

化学

解答は解答用紙の所定の欄に記入すること。

必要であれば、次の値を用いよ：

$$\text{気体定数 } R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$$

原子量としては次の値を用いよ：

H, 1.00 ; C, 12.0 ; N, 14.0 ; O, 16.0 ; Na, 23.0 ; S, 32.1 ; Cl, 35.5 ; K, 39.1 ; Mn, 54.9 ; Fe, 55.9.

I 次の文を読み、問いに答えよ。

窒素は、植物をはじめとする生物の存在に欠かせない重要な元素であり、アミノ酸や^(a)塩基の構成元素となる。19世紀頃には、すでに植物の生育や結実などに窒素が必要であることが認知されており、硝石などの鉱物資源を肥料としてきた。その後、鉱物資源に依存することなく、空気中の窒素を固定する方法が研究され、1906年に^(b)アンモニアを生産することに成功した。

肥料が安く人工的に合成できるようになり、大量に使用された肥料は河川や湖沼の富栄養化をもたらした。この結果、植物プランクトンなどが過剰に増殖し、溶存酸素量の減少や有機物分解の抑制などの問題が生じるようになった。このため、法律などを制定し、水質の保持に努めている。例えば、水の汚染状況を把握するために、pH、BOD（生物化学的酸素要求量）、^(c)COD（化学的酸素要求量）などの測定が行われている。

1. 下線部 (a), (b) について下記の文を読み、 ～ にあてはまる適切な用語を書け。ただし、 には適切な化学式を書け。

【下線部 (a) について】

塩基は、構成単位として , とともにデオキシリボ核酸 (DNA) を形成する。ここで、 は還元性を示す。DNA は二本の分子鎖で二重らせん構造をとっている。この構造において各塩基は、アデニンがチミンと、グアニンはシトシンとだけ 結合する。

【下線部 (b) について】

アンモニア分子は金属イオンの周囲に結合することにより錯イオンを形成する。このアンモニア分子と金属イオンの結合を 結合と呼ぶ。

硫酸銅 (II) 水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を少量加えると青白色沈殿が生じる。この沈殿にアンモニア水を加えると錯イオン、 となって溶解し、深青色溶液となる。

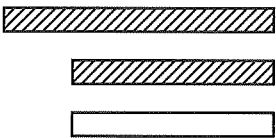
アンモニアは水溶液中でほとんどがアンモニア分子として存在する。一方、塩化アンモニウムは水溶液中でほぼ完全に している。アンモニアと塩化アンモニウムの混合水溶液に少量の塩酸や少量の水酸化ナトリウムを加えても pH がほぼ一定に保たれる。このような働きを 作用という。

2. 下線部 (c) について下記の文を読み、設問に答えよ。

COD は水中の酸化され得る物質（主に有機物であり、以下「有機物等」という）を、酸化剤を用いて酸化するときに必要な酸素量であり、単位は mg/L である。次に示すような実験を行い、COD を求めよう。

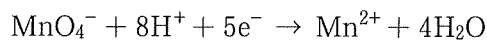
まず、有機物等を含む試料水に硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液を加え、加熱して有機物等を酸化する。次に、(d) 残った過マンガン酸カリウムをシュウ酸で滴定してほぼ無色となった時点を終点とする。ただし、(e) 試料水には塩化物イオンは含まれていないものとする。

(1) 通常は下線部 (d) の方法は用いない。一般的に行う滴定の方法を述べ、その理由を説明せよ。なお、滴定する化合物について、その量的関係がわかるように例にしたがって解答欄の図も完成させよ。

(例)  KMnO₄ 添加量
KMnO₄ 残留量
シュウ酸 滴下量

(2) 下線部 (e) について、塩化物イオンが含まれていると測定誤差が生じる。この理由を簡潔に説明せよ。

(3) 下記の反応式を用いて、以下の設問に答えよ。



(i) 硫酸酸性下で過マンガン酸カリウムをシュウ酸で滴定する際のイオン反応式を示せ。

(ii) 酸素 (O₂) の酸化剤としての反応式を書け。

(iii) 40 mL の試料水 Y に 5.0 mol/L 硫酸 10 mL と 1.0×10^{-3} mol/L の過マンガン酸カリウム水溶液を 20 mL 加え、加熱した。十分に酸化が進んだ後、この溶液を 2.0×10^{-3} mol/L のシュウ酸水溶液で滴定したところ、10 mL を要した。

