

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。物質の性質や反応の基礎知識が身につけているか、化学事象や理論を十分に理解できているか、化学反応式から反応量を計算できるかが問われています。また、見慣れない反応について、問題文を読み解くことができるかも問われました。

[1] 河川水の溶存酸素量の測定に関する、設問文の空所補充式を含んだ問題です。気体の溶解量に関する基礎知識に加えて、問題文より、どのような方法で溶存酸素量を測定するのか、各過程でどのような反応が起きるのかをつかめたかがポイントです。見慣れない物質の反応であっても問題文を読み解く力をつけることが必要です。酸化還元反応においては、どの物質が酸化剤あるいは還元剤であるかを、酸化数の変化から考えられるようにしましょう。反応が何段階かで起こるときは、係数の比をうまく利用することを考えましょう。

[2] 電池と電気分解を組み合わせた標準的な問題です。電池の正極・負極と電子・電流の流れる方向を正しく考えられるかが問われました。電気分解では、電極と電解液の組み合わせにより、陽極・陰極でどのような物質が生成するかを確認しましょう。計算問題はやや難しい問題でしたが、2つの電解槽について、電解液中のイオンの濃度を求める式をつくり、方程式をたてられたかがポイントです。

[3] アンモニアソーダ法による炭酸ナトリウムの製造に関する、設問文の空所補充式を含んだ問題です。アンモニアソーダ法の反応過程をきちんと学習できているかが問われました。各段階での反応物・生成物の名称だけでなく、化学反応式を書けるか、また、どの物質を再利用できるかまで丁寧に学習することが大切です。化学反応式がつかれば、反応量の計算まで解答できる問題でした。

[4] ニトロベンゼンからアニリンを合成する実験に関する、設問文の空所補充式を含んだ基本的な問題です。ニトロベンゼンとアニリンの性質をまずおさえます。物質名と反応経路だけでなく、どのような操作をするか、そのときどのような様子が観察されるかまで学習できていたかが問われています。反応量の計算では、アニリンの構造式を書いて分子量を正しく求められたかがポイントです。

[5] 糖と酵素に関する、設問文の空所補充式を含んだ基本的な問題です。まず、各糖の構造をおさえましょう。また、糖を加水分解する酵素や分解生成物の性質を確認しましょう。平均分子量と縮合した単糖の数の関係を立式できるようにしておくことも大切です。

[1]

【解答】 (32点)

- | | | |
|-------------|-------|--------|
| (1) ア 低く | イ 比例 | (4点×2) |
| (2) ヘンリー | | (4点) |
| (3) 酸化剤 ① | 還元剤 ③ | (4点×2) |
| (4) ⑤ | | (4点) |
| (5) 2.0 mol | | (4点) |
| (6) 9.6 mg | | (4点) |

【解説】

気体の溶解・酸化還元反応

- (1) ア 気体の溶解度は温度が低いほど大きい。
イ 溶解度の小さな気体では、温度が一定ならば一定量の溶媒に溶ける気体の質量(あるいは物質質量)は、接している気体の分圧に比例する。
- (2) (1) イの法則はヘンリーの法則という。
- (3) $\text{MnO}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MnSO}_4$ では、Mnの酸化数は+4 → +2と変化し、自身は還元されているので、 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ は酸化剤としてはたらいっている。
 $\text{KI} \rightarrow \text{I}_2$ では、Iの酸化数は-1 → 0と変化し、自身は酸化されているので、KIは還元剤としてはたらいっている。
- (4) ヨウ素デンプン反応で反応の終了を判断する。青紫色が消えたときが滴定の終点である。
- (5) $2\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MnO}(\text{OH})_2 \quad \dots \text{(ii)}$
より、 $\text{O}_2 : \text{MnO}(\text{OH})_2 = 1 : 2$
 $\text{MnO}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{KI} \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 \quad \dots \text{(iii)}$
より、 $\text{MnO}(\text{OH})_2 : \text{I}_2 = 1 : 1$ 。よって、 $\text{O}_2 : \text{I}_2 = 1 : 2$ となるので、酸素が1.0 mol 反応すると I_2 は2.0 mol 生じる。
- (6) $\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 \quad \dots \text{(iv)}$
より、 $\text{I}_2 : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 1 : 2$ であるから、 $\text{O}_2 : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 1 : 4$ 。よって、
 $2.0 \times 10^{-2} \times \frac{6.0}{1000} \times \frac{1}{4} \times \frac{1000}{100} \times 32 \times 10^3 = 9.6 \text{ mg}$

