

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：

水のモル凝固点降下 $K_f = 1.85 \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$ ，気体定数 $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 。

なお、気体は理想気体として扱うものとする。

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；P, 31.0；S, 32.1；Cl, 35.5；K, 39.1；

Mn, 54.9；Fe, 55.9；Cu, 63.6；Hg, 201.

I 次の文を読み、問いに答えよ。

1834年にコールタール（石炭の熱分解物）から取り出されたフェノールは、当初、天然物から抽出されていた。しかし、医薬品や染料などの原料として優れていたことから、図1に示すようにさまざまな合成法が開発された。現在、工業的には^(a)図1(1)の方法で触媒を用いて製造される。この方法ではフェノールだけでなく、アも同時に得られる。この他にもベンゼンスルホン酸を使う方法(2)やクロロベンゼンを使う方法(3)などもよく知られている。これらの方法は、合成の最終段階は同じであり、イに二酸化炭素と水を反応させてフェノールを生成する。方法(2)では、ベンゼンスルホン酸を水酸化ナトリウム水溶液中で中和してベンゼンスルホン酸ナトリウムにし、^(b)固体の水酸化ナトリウムと高温で融解させてイを合成する。方法(3)では、クロロベンゼンを高温・高圧下で水酸化ナトリウム水溶液を用いて加水分解してイを合成する。また、塩化ベンゼンジアゾニウムを出発物質とする方法(4)もある。

フェノールはベンゼンよりも置換反応を受けやすい。例えば^(c)フェノールに濃硝酸と濃硫酸の混合物を加えて加熱すると、最終的にピクリン酸が生成する。

なお、^(d)フェノールは、同じく水酸基を有するアルコールとは異なる性質を有する。

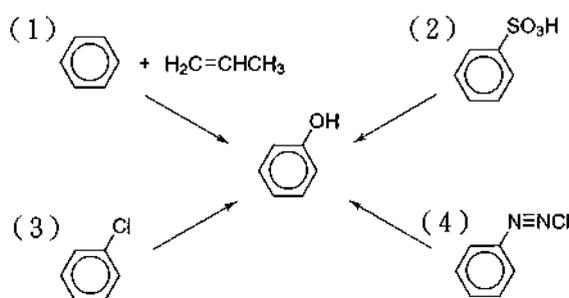


図1 フェノールの合成方法

1. ア，イに該当する物質名と構造式をかきなさい。

2. 下線部 (a) について以下の設問に答えよ。

(1) 図2に反応におけるエネルギー変化を示した。この反応で触媒は活性化エネルギー E_a とエンタルピー変化 ΔH にどのようなはたらきをするか、下の中から適切なものを一つ選べ。

- ① E_a 増加, ΔH 増加 ② E_a 増加, ΔH 不変 ③ E_a 増加, ΔH 減少
 ④ E_a 不変, ΔH 増加 ⑤ E_a 不変, ΔH 不変 ⑥ E_a 不変, ΔH 減少
 ⑦ E_a 減少, ΔH 増加 ⑧ E_a 減少, ΔH 不変 ⑨ E_a 減少, ΔH 減少

(2) 触媒にはこの反応で使われるような無機触媒以外に生体触媒である酵素があるが、そのはたらきや反応条件には違いがある。酵素が無機触媒と異なる点を三つあげよ。

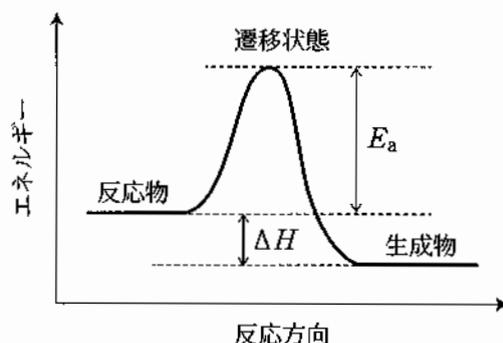


図2 反応におけるエネルギー変化

ΔH : エンタルピー変化, E_a : 活性化エネルギー

3. 下線部 (b) の反応操作の名称を答えよ。

4. 下線部 (c) の化学反応式を書け。

5. 下線部 (d) で、同じ炭素数6で一つのヒドロキシ基を有するフェノール (C_6H_5OH) とヘキサノール ($C_6H_{13}OH$) の性質について以下の設問に答えよ。

