

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、原子量の値としては次の値を用いよ。

H, 1.008 ; C, 12.01 ; N, 14.01 ; O, 16.00 ; Na, 22.99 ; Cl, 35.45 ; Ba, 137.3.

I 次の文を読み、問いに答えよ。

濃度のわからない水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムの混合溶液 A がある。この濃度を調べるために以下のような実験を室温 (20℃) で行った。まず、水酸化バリウム標準溶液を調製した。純粋な水酸化バリウム八水和物の結晶を正確に 17.664 g 秤り取り、ビーカーに全て投入した。ここへ蒸留水を 400 ml ほど加え、ガラス棒でよくかき混ぜて完全に溶解した。これを 1000 ml の ① に注ぎ、
(a) 洗瓶を用いてガラス棒、ビーカーを蒸留水で洗い、その洗液も ① へ注いだ。この操作を数回繰り返した。さらに、① の標線まで蒸留水を加えて栓をし、振り混ぜて均一な濃度とした。

次に、濃度のわからない塩酸 15.00 ml をこの水酸化バリウム標準溶液で滴定した。結果を表 1 に示す。

この塩酸を用いて溶液 A の滴定を行った。② を用いて溶液 A を 10.00 ml 量り取り、三角フラスコへ移した。ここへ指示薬 (i) を 1 ~ 2 滴加え、
(b) ③ から塩酸を滴下した。溶液の色が (ii) から (iii) に変化したときの塩酸の滴下量, x (ml) を記録した。次に指示薬 (iv) を 1 ~ 2 滴加え、
(c) さらに塩酸を滴下すると、溶液の色が (v) から (vi) に変化した。このときの塩酸の滴下量, y (ml) を記録した。この結果を表 2 に示す。ただし、蒸留水は 100 % 純粋であるとする。また、空気中の気体の影響は全くないものとする。

表 1 濃度不明の塩酸 15.00 ml を水酸化バリウム標準溶液で滴定したときの滴下量

	実験回数					
	1 回目	2 回目	3 回目	4 回目	5 回目	6 回目
水酸化バリウム 標準溶液の滴下量 (ml)	26.78	26.80	26.79	26.80	26.80	26.77

表 2 溶液 A を塩酸で滴定したときの滴下量

		実験回数					
		1 回目	2 回目	3 回目	4 回目	5 回目	6 回目
塩酸の滴下量	x (ml)	9.00	8.62	8.59	8.60	8.62	8.57
塩酸の滴下量	y (ml)	4.42	4.84	4.86	4.83	4.81	4.86

- ①, ②, ③に入る適切な器具を図示し, その名称を付記せよ。
- 下線部 (a) の操作を行う理由を簡潔に説明せよ。
- 下線部 (b) の操作により滴定を行う前に ③の中へ塩酸を入れるが, そのまま滴定を始めてはならない。何のためにどのような操作を行うのか, 簡潔に説明せよ。
- この実験で使用した指示薬とその変色域を以下に示す。(i) ~ (vi) に適切な語句を書け。

指示薬	変色域
メチルオレンジ	赤 pH 3.1 ~ 4.4 橙黄
フェノールフタレイン	無色 pH 8.2 ~ 9.8 赤紫

- 下線部 (b) および (c) では, それぞれどのような反応が起きているか, 化学反応式で示せ。
- 溶液 A 200 ml 中には水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムがそれぞれ何 g 含まれるか。解答欄には, 計算の方針も文章で明示せよ。ただし, 計算過程の詳細は書く必要はない。
- この実験を始める前にビーカー, 三角フラスコ, および器具 ① ~ ③ が汚れていることに気づき, きれいに洗浄してから実験を行った。これらの器具は洗浄後, そのまま使用してよいか。解答欄にそのまま使用してよいものには ○, いけないものには × を記入せよ。さらに, × を記入したものがあれば, その理由と解決策を簡潔に記せ。

II 次の文を読み、問いに答えよ。

鉄器時代は、今から 3800 年ほど前に建国されたヒッタイトに始まり、現在に至っている。その文明のコアをなす鉄は、一般には馴染みの薄いルテニウム、オスミウムやハッシウムの同族元素であるが、鉄は地球上のほとんどすべての岩石に酸化物、硫化物やケイ酸塩などの形で含まれている。鉄の同位体中では、質量数 56 のものが最も多く存在している。

工業的には、鉄鉱石を溶鉱炉でコークスを用いて処理し、金属の鉄を製造する。鉄の単体は、比較的軟らかい灰白色の金属で、融点は高い。

鉄は希酸に溶けるが、濃硝酸には不動態となる。鉄は湿った空気中では赤さびを生じるが、鉄を空气中で強熱すると黒さびができる。

鉄イオンに関しては、 Fe^{2+} を含む水溶液に強塩基やアンモニア水を加えると沈殿が生じる。一方、 Fe^{3+} を含む水溶液に強塩基やアンモニア水を加えても沈殿が生じる。塩基性で Fe^{2+} を含む水溶液に硫化水素水を加えると沈殿を生じる。また、塩基性で Fe^{3+} を含む水溶液に硫化水素水を加えた場合にも沈殿を生じる。 Fe^{3+} を含む水溶液に無色のチオシアン酸カリウム水溶液を加えると血赤色溶液となるが、この呈色反応は定性分析に利用される。

