

出題のねらい

一般(中期)の化学は、化学基礎・化学全般からの出題です。基本的な内容で、化学事象や理論を十分に理解できているか、反応量の計算ができるかが問われています。また、今回は、電離定数を用いた pH 計算、平衡移動についても問われています。

【1】 原子に関する、設問文の空所補充式を含んだ基本的な問題です。原子の構造を理解し、用語を正しく書けるようにしましょう。同位体を区別するときの分子の種類の数えあげ、放射性同位体の半減期に関する計算にも慣れておきましょう。

【2】 酸化還元滴定をテーマとした、設問文の空所補充式を含んだ問題です。過マンガン酸カリウムと過酸化水素の電子を含むイオン反応式を確認し、酸化還元反応におけるそれらの物質比をおさえ、濃度決定の計算ができるようにしておきましょう。また、滴定の終点での水溶液の色の変化を、過マンガン酸カリウムの過不足から考えられるようにしましょう。

【3】 アンモニアの製法および性質をテーマとした、設問文の空所補充式を含んだ問題です。弱塩基であるアンモニアの遊離反応による発生反応や工業的製法、アンモニア水の pH の算出をおさえておきましょう。窒素と水素からアンモニアが生成するときの熱化学方程式から、平衡移動をつかみ、条件が異なると生成率のグラフがどのように変化するかを考えられるようにしておきましょう。

【4】 芳香族化合物の構造決定に関する問題です。元素分析については、組成式を求める手順に加えて、元素分析のしくみも確認しましょう。芳香族化合物の置換基の性質を確認するとともに、一つの新しい置換基を導入したときの構造異性体の数から、もとの化合物の置換基の数を考えられるようにしておきましょう。

【5】 デンプンについて、設問文の空所補充式を含んだ基本的な知識を問う問題です。デンプンの性質と分解反応に関わる酵素および生成物を確認しましょう。また、分解反応の量的関係の計算にも慣れておきましょう。

【1】

【解答】 (30点)

- | | | | |
|----------|-------|-------|---------|
| (1) ア 電子 | イ 陽子 | ウ 中性子 | |
| エ 原子番号 | オ 質量数 | | (各4点×5) |
| (2) ④ | | | (5点) |
| (3) ③ | | | (5点) |

【解説】

原子の構造と同位体

(1) 原子は陽子、中性子および電子からなり、電子は、陽子と中性子からなる原子核の周りを取り巻くように存在している。陽子の数を原子番号といい、陽子と中性子の数の和を質量数という。ただし、質量数が1の水素原子は中性子をもたない。陽子と中性子の質量はほぼ同じで、これに比べて電子の質量は小さいので、原子の質量は質量数にほぼ比例する。原子核に含まれる陽子の数が同じで中性子の数が異なる、すなわち、原子番号が同じで質量数が異なる原子どうしを同位体という。

(2) O 原子が ^{16}O である H_2O において、2 個の H 原子の組合せは、 $(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 、 $(^1\text{H}, ^2\text{H})$ 、 $(^1\text{H}, ^3\text{H})$ 、 $(^2\text{H}, ^2\text{H})$ 、 $(^2\text{H}, ^3\text{H})$ 、 $(^3\text{H}, ^3\text{H})$ の 6 種類ある。それぞれについて、O 原子は 3 種類あるので H_2O の種類は、 $6 \times 3 = 18$ 種類ある。

(3) 放射性元素であるトリチウムは 12.3 年後にその量が $\frac{1}{2}$ になるので、12.3n 年後に $\frac{1}{6}$ になるとすると、

$$\left(\frac{1}{2}\right)^n = \frac{1}{6}$$

と表される。これより、

$$\log_{10}\left(\frac{1}{2}\right)^n = \log_{10}\frac{1}{6}$$

$$n \log_{10}\frac{1}{2} = \log_{10}\frac{1}{6}$$

$$n \times (-0.30) = - (0.30 + 0.48)$$

$$n = 2.6$$

$12.3 \times 2.6 \approx 32$ 年後にトリチウムの量は $\frac{1}{6}$ になる。

なお、 $\left(\frac{1}{2}\right)^2 > \frac{1}{6} > \left(\frac{1}{2}\right)^3$ から、 $12.3 \times 2 \sim 12.3 \times$