(1) フェノールもヘキサノールも水にわずかに溶ける。これらの水溶液の性質について、下の中からそれぞれ正しいものを一つ選べ。

- ① 酸性を示し、その強さはカルボン酸よりも強い。
 ② 酸性を示し、その強さはカルボン酸よりも弱い。
 ③ 塩基性を示し、その強さは炭酸水素ナトリウムよりも強い。
 ④ 塩基性を示し、その強さは炭酸水素ナトリウムよりも弱い。
 ⑤ 中性を示す。

(2) フェノールとヘキサノールについて、塩化鉄(Ⅲ)水溶液、水酸化ナトリウム、金属ナトリウムとの反応の有無に関して、下の中からそれぞれ正しいものを一つ選べ。ただし、下記の選択肢で、反応のある場合は「○」、反応のない場合には「×」と記載している。

性質	選択肢							
	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
塩化鉄(Ⅲ)水溶液との呈色反応	○	○	○	○	×	×	×	×
水酸化ナトリウムとの反応	○	○	×	×	○	○	×	×
金属ナトリウムとの反応	○	×	○	×	○	×	○	×

II 次の文を読み、問いに答えよ。

糖類はカルボニル基をもつ多価アルコールである。一般式 $C_nH_{2m}O_m$ で表されるが、**ア** と書けるので、**イ** とも呼ばれる。糖類のうち、それより簡単な分子に加水分解されないものを **ウ**，加水分解によって二つの **ウ** を生じさせるものを **エ** という。多数の **ウ** が **オ** 重合の結果、**カ** 結合で連結されてできたポリマーを **キ** という。

ウ の一つであるグルコースは、水溶液中では環状構造の α 型、 β 型および鎖状構造の3種類の異性体が平衡状態にあって、混合物として存在する。^(a) α 型、 β 型および鎖状構造のグルコースには、不斉炭素原子がそれぞれ **ク**，**ケ**，**コ** 個存在する。グルコースは、酵母菌のはたらきによるアルコール発酵で **サ** と **シ** になる。

マルトースやセルビオースは2分子のグルコースから生じる **エ** である。環状のグルコース2分子から生じる **エ** には、 α 型、 β 型を考慮しない場合、その結合位置の違いにより、**ス** 種類の構造が考えられる。

デンプンは多数の α -グルコースが **オ** 重合してできた **キ** であり、その構成成分は^(b)アミロースとアミロペクチンである。

1. **ア** ~ **ス** にあてはまる適切な用語、化学式、物質名、数値を記せ。ただし、**サ** のほうが **シ** よりも分子量大きい。

2. 糖に関する記述について正しければ○，正しくなければ×を書け。

- ① ラクトースを加水分解すると、マルトースが生成する。
- ② 核酸の構成成分であるリボースは、分子中に炭素原子を5個有する。
- ③ デンプンはヨウ素ヨウ化カリウム水溶液で青色または青紫色に呈色する。
- ④ グルコースは銀鏡反応を示さない。

3. 下線部 (a) について、以下に示す図 (図3) の空欄 を埋めて構造式を完成させよ。ただし、鎖状構造はフィッシャー投影式で示したものであり、不斉炭素原子の立体構造を簡便に表している。すなわち、C-C結合からなる主鎖を縦に並べてあるが、図4のように不斉炭素原子から出ている左右の線は紙面から手前に向く結合、上下の線は紙面から背後へ向かう結合を意味する。

