

試験問題(記述式)—理 科(化学)

(注意) 解答はすべて別紙解答用紙の定められた欄に書くこと。

1 以下の問題で必要があれば次の値を用いよ。原子量：H 1.0, C 12, O 16

アボガドロ定数 = $6.0 \times 10^{23}/\text{mol}$, $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$, $\sqrt{2} = 1.4$, $\sqrt{3} = 1.7$, $\sqrt{5} = 2.2$

大気圧は $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ とする。

ppm とは、百万分の一のことで、微量成分の濃度や割合を表すときに用いられる。気体では同じ温度、同じ圧力下での体積の割合を示すことになる。

計算問題は、計算過程を示し答は有効数字二桁で記せ。

(I) 次の文章を読み、各問に答えよ。

溶解度の小さい気体では、一定温度で一定量の溶媒に溶け込む気体の は、その気体の圧力 P に比例し、溶解した気体分子のモル濃度 C を用いると(1)式のように表せる。これを の法則という。また の法則は、「一定温度で一定量の溶媒に溶ける気体の は、 の変化に関係なく一定である」と表すこともできる。

$$C = \alpha P \quad (\alpha \text{ は比例定数}) \quad (1)$$

20℃で、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ の二酸化炭素は水 1 L に $3.9 \times 10^{-2} \text{ mol}$ 溶け、 の法則が成立している。

大気中に存在する二酸化炭素は雨水に溶け、次式のように電離する。 HCO_3^- はさらに電離するがきわめてわずかなので無視できる。



水は多量に存在するので水の濃度 $[\text{H}_2\text{O}]$ は一定として電離定数 K は次式のように表せる。

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = 4.2 \times 10^{-7}$$

問1 ~ にあてはまる適切な語句を記せ。

問2 二酸化炭素に対する(1)式の比例定数 α を求めよ。

問3 20℃で大気中の二酸化炭素濃度が 390 ppm のとき、二酸化炭素の分圧を求めよ。

問4 雨水は大気中の二酸化炭素を溶解し平衡に達している。20℃で大気中の二酸化炭素濃度が 390 ppm のとき、雨水 1 L 中に溶解している二酸化炭素の物質量を求めよ。

問5 問4の雨水の水素イオン濃度 (mol/L) として最も近いものを次の①~⑫のうちから選べ。

- ① 1.4×10^{-5} ② 1.4×10^{-6} ③ 1.4×10^{-7} ④ 1.9×10^{-5} ⑤ 1.9×10^{-6} ⑥ 1.9×10^{-7}
 ⑦ 2.4×10^{-5} ⑧ 2.4×10^{-6} ⑨ 2.4×10^{-7} ⑩ 2.9×10^{-5} ⑪ 2.9×10^{-6} ⑫ 2.9×10^{-7}

(II) 次の文章を読み、各問に答えよ。

炭素の単体には お , か , き などがある。これらを互いに く 体であるという。 お は軟らかく光沢のある け 色の結晶で、平面網目構造が層状に重なっており、 こ をよく通す。 か は分子式 C_{60} 、 C_{70} などと表される球状分子である。 き は各炭素原子の さ 個の価電子がすべて、隣接する炭素原子との し 結合に使われてできた無色の結晶である。

ケイ素は炭素の す 元素で、その単体は灰色で金属光沢があり、 き と同様の結晶構造をしている。ケイ素の結晶は こ をわずかに通し せ の性質を示す。図1に結晶の単位格子とその一部を拡大したものを示す。単位格子の立方体の一辺の長さを a (nm)、結晶の密度を d (g/cm³)、アボガドロ定数を N_A とするとケイ素の原子量は そ で表される。

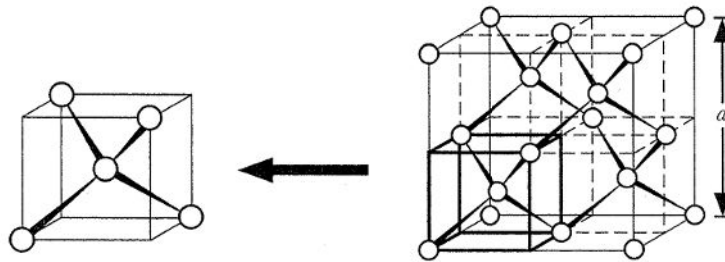


図1

問6 お ~ せ に適切な語句または数値を記せ。

問7 そ を a 、 d 、および N_A を用いて表せ。

問8 図1の単位格子の一辺の長さ a は 0.54 nm、結晶の密度 d は 2.3 g/cm³ である。ケイ素の原子量を求めよ。また原子間の結合の長さは何 nm か。