3 年の間、すなわち、24.6 ~ 36.9 年の間と判断することもできる。

【2】

【解答】(29点)

(1) ①	(4点)
(2) ア 酸化 イ 還元	(5点完答)
(3) $H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-$	(5点)
(4) ④	(5点)
(5) (a) ⑤ (b) ⑤	(各5点×2)

【解説】

酸化還元反応

- (1) (a) $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ において、Mn 原子の酸化数は+7 から+2 に変化している。
- (2) 過酸化水素は、相手が過マンガン酸カリウムのような強い酸化剤であるとき還元剤として働く。
- (3) 過酸化水素が還元剤として働くとき、O 原子の酸化数は-1 から 0 へと増加し酸素 O_2 が発生する。
 $H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-$
- (4) 酸化還元反応では、酸化剤と還元剤との間でやり取りする電子の数が等しいので、 $MnO_4^- : H_2O_2 = 2 : 5$ の物質量比で反応する。よって、 $KMnO_4$ と H_2O_2 も 2 : 5 の物質量比で反応することになる。
- (5) (a) 過マンガン酸カリウムが不足しているときは、滴下した過マンガン酸カリウムはすべて反応するため、過マンガン酸カリウムの赤紫色は消える。過マンガン酸カリウムがわずかに残り、うすい赤紫色になったとき滴定が終了したとする。
(b) 過酸化水素水のモル濃度を x [mol/L] とすると、

$$0.0100 \times \frac{7.52}{1000} : x \times \frac{10.0}{1000} = 2 : 5$$

$$x = 0.0188 \text{ mol/L}$$

【3】

【解答】(31点)

(1) ア ③ イ ④	(各4点×2)
(2) ウ ① エ ⑥	(各4点×2)
(3) 11.3	(5点)
(4) ①	(5点)
(5) a	(5点)

【解説】

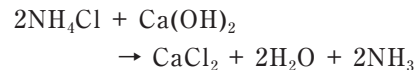
無機物質(アンモニア)

- (1) アンモニアは無色で刺激臭をもつ気体で、水によく溶ける。その一部は、



と電離するため弱い塩基性を示す。

実験室においてアンモニアは、塩化アンモニウムの粉末と水酸化カルシウムの粉末を混ぜて加熱することで得られる。



- (2) アンモニアは、工業的には鉄の化合物を触媒として水素と窒素から合成される。この製法をハーバー・ボッシュ法という。
- (3) アンモニアは、上の(1)で示した式のように電離するので、水酸化物イオン濃度 $[OH^-]$ は、

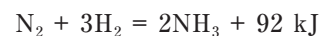
$$[OH^-] = 2.0 \times 10^{-1} \times 1.0 \times 10^{-2} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

水のイオン積 $K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2$ より、

$$[H^+] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{2.0 \times 10^{-3}}$$

$$pH = -\log_{10}[H^+] = -\{-14 - \log_{10}(2.0 \times 10^{-3})\} = 14 + (0.30 - 3) = 11.3$$

- (4) 熱化学方程式

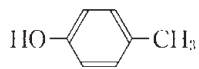


より、右向き反応は発熱反応である。ルシャトリエの原理より、圧力一定では、温度を低くすると発熱反応の方向、すなわち右に平衡が移動する。

- (5) 低温のほうが平衡が右に偏るためアンモニアの生成率が高いが、低温では反応速度が小さい。これより、400℃のときのアンモニアの生成率のグラフは、500℃のときのグラフより、反応の初めの傾きは小さく、平衡状態に達する時間は長く、平衡時の生成率が大きいグラフ a となる。

[4]

【解答】(29点)

(1) ⑤	(4点)
(2) ②	(5点)
(3) C ₇ H ₈ O	(5点)
(4) ⑤	(5点)
(5) 	(5点)
(6) ③	(5点)