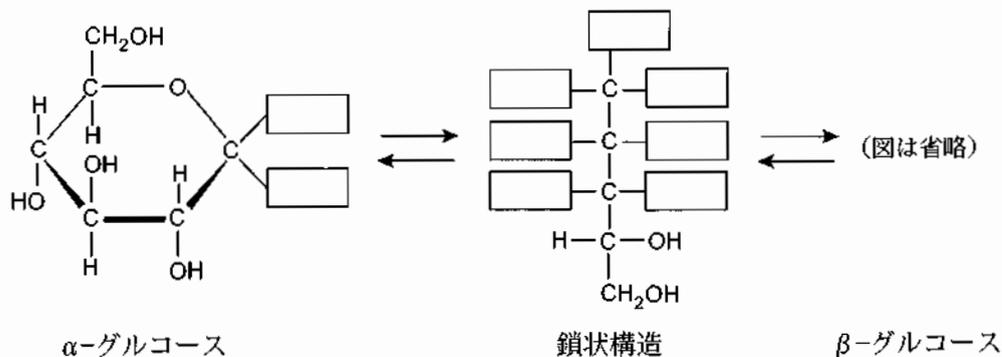


図3 グルコースの構造

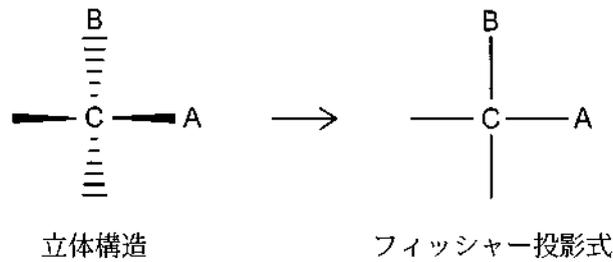


図4 フィッシャー投影式

C — A : A が紙面の手前側へ出ている。

C \vdots B : B が紙面の背後へ出ている。

4. 下線部 (b) のアミロースとアミロペクチンに関する以下の記述で正しいものをすべて選べ。

- ① 分子量はアミロースよりアミロペクチンの方が大きい。
- ② 分子量はアミロペクチンよりアミロースの方が大きい。
- ③ アミロースとアミロペクチンの分子量は同程度である。
- ④ どちらも冷水に溶ける。
- ⑤ どちらも温水に溶ける。
- ⑥ どちらも水に溶けない。

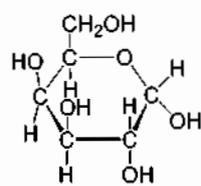
5. 下線部 (b) のアミロースについて以下の文を読み、設問に答えよ。ただし、アミロース溶液、アミラーゼ溶液の密度は 1.00 g/cm^3 とし、アミラーゼによる凝固点降下、反応にともなう水の増減、混合による体積変化は無視せよ。なお、反応はすべて完全に進行して副反応は起こらないものとする。

アミラーゼはヒトの唾液にも含まれる酵素で、アミロースを加水分解してマルトースにする。平均重合度が 500 のアミロース $M \text{ g}$ に水を加え、おだやかに温めた後に冷却して 140.0 mL にした。その後、濃度未知のアミラーゼ溶液 45.0 mL と混合した。これを 37°C で放置して、完全にマルトースに分解した。この溶液を溶液 A とする。溶液 A の凝固点降下を測定したところ、 0.370 K であった。次に、(c) 3.70 mL の溶液 A にフェーリング溶液を加えておだやかに温めると、沈殿 B が生成した。ろ別した(d) 沈殿 B に硫酸酸性の $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液を加えて完全に酸化した。その後、(e) 反応液中に生成した FeSO_4 を KMnO_4 で滴定した。

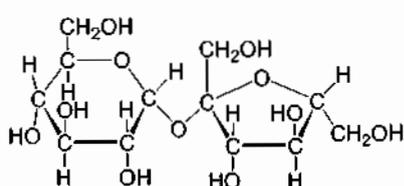
(1) 使用したアミロースについて次の問いに答えよ。

- (i) 平均分子量を求めよ。
- (ii) 物質量を求めよ。導出過程も簡潔に記せ。
- (iii) 質量 $M \text{ g}$ を求めよ。

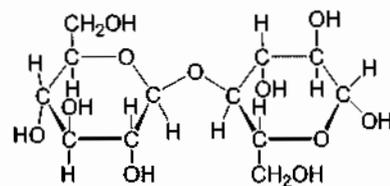
(2) 下線部 (c) について、溶液 A 中のマルトースを次の物質に置きかえると、沈殿 B の生成量が明らかに違ってくるものをすべて答えよ。



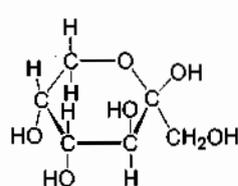
①



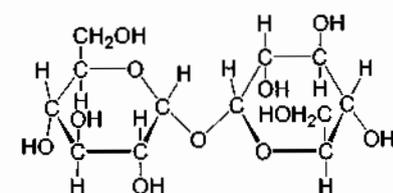
②



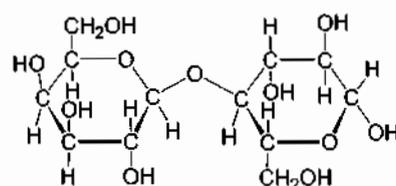
③



④



⑤



⑥

(3) 下線部 (d) について、この反応の反応式を書け。

(4) 下線部 (e) について答えよ。

(i) この反応の反応式を書け。

(ii) 反応液を KMnO_4 水溶液で滴定するとき、終点をどのようにして判断するか答えよ。

(iii) KMnO_4 の濃度が $4.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ の場合、この反応に必要な KMnO_4 の体積は何 mL か。導出過程も簡潔に記せ。