2 次の文章を読み、各問に答えよ。原子量：H 1.0, O 16, Al 27, S 32, K 39；ファラデー定数 9.65×10^4 C/mol

(I) アルミニウムは地殻中3番目に多く存在する元素である。アルミニウム単体を工業的に得るには、はじめに原料の鉱石である [ア] を精製して化合物 [A] を得る。次に 1000°C に加熱し熔融させた氷晶石 [B] に [A] を溶解し、

(a)陽極と陰極の両電極に炭素を用いて融解塩電解するとアルミニウム単体が得られる。

ミョウバン結晶を実験室でつくるには、アルミニウムを水酸化カリウム水溶液に溶解させ、硫酸を酸性となるまで加えると沈殿が生じる。これを加熱し溶解した後に冷却すると結晶が得られる。一般に溶解度の差を利用して純粋な結晶を得る操作を [イ] という。ここで、ピーカーの蒸留水を 60°C に加熱しミョウバンを加えて飽和溶液をつくった。ミョウバン結晶の核を糸の先端につけて飽和溶液の中ほどにつらし、室温でピーカーを (b)静置し冷却した。溶液の温度が下がるにつれ、糸の先端には [ウ] の形をした結晶が成長した。

問1 [A] ~ [B] には適切な化学式を、[ア] ~ [ウ] には適切な語句を入れよ。

問2 次の反応の化学反応式を示せ。

- (1) アルミニウムに大量の水酸化ナトリウム水溶液を加えた。
- (2) アルミニウム粉末と酸化鉄(III)を混合し点火した。

問3 下線部(a)について、次の(1)~(2)に答えよ。

- (1) 陰極で起きる変化を反応式で示せ。
- (2) 1020 g の化合物 [A] をすべてアルミニウム単体に変換するのに必要な電気量を求めよ。

問4 下線部(b)で、静置する理由を説明せよ。

問5 ミョウバン結晶を約 200°C に加熱すると水和水がとれて無水ミョウバンが得られる。いま、水 100 g に 65 g の無水ミョウバンを溶かした 80°C の溶液を 20°C まで冷却すると、析出してくるミョウバン結晶の質量はいくらか。ただし、 80°C および 20°C における無水ミョウバンの溶解度は、それぞれ 71 および 5.9 である。

問6 精製したミョウバン結晶を蒸留水に溶かすと酸性を示す。その理由を説明せよ。

(II) 金属イオン(あ)~(こ)のうち数種類を含む試料溶液について定性分析を行った。各操作では、生じた沈殿はろ過によりろ液と分けた。なお、各操作での沈殿は1種類の金属イオンのみから生じたものとする。

- | | | | | |
|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| (あ) Ag^+ | (い) Al^{3+} | (じ) Cd^{2+} | (え) Cr^{3+} | (お) Cu^{2+} |
| (か) Fe^{3+} | (き) Mg^{2+} | (く) Ni^{2+} | (け) Pb^{2+} | (こ) Zn^{2+} |

操作1：試料溶液に希塩酸を加え、生じた白色沈殿をろ液と分けた。この沈殿に熱湯を注ぐと溶解し、[C]水溶液を加えると黄色沈殿が生じた。

操作2：操作1のろ液に硫化水素を通し、生じた黑色沈殿をろ液と分けた。この沈殿を硝酸で溶解し、過剰のアンモニア水を加えると[エ]色の溶液になった。

操作3：操作2のろ液を煮沸後、(c)希硝酸を加えて加熱した。さらにアンモニア水溶液を加え、生じた赤褐色沈殿をろ液と分けた。

操作4：操作3のろ液に硫化水素を通したところ白色沈殿が生じた。

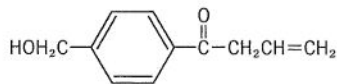
問7 [C] に適切な化学式を、[エ] に適切な語句を入れよ。

問8 下線部(c)で、どのような変化が起きたか。

問9 試料溶液に含まれていた金属イオンは何か。(あ)~(こ)の中から選び記号で答えよ。

3 以下の問題で必要があれば、原子量として次の値を用い、化学構造式は例にならって答えよ。H 1.0, C 12, O 16

(例)



