

化学

解答は解答用紙の所定の欄に記入すること。

モル濃度を表す記号としては [] を用いよ (例えば, 化合物 A のモル濃度は [A] と記す)。

必要であれば, 次の値を用いよ:

$$\sqrt{2} = 1.414, \sqrt{3} = 1.732, \sqrt{5} = 2.236, \sqrt{7} = 2.646, \log_{10}2 = 0.301, \log_{10}3 = 0.477,$$

$$\log_{10}5 = 0.699, \log_{10}7 = 0.845,$$

原子量としては次の値を用いよ:

$$\text{H}, 1.00; \text{C}, 12.0; \text{N}, 14.0; \text{O}, 16.0; \text{Fe}, 55.9; \text{Cu}, 63.6; \text{Ag}, 108.$$

I 次の文を読み, 問いに答えよ。

試験管に 2%硝酸銀水溶液を 3.4 mL 入れ, 2 mol/L アンモニア水を滴下すると, 褐色の沈殿が生じる。さらに, (a) 過剰にアンモニア水を加えると沈殿が溶ける。この溶液に (b) 6%グルコース水溶液 1 mL を加えて温めると, (c) ジアンミン銀 (I) イオンがグルコースによって還元されることにより, 試験管の内壁が金属でめっきされる。

1. 下線部 (a) の変化を反応式で示せ。

2. 下線部 (b) でグルコースの代わりに次の化合物が使えるか。グルコースと同じ反応が起こる場合には○を, 起こらない場合には×を解答欄に書き, その理由をそれぞれ記せ。なお, スクロースの構造式は図 1 である。

①フルクトース ②スクロース

3. 下線部 (c) について以下の問いに答えよ。

(1) グルコースは水溶液中で, その一部が鎖状構造をとるので, 示性式 RCHO で表すことができる。R の化学式を書け。

(2) この反応の名称を答えよ。

(3) この反応の反応式を示せ。ただし, グルコースは RCHO とせよ。

(4) グルコースの還元剤としてはたらきを電子の授受がわかるように, 反応式で示せ。ただし, グルコースは RCHO とせよ。

(5) めっきは図 2 に示すように試験管の内径が $2r$ cm, 底部を半球とみなすと, その上の長さが d cm であった。反応が完全に進み, 析出した金属がすべてめっきを形成したものとする。めっきの密度を ρ g/cm³, 厚さは x cm であるものとして, 以下の問いに答えよ。ただし, めっきの厚さは非常に薄く均一であるものとし, 反応に使用した水溶液の密度はいずれも

1 g/cm^3 とみなす。

(i) 生じためっきの質量を $m \text{ g}$ としたとき、 x を文字式で表せ。

(ii) $2r$ は 1.2, d は 4.4 であった。 ρ を 10 と仮定して x を求めよ。なお、導出過程も簡潔に記せ。

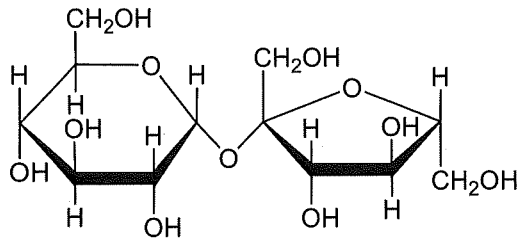


図1 スクロース

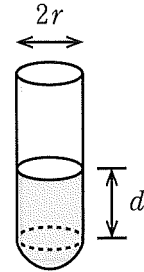


図2 めっきされた試験管

II 表1はアルカンとアルコールの例である。以下の問いに答えよ。

表1 アルカンとアルコールの例

種類	アルコール価数	示性式	沸点/°C
アルカン	—	① CH ₄	-161
		② C ₂ H ₆	-89
アルコール	1 価	③ CH ₃ OH	65
		④ C ₂ H ₅ OH	78
	2 価	⑤ HO(CH ₂) ₂ OH	198
3 価	⑥ HOCH ₂ CHOHCH ₂ OH	290	

