三重大学

2022 年度　前期日程　化学

（2 科目　150 分）

［注意］　必要があれば次の値を使うこと。

$\pi = 3.14$，$\sqrt{2} = 1.41$，$\sqrt{3} = 1.73$，$\sqrt{5} = 2.24$

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

原子量：H = 1.00，C = 12.0，N = 14.0，O = 16.0，Na = 23.0，

Al = 27.0，S = 32.1，Cl = 35.5，K = 39.1，Ca = 40.1，

Fe = 55.9，Cu = 63.6，Zn = 65.4，Ag = 108，I = 127，

Pb = 207

気体定数：8.31×10^3[Pa·L/(K·mol)]

1 次の文章を読み，**問 1**〜**問 4** に答えよ。

結晶は，原子やイオン，分子などの構成粒子が規則正しく配列した固体で，構成粒子の種類や形成される化学結合などによって性質が異なる。一般に，固体を融解した液体をゆっくりと冷却すると結晶が得られるのに対して，急冷すると構成粒子の配列が不規則な［ア (語句)］が得られる。

ドライアイスやヨウ素は，分子間に働く弱い引力である［イ (語句)］によって，［ウ (語句)］結晶を形成する。氷も［ウ (語句)］結晶であるが，分子間に［エ (語句)］を形成して水分子が配列しているため，すき間の多い構造をとる。また，ケイ素や二酸化ケイ素は，各原子が［オ (語句)］で連なった［オ (語句)］結晶である。特に，ケイ素は，［カ (物質名)］と同じ結晶構造をもち，単位格子に［キ (数字)］個の原子を含む，きわめて純度の高い結晶が得られることからアボガドロ定数の決定(a)に用いられる。

金属のおもな結晶格子には，体心立方格子(b)，面心立方格子および［ク (語句)］構造がある。面心立方格子と［ク (語句)］構造については，原子間のすき間ができる限り小さくなるように配列された(c)［ケ (語句)］構造を形成する。

問 1　文章中の［　ア　］〜［　ケ　］を，［　　］内の指示に従って記せ。

問 2　下線部 (a) について，ケイ素のモル質量を m[g/mol]，その単位格子の一辺の長さを a[nm]，結晶の密度を d[g/cm^3] として，アボガドロ定数を示せ。

問 3　下線部 (b) について，体心立方格子および面心立方格子それぞれの単位格子中に含まれる原子の数を答えよ。

問 4　下線部 (c) について，単位格子の一辺の長さを同じとしたときに，体心立方格子に対する面心立方格子の充填率の比を有効数字 3 桁で答えよ。

2 次の文章を読み，**問 1**〜**問 6** に答えよ。

8 種類の金属イオン Ag^+，Al^{3+}，Ca^{2+}，Cu^{2+}，Fe^{3+}，Na^+，Pb^{2+}，Zn^{2+} のうち 4 種類ずつを含む水溶液 X および水溶液 Y がある。水溶液 X，Y に同じ金属イオンは含まれていない。水溶液 X に以下の操作①〜④を，水溶液 Y に以下の操作⑤〜⑧を行った。ただし，各操作における反応は完全に進行するものとする。

操作①：水溶液 X に希塩酸を加えると沈殿 A が生じたので，ろ過して分離した。ろ液が酸性になっていることを pH 試験紙で確認した。

操作②：①のろ液に硫化水素を通じると沈殿 B が生じたので，ろ過して分離した。

操作③：②のろ液を煮沸し，希硝酸を加えた(a)。その後，過剰のアンモニア水を加えると沈殿 C を生じたので，ろ過して分離した。ろ液が塩基性になっていることを pH 試験紙で確認した。

操作④：③のろ液に硫化水素を通じると沈殿 D が生じた(b)ので，ろ過して分離した。

操作⑤：水溶液 Y に希塩酸を加えると沈殿 E が生じたので，ろ過して分離した。分離した沈殿 E に過剰のアンモニア水を加えると溶解した(c)。

操作⑥：⑤のろ液に過剰のアンモニア水を加えると沈殿 F を生じたので，ろ過して分離した。分離した沈殿 F に過剰の水酸化ナトリウム水溶液を加えると溶解した(d)。