【解説】

芳香族化合物

- 酸化銅(II)CuOは完全燃焼を促進するための酸化剤である。
- U字管Aで水を吸収し、U字管Bで二酸化炭素を吸収する。U字管Aには、二酸化炭素と反応しない酸性あるいは中性の乾燥剤を選ぶ。ここでは、塩化カルシウムが使えるので①か②が該当する。U字管Bには、二酸化炭素と反応する塩基性物質を入れるので、ソーダ石灰を入れる。よって、②が正解。
- 10.8 mgの化合物Xを完全燃焼させると、水が7.2 mg、二酸化炭素が30.8 mg得られたので、水および二酸化炭素のモル質量がそれぞれ18 g/mol、44 g/mol より、

$$\text{Cの質量} \quad 30.8 \times \frac{12}{44} = 8.4 \text{ mg}$$

$$\text{Hの質量} \quad 7.2 \times \frac{2.0}{18} = 0.80 \text{ mg}$$

$$\text{Oの質量} \quad 10.8 - 8.4 - 0.80 = 1.6 \text{ mg}$$

$$\text{原子数の比は} \quad \text{C} : \text{H} : \text{O} = \frac{8.4}{12} : \frac{0.80}{1.0} : \frac{1.6}{16}$$

$$= 7 : 8 : 1$$

よって、Xの組成式はC₇H₈Oとなる。Xの分子式は(C₇H₈O)*n*で表されるが、分子量は200未満なので分子式もC₇H₈O(分子量108)となる。

- 塩化鉄(III)水溶液はフェノール類の検出に用いられる。フェノール類が存在すると赤紫・青紫～青色を呈する。
- 分子式がC₇H₈Oでフェノール類であるのは、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾールの3種類である。パラの位置に異なる原子団が結合している2置換体の場合、ベンゼン環に結合している水素原子1つを臭素原子で置換すると、2種類の構造異性体が生じる。よって、化合物Xは*p*-クレゾールと決まる。
- クレゾールはフェノール類であり、炭酸より弱い酸である。クレゾールより強い酸の塩である炭酸水素ナトリウム水溶液にクレゾールを加えても二酸化炭素は発生しない。

[5]

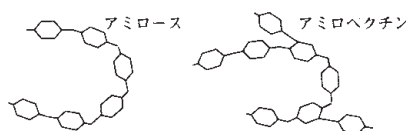
【解答】(31点)

(1) ア ③ イ ② ウ ④ エ ⑦	(各3点×4)
(2) 1 H 2 OH	(5点完答)
(3) (a) ①	(4点)
(b) デキストリン	(5点)
(c) 4.5×10 ² g	(5点)

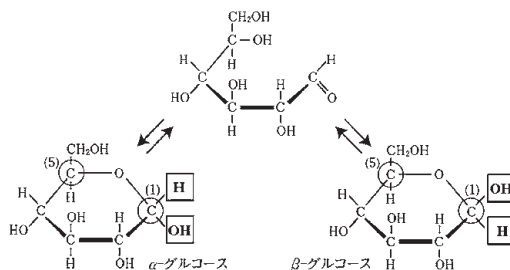
【解説】

高分子化合物

- デンプンは、α-グルコースが数百～数万個繰り返して縮合した構造をとっている。デンプンには、直鎖状のアミロースと、直鎖状の構造に加えて枝分かれ構造を多くもつアミロペクチンとがある。



- グルコースは、水溶液中ではα-グルコース、β-グルコース、および鎖状構造の3種類の構造の混合物になっている。5位のCに結合する-CH₂OHと1位のCに結合する-OHが環に対して反対側にある構造のものをα-グルコース、同じ側にある構造のものをβ-グルコースという。



- (a) (b) デンプンに酵素アミラーゼが作用するとデンプンは加水分解され、デキストリンを経てマルトースになる。マルトースをグルコースに加水分解するには酵素マルターゼが必要である。生成したグルコースはα-グルコース、β-グルコース、鎖状構造の平衡状態になっている。

(c) デンプンの加水分解の反応式は次のとおりである。



1 molのデンプンを加水分解すると *n* [mol] のグルコースが得られるから、*x* [g] のデンプンを加水分解したとき500 gのグルコースが得られたとすると、デンプンおよびグルコースのモル質量はそれぞれ 162*n* [g/mol]、180 g/mol であるので、

$$\frac{x}{162n} \times 180n = 500$$

$$x = 4.5 \times 10^2 \text{ g}$$