- 表1中の化合物⑤および⑥の名称を答えよ。
- 炭素数が同じであるアルカンと比較して1価アルコールの沸点が非常に高い理由を述べよ。
- 実験室内でアルコールからアルケンを生成するためには、(a)アルコールに濃硫酸を加え、160～170℃に加熱する方法が用いられる。一般に、このような場合、結合している水素原子の数がより少ない炭素原子から水素原子が失われたものが主に生成する。いま、(b)2-ブタノールからブテンが生成した。
 - 下線部(a)で起こる反応の名称を答えよ。
 - 下線部(a)においてエタノールを使用し、濃硫酸量を少なくして、温度を130～140℃としたとき、ある化合物が生じた。この化合物は臭素水とは反応しなかった。この化合物の構造式および名称を記せ。
 - 下線部(b)で主に生成したブテンを構造式で表せ。なお、異性体がある場合にはすべて示せ。
- 化合物⑥と α -リノレン酸(図3)だけからなる油脂Aが10.9g存在する。
 - 油脂Aの分子式を書け。
 - 油脂Aに、完全に水素を付加した。
 - このように水素付加させてつくった油脂の総称を答えよ。
 - 油脂Aを完全に水素付加する場合、0℃、 1.013×10^5 Paの水素は何L必要か。導出過程も簡潔に記せ。
 - 油脂で汚れた衣類や食器などを洗い落とす場合に用いるセッケンと合成洗剤について次の問いに答えよ。なお、セッケンと合成洗剤の構造式を図4に示す。
 - セッケンや合成洗剤が油脂による汚れを落とす仕組みについて簡潔に述べよ。

(ii) 硬水で洗濯する場合にはどちらの洗剤を用いるほうが有利か。理由も付して述べよ。

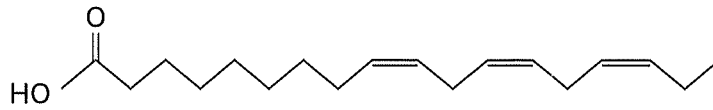


図3 α -リノレン酸

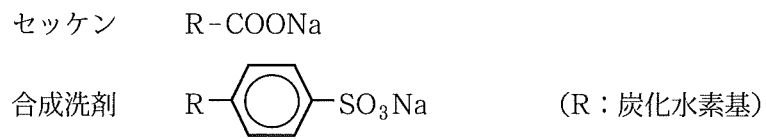
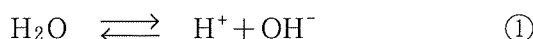


図4 セッケンと合成洗剤の例

Ⅲ 次の文を読み、問いに答えよ。ただし、 25°C 、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ における酢酸、アンモニアの電離定数はそれぞれ、 $2.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 、 $1.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ とする。

酸の希薄溶液の pH について考えてみよう。酸 HA が強酸の場合、HA は水溶液中ではほぼ完全に H^+ と A^- に電離している。また、水はわずかに電離して、次式のような電離平衡の状態になっている。

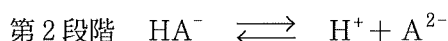
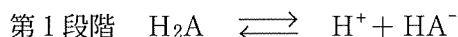


式①の平衡定数は と書ける。この式から一定の温度・圧力下では (a) $[\text{H}^+]$ と $[\text{OH}^-]$ の積は一定の値とみなせ、 25°C 、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ では (b) $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ である。

強酸の pH について考えてみよう。たとえば、(c) 0.10 mol/L の強酸 HA の水溶液中では、HA の電離による $[\text{H}^+]$ は mol/L である。一方、水の電離による $[\text{H}^+]$ を $x \text{ mol/L}$ とすると、この水溶液の $[\text{H}^+]$ は mol/L である。したがって、 $= 1.0 \times 10^{-14}$ が成り立つ。これを解くと $x \doteq$ となり、式①の電離は無視できるほど小さいので、この水溶液の水素イオン濃度は $[\text{H}^+] \doteq$ mol/L と書け、pH は となる。これを一般式で表すと、濃度 $c \text{ mol/L}$ の強酸 HA の pH は で求められる。

同程度の濃度の弱酸 HA について考えてみよう。弱酸の濃度を $c \text{ mol/L}$ 、電離度を α とすれば、電離定数 K_a は と表される。電離度が著しく小さく、 $1 - \alpha \doteq 1$ のときにはその水素イオン濃度は K_a を用いて $[\text{H}^+] =$ mol/L と書け、pH は となる。