1) 有機物等を酸化した過マンガン酸イオンの物質量を求めよ。導出過程も記せ。

2) Y の COD を答えよ。導出過程も記せ。

II 化合物 A, B, C, D について記載した以下の文を読み, 設問に答えよ。ただし, 構造異性体については安定性の考慮はせず, 理論的に可能な構造を考えればよい。なお, ケト-エノール互変異性が考えられる場合はまとめて 1 種類と数えよ。

- ① 分子式は A, $C_4H_4O_3$; B, $C_8H_4O_4$; C, $C_8H_6O_5$ である。
- ② いずれの化合物も $-O-O-$ 結合を持たない。
- ③ A は直鎖状の化合物であり, (a) 無水酢酸を作用させるとアセチル化する。また, A にエタノールを作用させると, エステルが生じる。
- ④ B は六員環構造をもつ化合物で, ある化合物 B' の二量体である。B' は A として考えられる構造異性体の一つである。
- ⑤ C は芳香族化合物であり, (b) ジカルボン酸 である。
- ⑥ D は五員環構造をもつ化合物で, ある化合物 D' を融点近くまで加熱すると, 分子内で容易に脱水して D が得られる。D' は C として考えられる構造異性体の一つである。

1. A, B, C, D の構造異性体はそれぞれ何種類考えられるか。また, それぞれの構造式を描け。構造異性体が考えられる場合には, そのうちの一つの構造式を示せ。なお, 不斉炭素原子があれば, それに「*」をつけよ。

2. A, B について, w mg を完全燃焼したときに得られる CO_2 の質量を x mg, H_2O の質量を y mg とする。以下の設問に答えよ。

- (1) w mg の B における H の質量 (単位: mg) を文字式で表せ。
- (2) w mg の B を完全燃焼したときに得られる x, y を文字式で表せ。また, 20.5 mg の B を完全燃焼したときに得られる CO_2, H_2O の質量 (単位: mg) を小数第一位まで求めよ。
- (3) A を完全燃焼させたときの CO_2, H_2O の質量比 $x:y$ をできるだけ簡単な整数比で表せ。
- (4) A, B からなる均一な混合物を完全燃焼させると, $x:y = 308:45$ となった。この混合物中の A の分子数の割合 (%) を求めよ。

3. 下線部 (a) に関連して, アニリンに無水酢酸を作用させたときの反応式を構造式を用いて示せ。また, この反応で生成する無色の結晶の化合物名を答えよ。

4. 下線部 (b) に関連して, ジカルボン酸について以下の設問に答えよ。

- (1) アジピン酸 (ヘキサン二酸; 1,4-ブタンジカルボン酸) とヘキサメチレンジアミンの混合物を加熱すると, ナイロン 66 が生じる。重合度を n としてその反応式を示せ。ただし, 有機化合物は構造式で示せ。
- (2) 有機化合物中のカルボキシ基の検出に炭酸塩や炭酸水素塩との反応が用いられる。カルボキシ基 2 個を含む有機化合物が炭酸水素ナトリウムと反応する際の反応式を書け。ただし, カルボキシ基以外の炭化水素基などを R で表せ。

III 次の文を読み、問いに答えよ。

1802年ゲーリュサックは、温度上昇にともなう種々の気体の熱膨張を測定した。そして、あらゆる気体は温度が1℃上昇するごとに、0℃において占める体積の0.00375、つまり1/266だけ膨張することを見いだした。ただし、現代の知識にもとづき理想気体であると仮定すると、膨張率は1/266ではなくて1/アである。ゲーリュサックが用いた測定装置を図1に示す。ビーカーAの中に水銀を入れ、ある気体で満たしたフラスコBをその口を下にして水銀の上に立てる。ガラス管Cの一端をフラスコの口に差し込んでから、この装置を図のように水槽Dの中に浸し、100℃になるまで熱する。その際に、気体の一部がCを通して外へ放出される。100℃に達したらCをBから取り外す。その後、水槽を0℃まで冷却すると、気体の収縮にともない、水銀がB内に入ってくる。100℃と0℃において、(a) Bの首部分の目盛を読み、気体の体積を求める。ただし、ゲーリュサックが測定して求めた(b) 膨張率の値はやや不正確であった。これは、容器や気体の乾燥が不十分であったからと推定される。

なお、容器の熱膨張に対する補正について彼の論文に記載はなかったが、その後の研究者が補正を行っている。このことについて考察してみよう。いま、0℃と100℃における容器の体積を V 、 $V(1+y)$ とし、100℃でこの容器に入っていた気体が0℃では体積が V_0 になったとする。容器の熱膨張を考慮すれば、気体の膨張率 k は次式で表される。 $k = \text{A}$ 。ここで、容器の熱膨張を無視するということは $y = 0$ とみなすことになり、 k をイに評価することになる。

