで発色する 3 つの成分が存在することがわかった (図 3-2 参照)。これらの化合物の性質を調べるため、イオン交換クロマトグラフィーを用いてそれぞれを取り分けることとした。イオン交換樹脂は、ポリスチレン樹脂と反応させて作製したものをを用いた。この樹脂は (1) イオンを (2) 基の水素イオンと交換して付着するため、(2) 基との親和性が高い化合物ほど樹脂に付着しやすい。このイオン交換樹脂をカラムにつめ、500 mg の化合物 A を加水分解して得た混合物を水に溶かして、カラムに上から注いだ。初めに溶離液として水を流したところ、化合物 B が溶出した。このことから、化合物 B は酸性アミノ酸であることがわかった。その後、塩酸の濃度を徐々に高くした溶離液を流したところ、化合物 C、D の順にカラムから溶出した。なお、化合物 C と D は塩酸塩の形で得られたため、イオン交換樹脂を用いて塩酸を除いた。これら 3 つの化合物の分子式と収量を下表に示した。化合物 B、C、D はいずれも炭素、水素、窒素、酸素のみからなる、タンパク質を構成する α -アミノ酸で、炭素鎖に枝分かれがなく、化合物 C にのみメチル基があった。

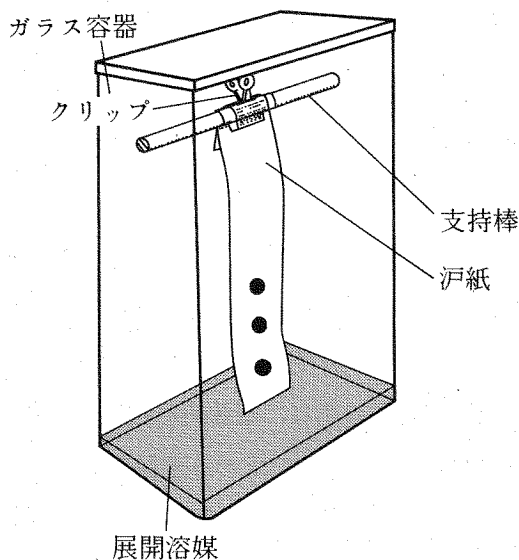


図 3-2

Aは化合物B, C, Dが(3)の比で脱水縮合した化合物である。そこで, アミノ酸の結合の順序を決定するため, 化合物Aを塩酸で短時間加水分解したところ, 一部のペプチド結合が加水分解されずに残り, 化合物EとFが新たに得られた。それぞれを分離して, 塩酸で完全に加水分解したところ, 化合物Eからは化合物CとDが, 化合物Fからは化合物BとDが得られた。酵素のトリプシンは塩基性アミノ酸のカルボキシル基が形成したアミド結合を加水分解する。化合物Aをトリプシンで処理したところ, 化合物CとFが生成した。これらの結果および化合物Aの元素分析値(C, 47.0%; H, 7.3%; N, 16.9%で残りは酸素)から, 化合物Aの構造式を推定することができた。

表 化合物B, C, Dの分子式と収量

	分子式	収量 (mg)
化合物B	$C_4H_7NO_4$	200
化合物C	$C_3H_7NO_2$	134
化合物D	$C_6H_{14}N_2O_2$	220

〔問〕

- キ (1)~(3)に適当な語句あるいは数値をいれよ。なお, (1)には「陽」または「陰」のいずれかがはいる。
- ク 下線部①で, どのような種類のイオン交換樹脂を用い, どのような操作を行うと, 化合物Dから塩を形成した塩酸を除去できるか。その方法を2行程度で答えよ。
- ケ 化合物Cの構造式を記せ (アミノ酸の光学異性体は考慮しなくてよい)。
- コ 化合物Aの構造式を記せ (アミノ酸の光学異性体は考慮しなくてよい)。