Ⅲ 次の文を読み、問いに答えよ。なお、リンの単体および代表的な酸化物の性質を表1に示す。

1695年、フィレンツェで実験がおこなわれた。直径80 cmのレンズを用いて日光を集光させ、その焦点に陶磁器や軽石を置いたところ、それらが融解した。9 gのダイヤモンドは約30分で燃焼した。当時、それはダイヤモンドが気化した、すなわち、アしたと思われていた。

1775年頃、フランスの^(a)ラボアジエは、酸素中で木炭を燃焼させると、イが生じることを見いだした。木炭のかわりにダイヤモンドを用い、酸素を満たしたフラスコの中でレンズを用いて加熱したときにも、この気体が発生した。これにより、ダイヤモンドは結晶化したウにすぎないことが明らかになった。

ラボアジエは、図5に示すような実験装置を用いて鉄の燃焼実験をおこなった。水銀槽Aの中に容積約6 Lのガラス鐘Bがかぶせてある。Bの中は酸素で満たされ、内側の水銀面に陶器の皿Cが浮かべてある。Cには鉄くずが入れてあり、その上の一箇所に燃えやすい繊維の小さい塊とリンの小片が加えられている。ガラス管で作ったサイホンDの先に紙の小さい塊dを巻き付け、中に水銀が入らないようにしてBの中に差し込み、^(b)Dの他方の端を口で吸い続けてからDを取りはずし、Bの内側の水銀面を外側よりも18 cm高くした。次に、曲げた鉄Eの先端eを火で強熱し、Bの下から入れてCの中のリンに近づけ、すぐ抜き取った。リンが発火して、その火が繊維、さらに鉄へと伝わった。鉄くずは熱によって融解し、火花を散らして燃え尽き、さまざまな大きさの小球となって落下した。^(c)鉄は燃焼によって、磁性酸化鉄になった。その大部分はCの中に残り、一部は水銀の表面に浮かんだ。鉄の量が十分にあれば、酸素をほぼ全部消費させることもできる。しかし、その場合、CがBの天井に近づきすぎたり、エの接触によってBの天井がオされたりするため破裂してしまう可能性がある。

ラボアジエはリンの燃焼実験もおこなった。図5のBの中に酸素を満たし、その中に^(d)Cを二つ入れ、それに3.97 gのリンを分けてのせ、一方を板ガラスでおおった。Dを用いて、Bの内側の水銀面を十分に上昇させてから、Eを使ってリンの一方に点火した。すると、急速に燃え、B内の水銀面はいったん下がるがすぐに元の高さよりも上昇した。それと同時にBの内部は^(e)白い綿くず状の物質でおおわれた。なお、燃え残ったリンの質量は1.05 gであった。反応によって消費された酸素の体積は、標準状態で2.64 Lであったと推定される。しかし、生成物の質量を測定することは不可能であったため、彼が発見した法則が成り立っていることを確認することはできなかった。そこで、別の実験装置を用いた。

図6に示すように球状のフラスコFの中に台Gを入れ、その上に陶器の皿Hを乗せた。Hには、9.72 gのリンを入れた。Fの口を水晶板Iでふたをし、脂肪を塗って密閉した。Iには2本のガラス管Jが差し込んであり、それぞれにコックKがついている。一方のJを空気ポンプにつないで容器内を真空にし、他方のJから酸素をFに入れた。二つのKを閉じた状態で、空気ポンプと酸素の供給源とを切り離してから、装置の質量を測定した。その後、^(f)ガラス棒を用いてF中のリンに点火した。大きな炎と強い熱をともなって燃焼が進み、大量の白い綿くず状の物質が生じた。燃焼が終わってから放冷した後、装置の質量を測った。また、残ったリンを装置から取り出して、その質量を測定した。