(d) 2 価の弱酸 H_2A の場合、水に溶解すると以下のように 2 段階で電離する。



このとき、第 1 段階、第 2 段階の電離定数をそれぞれ、 K_1 、 K_2 で表す。

さて、強酸の水溶液を希釈すると大きく pH が変化する。水に強酸や強塩基を少量加えた場合も pH は大きく変化する。しかし、弱酸とその塩の混合溶液では、希釈したり、少量の強酸や強塩基を加えたりしても pH はあまり変動しない。(e) このような働きを という。

1. から にあてはまる適切な数値、式、語句を書け。

2. 下線部 (a) のようにみなせる理由を簡潔に述べよ。

3. 下線部 (b) の値は、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ において、 0°C では $1.1 \times 10^{-15} (\text{mol/L})^2$ 、 100°C では $5.6 \times 10^{-13} (\text{mol/L})^2$ である。式①の反応は発熱反応か吸熱反応か。また、理由も簡潔に述べよ。

4. 下線部 (c) の水溶液を 25°C において 10^6 倍に希釈した。

(1) この希釈水溶液の水素イオン濃度を有効数字 2 桁で求めよ。導出過程も簡潔に記せ。

(2) 設問 (1) の値を用いて pH を計算せよ。ただし、有効数字は 2 桁とせよ。

5. 25℃における次の濃度の酢酸水溶液の水素イオン濃度を求めよ。

- (1) 2.7×10^{-1} mol/L (2) 2.7×10^{-5} mol/L

6. 下線部 (d) の例として硫化水素があげられる。25℃, 1.013×10^5 Pa の条件下で以下の問いに答えよ。ただし、この条件下で、硫化水素は 100 mL の水に pH にかかわらず、 1.00×10^{-2} mol 溶解し、その電離定数は $K_1 = 1.00 \times 10^{-7}$ mol/L, $K_2 = 1.00 \times 10^{-14}$ mol/L とする。

(1) 3.0×10^{-1} mol/L 塩酸水溶液 300 mL に硫化水素を飽和させたときの溶液中の S^{2-} の濃度を求めよ。導出過程も簡潔に記せ。

(2) 1.0×10^{-2} mol/L の Fe^{2+} を含む水溶液に以下の条件下で硫化水素を通じると硫化物の沈殿を生じるか。生じる場合には○を、生じない場合には×を解答欄に書け。導出過程も簡潔に記せ。ただし、 Fe^{2+} の硫化物の溶解度積は 5.0×10^{-18} (mol/L)² とする。

(i) 1.0×10^{-1} mol/L 塩酸酸性

(ii) 1.0×10^{-1} mol/L アンモニア塩基性

7. 下線部 (e) を確かめるために、以下の2種類の溶液 A, B に、それぞれ 0.20 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 5.0 mL を加えたときの pH の変化を考える。以下の [ス] から [ヒ] において、[ソ] には式を、[ト] には文章を、[ナ] には反応式の番号を、その他には適切な数値を書け。

溶液 A 1.00×10^{-5} mol/L 塩酸水溶液 45 mL

溶液 B 0.20 mol/L 酢酸水溶液 40 mL と 0.20 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 20 mL の混合溶液

溶液 A の pH は [ス] から [セ] へ変化する。溶液 B については、酢酸の電離を反応式②、中和反応を反応式③、中和反応で生じる塩の電離を反応式④で表すと、水素イオン濃度は [ソ] で求められる。溶液 B を調製する際の酢酸水溶液中の H^+ は [タ] mol, 水酸化ナトリウム水溶液中の OH^- は [チ] mol であるから、調製後の酢酸は [ツ] mol, 酢酸ナトリウムは [テ] mol である。ここで、[ト] ため、反応式 [ナ] の電離は無視できる。したがって、溶液 B のはじめの $[H^+]$ は [ニ] mol/L である。ここへ、0.20 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 5.0 mL を加えると、酢酸は [ヌ] mol, 酢酸ナトリウムは [ネ] mol となる。このとき、 $[H^+]$ は [ノ] mol/L となる。ゆえに、溶液 B の実験では、pH は [ハ] から [ヒ] に変化する。