1837年、ルートベリは空気の膨張率が、ゲーリュサックの報告した値より実際はもっと小さいことに気がついた。そして、徹底的に空気を乾燥させ、膨張率0.00365を得た。1840年にマージヌスは精密な追試験を行い、表1に示すような値を得た。その結果、ゲーリュサックが示した法則は、種々の気体に対して近似的には正しいが、厳密には正しくないことが明らかになった。表1から明白なように、二酸化硫黄の膨張率は空気や水素と比べて明らかに大きい。1842年にルノーは、(c) 二酸化硫黄(融点-76℃、沸点-10℃)は液化しやすい気体であるという性質に注目して、非常に精密な実験を行った。その結果、圧縮によって気体分子が互いに接近するにつれ、理想気体から外れてくることを発見した。これは圧縮により、ウの影響が増すからである。

表1 気体の膨張率

気体	ゲーリュサック (1802年)	マージヌス (1840年)
空気	0.003750	0.003665
水素	0.003752	0.003657
二酸化炭素		0.003691
二酸化硫黄		0.003856

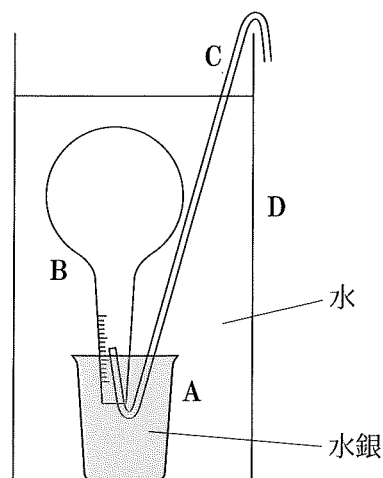


図1 ゲーリュサックの測定装置

- A：ビーカー B：フラスコ
C：ガラス管 D：水槽

1. 文章中の空欄 **ア** にあてはまる整数, **イ** と **ウ** にあてはまる語句, **A** にあてはまる簡潔な文字式を答えよ。

2. 下線部 (a) について, **B** の目盛を読む際に忘れてはならない実験操作は何か, 簡潔に述べよ。ただし, フラスコに対する水槽中の水圧は無視し得るとする。

3. 下線部 (b) について, 空気の乾燥が不十分だと膨張率の測定値が大きめになる。その理由を述べよ。

4. 下線部 (c) について, 以下の設問に答えよ。

(1) 二酸化硫黄は折れ線形の分子である。類似の構造をもつ他の物質と沸点を比較すると, オゾン (-111°C) < 二酸化硫黄 (-10°C) < 二酸化塩素 (10°C) < 二酸化窒素 (21°C) の順である。なぜこのような順番になるのか, その理由を述べよ。

(2) 下記は硫酸を用いた反応である。それぞれの化学反応式を書き, 二酸化硫黄が発生する操作には反応式の最後に「○」を追記せよ。

- ① 亜鉛に希硫酸を加える。
- ② 塩化ナトリウムに濃硫酸を加える。
- ③ スクロースに濃硫酸を加える。
- ④ 炭酸ナトリウムに希硫酸を加える。
- ⑤ 銅に熱濃硫酸を加える。

(3) 二酸化硫黄を通すと白濁が生じる水溶液は次のうちのどれか。あてはまる番号を一つ選び, その化学反応式を書け。

- ① アンモニア水 ② 過酸化水素水 ③ 希塩酸
- ④ 硫化水素水 ⑤ ヨウ素ヨウ化カリウム水溶液

(4) 硫酸の工業的製法は接触法と呼ばれる。この方法では, まず, 硫黄を燃焼させることで二酸化硫黄を得る。それをさらに酸化して三酸化硫黄とした後, 硫酸へと変換する。以前は, 硫黄の代わりに黄鉄鉱が用いられていた。黄鉄鉱を燃焼すると酸化鉄 (III) に変わり, 二酸化硫黄が生じる。

発生した二酸化硫黄の 80% が濃硫酸に変換されるとき, 濃度 96%, 密度 1.83 g/cm^3 の濃硫酸 1.0 L を作るには, 黄鉄鉱は何 kg 必要か計算せよ。導出過程も簡潔に記せ。ただし, 黄鉄鉱は純粋な二硫化鉄 (II) FeS_2 と仮定し, それが完全に燃焼するものとする。