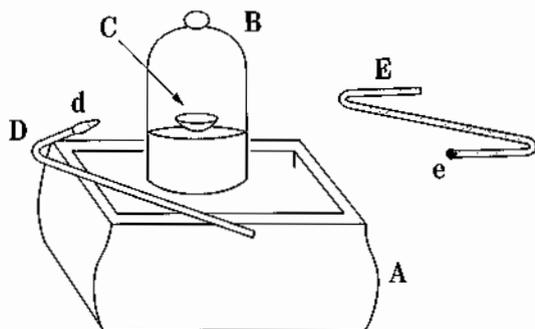


図5 ラボアジエの最初の実験装置

A：水銀槽 B：ガラス鐘
C：陶器の皿 D：サイホン
E：曲げた鉄

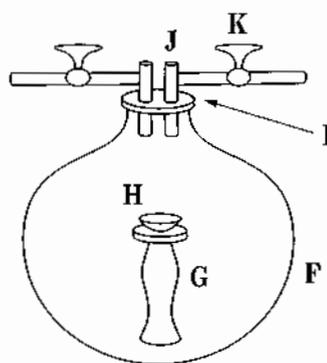


図6 ラボアジエの改良した実験装置

F：フラスコ G：台
H：陶器の皿 I：水晶板
J：ガラス管 K：コック

表1 リンの単体および代表的な酸化物の性質

物質	黄リン	赤リン	六酸化四リン	十酸化四リン
融点/℃	44	590 (加圧下)	24	580
発火点/℃	34	260	—	—

(注) 黄リンは白リンともいう。

発火点は、空气中で自然に燃焼する最低温度である。

1. ~ にあてはまる用語，語句あるいは物質名を書け。ただし， は物質の状態変化をあらわす用語である。
2. 下線部 (a) について，ラボアジエが確立した化学の基礎法則は何か。次の中から一つ選べ。
 - ① 化学平衡の法則
 - ② 気体反応の法則
 - ③ 原子説
 - ④ 質量保存の法則
 - ⑤ 総熱量保存の法則
 - ⑥ 定比例の法則
 - ⑦ 倍数比例の法則
 - ⑧ 分圧の法則
3. 下線部 (b) について，非常に危険なので現在はこのような実験操作はしない。どのような危険があるのか。次の中から二つ選べ。
 - ① 塩基性の液体が口の中に入る。
 - ② 黄リンの微粉末が口の中に入る。
 - ③ ガラスの粉末が口の中に入る。
 - ④ 酸性の液体が口の中に入る。
 - ⑤ 水銀の蒸気を吸い込む。
 - ⑥ 赤リンの微粉末が口の中に入る。
 - ⑦ 装置内の気体を吸い続けて酸欠になる。
 - ⑧ 熱した鉄に顔が触れ，やけどする。

4. 下線部 (c) で、5.82 g の鉄から 7.72 g の純粋な磁性酸化鉄（四酸化三鉄）が得られた。使用した鉄に含まれていた炭素は重量比で何%であったか、有効数字 2 桁で答よ。また、導出過程も示せ。なお、鉄には炭素以外の不純物は含まれていなかったとする。

5. 下線部 (d) について、リンを二つに分けて入れ、一方を板ガラスでおおったのは何のためか。次の中から適切なものを一つ選べ。

- ① 加熱によって黄リンが赤リンに変化するのを防ぐため。
- ② 生成物ができるだけ飛び散らないようにするため。
- ③ リンが一気に燃え上がらないように、反応速度を下げるため。
- ④ リンの表面積を増やして、燃え残りを少なくするため。
- ⑤ リンに点火したとき、燃え広がりやすくするため。

6. 下線部 (e) の物質について、以下の設問に答えよ。

- (1) この白い綿くず状の物質は何か。図 7 の ①～⑤ の中から一つ選べ。また、その根拠も示せ。
- (2) この物質は吸湿性が高く、水に溶けるとリン酸が生じる。リン酸の構造式を描け。
- (3) この物質は装置からすべて取り出せたとしても、その正確な質量を測定することは困難である。その理由を簡潔に述べよ。

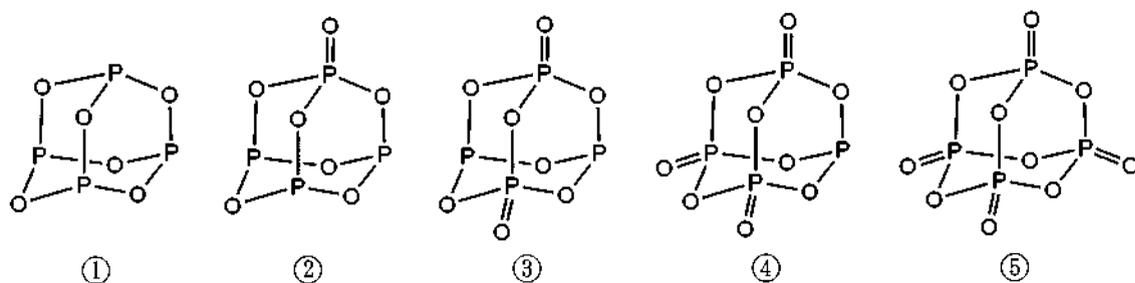


図 7 酸化リンの可能な分子構造

いずれの分子も四つの P は正四面体様配置であり、二つの P を架橋する O とは単結合、末端の O とは二重結合をしている。

7. 下線部 (f) について、ガラス棒でリンにどのようにして点火したのか考えよ。