操作⑦：⑥のろ液に炭酸アンモニウム水溶液を加えると沈殿 G を生じたので，ろ過して分離した。分離した沈殿 G に希塩酸を加えると気体が発生した(e)。

操作⑧：⑦のろ液で炎色反応を行った(f)。

問 1　各操作で生じた沈殿について，以下の (1)，(2) に答えよ。

(1) 沈殿 A〜G の化学式を記せ。

(2) 沈殿 A〜G のうち白色のものをすべて答えよ。解答は A〜G の記号で記すこと。

問 2　下線部 (a) は沈殿 C を得るために行った。下線部 (a) を行う理由を説明せよ。

問 3　下線部 (b) に関して以下の (1)，(2) に答えよ。

(1) 硫化水素は 2 段階に電離する。電離平衡の反応式を第 1 段階と第 2 段階に分けて記せ。

(2) 沈殿 D は，酸性のろ液を用いた操作②では生じなかったが，塩基性のろ液を用いた操作④では生じた。硫化水素の電離平衡を考慮して，その理由を説明せよ。

問 4　下線部 (c)，(d) のイオン反応式および生成する錯イオンの名称を記せ。

問 5　下線部 (e) に関して以下の (1)，(2) に答えよ。

(1) この反応の化学反応式を記せ。

(2) 発生した気体は圧力 1.00×10^5 Pa，温度 27.0 ℃で体積 49.8 mL であった。希塩酸を加える前の沈殿 G の質量〔g〕を有効数字 3 桁で求めよ。ただし気体は理想気体とみなすこと。

問 6　下線部 (f) の炎色反応の色を記せ。

3 次の文章ⅠおよびⅡを読み，**問 1**〜**問 4** に答えよ。

Ⅰ．牛脂や豚脂のように常温で固体の油脂は［　ア　］といい，オリーブ油や大豆油のように常温で液体の油脂を［　イ　］という。このような油脂が本来もっている物理的・化学的性質を表すのが特数である。特数には物理的性質を表す融点，凝固点，比重，屈折率などと，化学的性質を表すけん化価，ヨウ素価などがある。(a)けん化価とは油脂 1 g をけん化するのに必要な水酸化カリウムの質量 (mg 単位) の数値をいい，油脂を構成する脂肪酸の分子量の大きさの目安となる。一方，ヨウ素価は，油脂 100 g に付加するヨウ素の質量 (g 単位) の数値をいい，油脂を構成する脂肪酸の二重結合の数の目安となる。

Ⅱ．油脂に水酸化ナトリウムを加え加熱すると，油脂はけん化され，1, 2, 3-プロパントリオール (グリセリン) と(b)脂肪酸のナトリウム塩を生じる。この脂肪酸ナトリウムは水になじみやすい親水基と水になじみにくい疎水基から構成されるため，一定濃度以上 (約 0.2 %〜) を水に溶かすと疎水基の部分を内側に向け，親水基の部分を外側に向けて集まり(c)コロイド粒子を作る。

問 1　上記の文章の空欄［　ア　］および［　イ　］に入る適切な語句を記せ。

問 2　下線部 (a) について，以下の (1)〜(5) に答えよ。

油脂 A を分析したところ，パルミチン酸 (示性式：$C_{15}H_{31}COOH$)37.3 %，オレイン酸 (示性式：$C_{17}H_{33}COOH$)58.7 %，リノール酸 (示性式：$C_{17}H_{31}COOH$)4.00 % で構成されていた。ただし，脂肪酸の割合は油脂を構成する脂肪酸分子の数に基づいた値である。

(1) この油脂 A の平均分子量を求め，小数点以下を四捨五入した整数値で答えよ。

(2) この油脂 A の 1 分子あたりの炭素原子間の二重結合の平均数を求め，小数点以下を四捨五入した整数値で答えよ。

(3) けん化価およびヨウ素価をそれぞれ求め，小数点以下を四捨五入した整数値で答えよ。

(4) (2) で求めた数の二重結合数が油脂 A の 1 分子に存在する場合，油脂 A には光学異性体を含めて何種類の異性体が存在するか記せ。ただし，脂肪酸部位での異性体は考慮しないものとする。

(5) この油脂 A のある量を完全水素付加するのに 27.0 ℃，1.50×10^5 Pa で水素 5.00 L を要した。もとの油脂 A は何 g か。小数点以下を四捨五入した整数値で答えよ。