一般入試 / 化学(中期)

[2]

【解答】(29点)

- (1) A $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{e}^-$
 D $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
 E $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$ (5点×3)
- (2) ②、③、⑤ (完答5点)
- (3) ③ (4点)
- (4) $4.0 \times 10^{-1} \text{A}$ (5点)

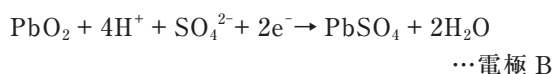
【解説】

電池・電気分解

(1) 鉛蓄電池は、放電時、負極では、



正極では、

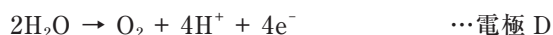


の反応が起きる。

電解槽 I の陰極では、



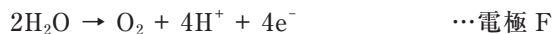
陽極では、



電解槽 II の陰極では、



陽極では、



の反応が起きる。

(2) 還元反応は電子を受け取る反応で、放電時の電池の正極（電極 B）と電気分解の陰極（電極 C、E）で起こる。

(3) 電子は鉛蓄電池の負極（電極 A）から流れ出る。電流の向きはその逆である。

(4) x [mol] 電子が流れたとき、電解槽 I 中の Cu^{2+} と電解槽 II 中の Ag^+ の濃度が等しくなるので、次式が成り立つ。

$$\begin{aligned} & \left(4.0 \times 10^{-2} \times \frac{100}{1000} - \frac{x}{2}\right) \div \frac{100}{1000} \\ &= \left(6.0 \times 10^{-2} \times \frac{100}{1000} - x\right) \div \frac{100}{1000} \\ & x = 4.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

通じた電流を y [A] とすると、

$$\begin{aligned} (16 \times 60 + 5) \times y &= 4.0 \times 10^{-3} \times 9.65 \times 10^4 \\ y &= 0.40 \text{ A} \end{aligned}$$

《別解》

電解槽 I と電解槽 II の電解液の体積は等しいので、 Cu^{2+} と Ag^+ の物質量について等式を立てればよい。

$$\begin{aligned} 4.0 \times 10^{-2} \times \frac{100}{1000} - \frac{x}{2} &= 6.0 \times 10^{-2} \times \frac{100}{1000} - x \\ x &= 4.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

[3]

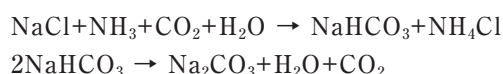
【解答】(27点)

- (1) ア⑥ イ① ウ③ エ④ (3点×4)
- (2) $2\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (5点)
- (3) ⑨ (5点)
- (4) ⑤ (5点)

【解説】

炭酸ナトリウムの製造

(1) アイ 炭酸ナトリウムは、工業的には、塩化ナトリウムの飽和水溶液にアンモニアを吸収させ、二酸化炭素を通じて、炭酸水素ナトリウムとした（反応 1）のち、これを熱分解して（反応 2）得る。この方法をアンモニアソーダ法という。



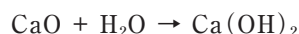
反応 1 で生じた炭酸水素ナトリウムは溶解度があまり大きくないため結晶として析出する。また、反応 1 では塩化アンモニウムも生成する。

ウ 原料となる二酸化炭素は、炭酸カルシウムを強熱することで得られ（反応 3）、同時に酸化カルシウムが生成する。このとき生じた二酸化炭素は反応 1 で再利用される。

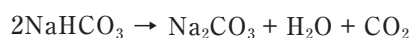


また、反応 2 の炭酸水素ナトリウムの熱分解で生じた二酸化炭素も反応 1 で再利用される。

エ 酸化カルシウムは、水を加えると水酸化カルシウムとなる。水酸化カルシウムと反応 1 で生じた塩化アンモニウムとの反応により発生させたアンモニアは、反応 1 で再利用することができる。