〔I〕 次の文章を読み、各問に答えよ。

アミノ酸は分子内にアミノ基とカルボキシル基をもつ化合物のことであり、アミノ基とカルボキシル基が α -炭素原子とよばれる同一の炭素原子に結合したものは α -アミノ酸とよばれる。タンパク質は約 20 種類の α -アミノ酸で構成されており、アミノ酸の配列順序によってタンパク質の構造や種類が決まる。また、タンパク質とは異なる様式で α -アミノ酸が縮合してできる生体物質が存在する。図 1 にそのような化合物の例を示す。

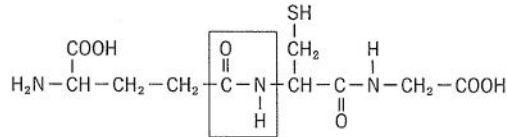


図 1

問 1 図 1 の化合物について、次の(i)~(iii)の問に答えよ。

- (i) この化合物のアルカリ性水溶液を加熱し、酢酸鉛(II)水溶液を加えたときに生じる黒色沈殿は何か。化学式で答えよ。
- (ii) この化合物の水溶液について以下の中から内容が正しい文章を選び、記号で答えよ。
- (1) ニンヒドリン水溶液を加えて熱すると、青紫色に発色する。
 - (2) 塩化鉄(III)水溶液を加えると紫色に発色する。
 - (3) フェーリング液を加えて熱すると赤色沈殿が生じる。
 - (4) 濃硝酸を加えて熱すると黄色に発色する。

(iii) この化合物をおだやかに酸化したところ、タンパク質中にも見られる結合が新たに生じた。その結合の名称は何か。

問 2 図 1 の化合物を構成する 3 種類のアミノ酸の等電点は低い方から 3.22, 5.07, 5.97 である。等電点が 3.22 であるアミノ酸の化学構造式を記せ。D 型, L 型の区別は示さなくてよい。

問 3 図 1 中の実線で囲まれたアミド結合がタンパク質中のペプチド結合と異なる点を説明せよ。

〔II〕 次の文章を読み、各問に答えよ。

ベンゼン環をもつ化合物 A~D がある。(a)化合物 A は塩化ベンゼンジアゾニウムを水溶液中で加温することにより得られる。化合物 B はベンゼンを濃硫酸とともに 80℃ で加熱すると得られる。化合物 C はベンゼンを濃硫酸および濃硝酸と 60℃ で温めることにより得られる。化合物 C にスズと濃塩酸を加えて 60℃ で温めることにより化合物 D の塩酸塩が得られる。化合物 A~D すべてが溶解したジエチルエーテル(以後エーテル)溶液について、以下の操作を行い、化合物 A~D をそれぞれに分離した。

操作 1 : を加え、よく振った後、水層とエーテル層に分離した。

操作 2 : 操作 1 で分離した水層に二酸化炭素を十分吹き込んだ後、エーテルで抽出した。水層には が、エーテル層には が含まれていた。

操作 3 : 操作 1 で分離したエーテル層に を加え、よく振った後、エーテル層と水層に分離した。水層には が、エーテル層には が含まれていた。

問 4 下線部(a)の化学反応式を記せ。

問 5 と に適した試薬を下の①~⑤の中から選び、記号で答えよ。

- ① 水酸化ナトリウム水溶液 ② 炭酸水素ナトリウム水溶液 ③ 飽和塩化ナトリウム水溶液
- ④ 希塩酸 ⑤ 硫酸ナトリウム水溶液

問 6 , , , にあてはまる化合物は、化合物 A~D のどれが移行したのか。A~D の記号と化合物名の両方を例にならって記せ。

(例) G (ベンゼン)

(III) 次の文章を読み、各問に答えよ。

炭素、水素、酸素からなり光学異性体も幾何異性体も存在しない分子量 192 の化合物 E がある。この化合物 106 mg を酸化銅とともに酸素気流中で完全に燃焼させ、発生した気体を塩化カルシウム管、つづいてソーダ石灰管の順に吸収させた。塩化カルシウム管とソーダ石灰管の質量はそれぞれ 40 mg と 145 mg 増加した。化合物 E の 0.100 mol/L 水溶液 20.0 mL に (b) フェノールフタレインを指示薬として加え 0.100 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ、60.0 mL を加えたところで中和点に達した。化合物 E を濃硫酸と加熱して得られた化合物に臭素水を反応させると、不斉炭素原子をもつ化合物 F が生成した。

問 7 化合物 E の分子式を記せ。

問 8 化合物 E には何種類の化学構造が考えられるか。

問 9 下線部(b)の指示薬としてフェノールフタレインのかわりにメチルオレンジが用いられない理由を答えよ。

問 10 化合物 F に 2 個の不斉炭素原子が存在するとき化合物 E の化学構造式を記せ。