問 3　下線部 (b) および (c) は，それぞれ何というか適切な語句を記せ。

問 4　下線部 (b) で示した脂肪酸のナトリウム塩を溶解させた水溶液に希塩酸または塩化カルシウム水溶液をそれぞれ加えた場合，水溶液はどのように変化するか記せ。

4 次の文章Ⅰ～Ⅲを読み，**問 1**～**問 9** に答えよ。

Ⅰ．原子や分子の間で「何が授受されているか」に着目することは，化学反応や化合物の性質を考えるときに有用である。

酸と塩基は，［ ア ］の定義によると，それぞれ，次のように説明される。すなわち，酸は水に溶けて水溶液中で水素イオンを生じる物質であり，塩基は水に溶けて水溶液中で水酸化物イオンを生じる物質である。これを［ イ ］と［ ウ ］は，水素イオンの授受により定義し直し，(a)「酸とは水素イオンを［ エ ］物質のこと」であり，(b)「塩基とは水素イオンを［ オ ］物質のこと」である，と説明した。

物質 A が物質 B から酸素原子を受け取れば，物質 A は［ ① ］されたといい，物質 B は［ ② ］された，という。また，酸化還元反応は，水素原子の授受で説明できることがある。物質 C が物質 D から水素原子を受け取れば，物質 C は［ ③ ］されたといい，物質 D は［ ④ ］された，という。これらを［ カ ］の授受で見ることで統一的に考えることができる。すなわち，ある原子や物質が［ カ ］を受け取ったとき［ ⑤ ］されたといい，そのとき，［ カ ］を失った原子や物質は，［ ⑥ ］されたという。このように，酸化と還元は同時に起こる。

Ⅱ．(c)化合物 E は分子式 $C_2H_4O_2$ で表される食酢の成分であり，弱酸性を示す。化合物 E は，水酸化ナトリウムと反応して塩である化合物 F が生じる。化合物 E と水酸化ナトリウムとを過不足な

く反応させた後，水溶液を蒸発させて得た固形の化合物 F を，再び水に溶かすと完全に電離するが，イオンの一部が水と反応して塩基性を示す。(d)

化合物 E の水溶液に，化合物 E の物質量の半分の物質量となるように水酸化ナトリウムを溶かした。(e) 化合物 E が適当な濃度であれば，この水溶液へ少量の酸や塩基を加えても，水素イオン濃度の変化は起こりにくい。このような作用をもつ溶液を［ キ ］という。

Ⅲ. 分子式 $C_6H_8O_7$ で表される化合物 G と，化学式 H_3PO_4 で表されるリン酸はともに価数が［ ク ］の酸である。適当な濃度の水酸化ナトリウム水溶液を用いてこれらの中和滴定曲線をそれぞれ描いたところ，過不足なく中和する点までの間に，リン酸では pH の変化が大きい領域が複数認められたが，化合物 G ではそのような領域がはっきりしなかった。(f)

問 1　［ ア ］～［ ク ］に入る適切な語句や数字を記せ。ただし，［ ア ］～［ ウ ］には人名が入る。

問 2　［ ① ］～［ ⑥ ］には「酸化」か「還元」が入る。「還元」が入るものを記号ですべて答えよ。

問 3　物質 A～D のうち，酸化剤となるものを記号ですべて答えよ。

問 4　下線部 (a) および (b) の定義を適用すると，水分子は酸または塩基として働くことがあると言える。それぞれの場合について化学反応式を記せ。ただし，水分子と反応する化合物にはアンモニアまたは塩化水素を用いよ。

問 5　下線部 (c) に示すように化合物 E は弱酸性である。いま，化合物 E の酸の電離定数 K_a を 2.7×10^{-5} mol/L とするとき，0.10 mol/L の化合物 E を溶かした水溶液の水素イオン指数 (pH) を小数第 1 位まで求めよ。計算の過程も記せ。ただし，電離度は 1 に比べて十分小さいものする。