(2) 反応 2 は炭酸水素ナトリウムの熱分解である。



(3) 理論的には、係数比よりアンモニアはすべて再利用できる。

(4) 反応 1～4 をまとめると、

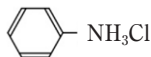


となり、物質量比は $\text{NaCl} : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2 : 1$ である。 $\text{NaCl} = 58.5$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 106$ より、必要な塩化ナトリウムの質量は、

$$\frac{1.0}{106} \times 2 \times 58.5 \approx 1.1 \text{ kg}$$

【4】

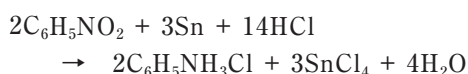
【解答】(30点)

(1) ア③ イ⑧ ウ⑦	(4点×3)
(2) 	(5点)
(3) ④	(4点)
(4) ⑤	(4点)
(5) 1.5 g	(5点)

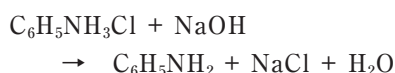
【解説】

窒素を含む芳香族化合物

- (1) アイ ニトロベンゼンにスズと濃塩酸を加え加熱するとアニリン塩酸塩が生じる。



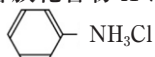
アニリン塩酸塩の水溶液に強塩基の水酸化ナトリウム水溶液を加えると、初め水酸化スズ(IV)の沈殿が生じるが、さらに水酸化ナトリウム水溶液を加えていくと水酸化スズ(IV)は錯イオンとなって溶解、その後、弱塩基のアニリンが遊離して乳濁液になる。



この乳濁液にジエチルエーテルを加えてよく混ぜると、アニリンはエーテル層に抽出される。これを静置すると上層のエーテル層と下層の水層に分かれる。

ウ アニリンにさらし粉水溶液を加えると、アニリンが酸化されて赤紫色を呈色する。

- (2) 芳香族化合物 X はアニリン塩酸塩である。



- (3) ニトロベンゼンは中性の物質で、密度は水より大きい。ニトロベンゼンはメタ配向性で、ニトロベンゼンをさらにニトロ化すると、おもに *m*-ジニトロベンゼンが生じる。
- (4) アニリンに塩酸を加えたのち亜硝酸ナトリウムを作用させると塩化ベンゼンジアゾニウムができる。ジアゾニウム塩が生じるこの反応はジアゾ化と呼ばれる。
- (5) 物質質量比は、

ニトロベンゼン : アニリン塩酸塩 = 1 : 1

アニリン塩酸塩 : アニリン = 1 : 1

である。2.0g のニトロベンゼンから得られるアニリンの質量は、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 = 123$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 = 93$ より、

$$\frac{2.0}{123} \times 93 \approx 1.5 \text{ g}$$

【5】

【解答】(32点)

(1) ア① イ④ ウ⑦ エ② オ⑤	(2点×5)
(2) ②	(5点)
(3) A アミラーゼ B セルラーゼ	(4点×2)
(4) ウ、エ、オ	(完答5点)
(5) ①	(4点)

【解説】

糖

- (1) アイ 天然高分子化合物のデンプンやセルロースはいずれもグルコースが繰り返し脱水縮合した構造をもつ。デンプンのうちアミロースはらせん構造、また、セルロースは単純な直鎖構造である。

ウエオ アミロースに酵素アミラーゼを作用させるとデキストリンを経て二糖類のマルトースが生じ、マルトースに酵素マルターゼを作用させるとグルコースが生じる。一方、セルロースに酵素セルラーゼを作用させると二糖類のセロビオースが生じ、続いて酵素セロビアーゼを作用させるとグルコースが生じる。

- (2) セルロース ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n の繰り返し単位の式量は 162 なので、分子量が 2.0×10^4 のセルロースは、

$$\frac{2.0 \times 10^4}{162} = 123 \approx 1.2 \times 10^2$$

より、平均 1.2×10^2 個の単糖が脱水縮合した構造をとっている。

- (3) AB アミロースの分解酵素はアミラーゼ、セルロースの分解酵素はセルラーゼである。
- (4) アはアミロース、イはセルロース、ウはマルトース、エはグルコース、オはセロビオースである。このうち、ウのマルトース、エのグルコース、オのセロビオースは還元性を示す。
- (5) グルコースは水溶液中で、環状構造の α -グルコース、 β -グルコース、および鎖状構造の3種類の構造が混じり合い平衡状態となっている。鎖状構造では -CHO の構造をもつため、グルコースは還元性を示す。