問 6　化合物 F に関し下線部 (d) が示す反応を化学反応式で記せ。また，この反応でイオンの一部のみが反応する理由を答えよ。

問 7　下線部 (e) の操作により得られた水溶液の水素イオン濃度は，化合物 E の酸の電離定数 K_a に等しいことを，式を用いて説明せよ。

問 8　化合物 G はレモン果汁に含まれるカルボン酸である。化合物 G の構造式を書け。

問 9　下線部 (f) のようになった理由を説明せよ。

5 次の文章を読み，**問 1**〜**問 4** に答えよ。

グルコースは，水溶液中で［ ア ］種類の異性体が平衡状態にあり，混合物として存在する。異性体の一つは，六員環構造が開いて［ イ ］構造となっているため［ ウ ］基を持ち，［ エ ］性の性質を示す。したがって，グルコース水溶液にアンモニア性硝酸銀溶液を加え加熱をすると，［ オ ］が析出する。この反応は，［ カ ］反応と呼ばれる。

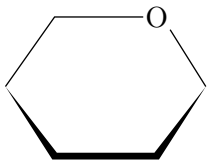
グルコースを構成単位とする多糖類は，デンプンやセルロースなどがある。デンプンは，隣接する［ キ ］型のグルコースが［ ク ］位と［ ケ ］位の［ コ ］基との間で脱水縮合した直鎖状構造(a)の部分と，［ サ ］位と［ シ ］位の［ コ ］基との間で脱水縮合した枝分かれ構造(b)の部分から成る。セルロースは，植物の細胞壁の主成分であり，植物の中で約 30 % から 50 % を占めている。セルロースは，隣接する［ ス ］型のグルコースが［ セ ］位と［ ソ ］位の［ コ ］基との間で脱水縮合した構造を有する直鎖状の多糖類である。直鎖状のセルロース分子は，平行に並び分子間に多くの［ タ ］結合が出来るため，強い繊維となる。セルロースに濃硝酸と濃硫酸の混酸を作用させると［ コ ］基が［ チ ］化されトリニトロセルロース(c)ができる。トリニトロセルロースは，硝化綿や強綿薬とよばれ無煙火薬の原料となる。トリニトロセルロースの一部を加水分解することによって得られるジニトロセルロースは，合成樹脂［ ツ ］の原料となる。また，セルロースに少量の濃硫酸を触媒とし，無水酢酸を作用させると，［ コ ］基が［ テ ］化されトリアセチルセルロース(d)が生成する。トリアセチルセルロースはフィルムとして利用されている。トリアセチルセルロースは，有機溶媒に溶けにくいが，部分的に加水分解すると［ ト ］が得られ，アセトンなどに溶けるようになる。［ ト ］のアセトン溶液を細孔から押し出し，熱風を用いて乾燥させると，［ ナ ］繊維が得られる。［ ナ ］繊維のように，天然高分子化合物を化学的に処理してから紡糸したものは，［ ニ ］繊維と呼ばれる。セルロースに水酸化ナトリウムと二硫化炭素を反応させると，粘性のある［ ヌ ］と呼ばれる赤褐色の溶液が得られる。これを細孔から希硫酸中に押し出して繊維にしたものは［ ネ ］と呼ばれる。また，［ ヌ ］から膜状にセルロースを再生させると［ ノ ］が得られる。セルロースを深青色の［ ハ ］試薬に溶かした後，細孔から希硫酸中に押し出して繊維にしたものは，銅アンモニアレーヨンと呼ばれ，衣類の裏地などに使われている。［ ネ ］や銅アンモニアレーヨンは，代表的な再生繊維である。このようにセルロースは，私たちの身の回りにある工業製品の原料として広く利用されている。

問 1　文章中の［ ア ］〜［ ハ ］にあてはまる語句や数字を記せ。ただし，数字については，同じものがあてはまる場合もある。

問 2　デンプン中の下線部 (a) と (b) の構造を持つ分子について，それぞれ名称を記せ。

問 3　下線部 (c) と (d) について，それぞれを構成するグルコース単位の分子構造を完成させよ。

〔(c)・(d) の解答欄〕



問 4　セルロース 162 g に，少量の濃硫酸を触媒とし無水酢酸を作用させてトリアセチルセルロースを得た。次に，トリアセチルセルロースを穏やかに加水分解し，［　ト　］を含む［　テ　］化されたセルロースを 250 g 得た。この場合，原料となったセルロース分子が持つ［　コ　］基について，何 % が置換されていることになるか計算せよ。有効数字 3 桁で答えること。計算の過程も記せ。