ところで、ここに Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} の三種の金属イオンを含む水溶液がある。この水溶液に希塩酸を加えると沈殿 A が生成した。これをろ別し、ろ液に硫化水素を通じると沈殿 B が生成した。この沈殿もろ別し、ろ液を蒸発皿で煮沸して硫化水素を除いたのち、硝酸を加えて数分間煮沸後、アンモニア水を加えると沈殿 C が生じた。

1. 鉄は第何族か。(中性の)鉄原子の電子数は何個か。また、質量数 56 の鉄の同位体の原子核を構成する中性子の数は何個か。
2. 鉄鉱石の一種の赤鉄鉱の主成分は Fe_2O_3 であるが、溶鉱炉中で Fe_2O_3 より鉄を生じる主要な反応を反応式で示せ。
3. 不動態とは何か、簡潔に説明せよ。
4. 黒さびの主成分の組成式を書け。
5. 下線部 (a) ~ (e) で還元される元素があれば、その元素記号、およびその酸化数が幾らから幾らへ変化するかを記せ。なお、還元される元素が無い場合には、元素記号の代わりに × 印を記せ。
6. 沈殿 A, B, C は何か、化学式で答えよ。
7. 下線部 (f) で硝酸を加えるのはなぜか、理由を簡潔に記せ。

Ⅲ 次の文を読み、問いに答えよ。

グルコースはブドウ糖ともいい、デンプン、グリコーゲン、セルロースなどの構成成分であり、生物にとってエネルギー源として重要な役割を果たしている。生物は、例えば、酵素の存在下で酸素を使ってグルコースなどを酸化することによりエネルギーを作り出している。これを好気呼吸という。

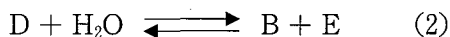
生体内ではそのエネルギーの一部を熱として発生し、残りを生物が使いやすいエネルギー貯蔵の形である ATP (アデノシン三リン酸；図 1 を参照) などに変えている。ATP は末端のリン酸基が容易に加水分解されて ADP (アデノシン二リン酸) とリン酸になる。このとき、標準状態では ATP 1 mol あたり約 31 kJ のエネルギーを放出する。この ATP の加水分解反応と組み合わせると、たとえ自発的には起こらない反応であっても進行が可能となる場合がある。このように反応を組み合わせることを共役といい、組み合わせた反応を共役反応という。^(a)

1. グルコースの完全燃焼反応を熱化学方程式で表せ。なお、燃焼熱は Q (kJ/mol) とし、方程式には物質の状態を (気体), (液体), (固体) のように付記せよ。
2. グルコースの環状構造のうち六員環構造のものを一つ描け。なお、六員環は平面状とし、環の結合のうち手前の結合は太線で描け。また、グルコース分子を構成する原子は全て省略せずに記し、環に直結する各原子は、環面のいずれの側にくるかがわかるように記せ。
3. 表 1 に示した結合エネルギーの値を用いてグルコースの燃焼熱を計算せよ。ただし、グルコースの構造としては六員環構造の場合を考えよ。なお、水の蒸発熱は 1 mol あたり 44 kJ とせよ。解答欄には、まず、計算の方針を文章で明示せよ。次いで、導出過程を言葉を交えて簡潔に記せ。
4. ATP では図 1 に示したように 3 つのリン酸基がリン酸無水物結合でつながっている。ところで、リン酸は pH7 付近では主として H_2PO_4^- と HPO_4^{2-} の形で存在する。これを考慮すると、ATP は生体内で主にどのような形で存在していると考えられるか、図 1 の点線より右側の部分を ㉠ と略記して構造式で示せ。また、この構造式に基づいて ATP が極めて容易に加水分解を受ける理由を簡潔に説明せよ。
5. 下線部 (a) にあるように、共役によって反応が有利になる度合いを、反応の平衡定数の値の変化からモデル的に考えてみよう。

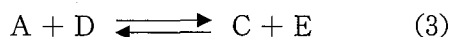
例えば、グルコースがリン酸と反応して、グルコースのリン酸エステルと水が生成するような反応を一般的に次式で表そう。



この反応の 25℃における平衡定数 K_1 を $3.8 \times 10^{-3} \text{ l/mol}$ と仮定する。この数値は平衡状態では A に比し、C は実際上わずかしかな存在していないことを示している。一方、ATP が加水分解してリン酸と ADP を生ずるような反応を一般的に次式で表現しよう。



ここで、反応 (1) に反応 (2) を共役させてみよう。その結果、平衡反応 (3) が考えられることになる。



反応 (3) の平衡定数 K_3 は 8.7×10^2 になったものとする。

生体内ではよくあるようにここでは、D の濃度が、B の濃度と E の濃度の積の 500 l/mol 倍に保たれているとする。このとき、反応 (1) の平衡状態における生成物 C の濃度の反応物 A の濃度に対する比は、反応 (2) を共役させた結果、反応 (3) において何倍になるか。解答欄には導出過程も言葉を交えて簡潔に記せ。

表1 結合エネルギー

結合	結合エネルギー (kJ/mol)	結合	結合エネルギー (kJ/mol)
C—C	360	H—H	432
C=C	719	O—H (H ₂ O)	459
C—H	414	O—H (CH ₃ OH)	435
C—O	378	O—O	207
C=O	799	O=O	494

() 内は結合エネルギーを求める基礎となった分子を示す。

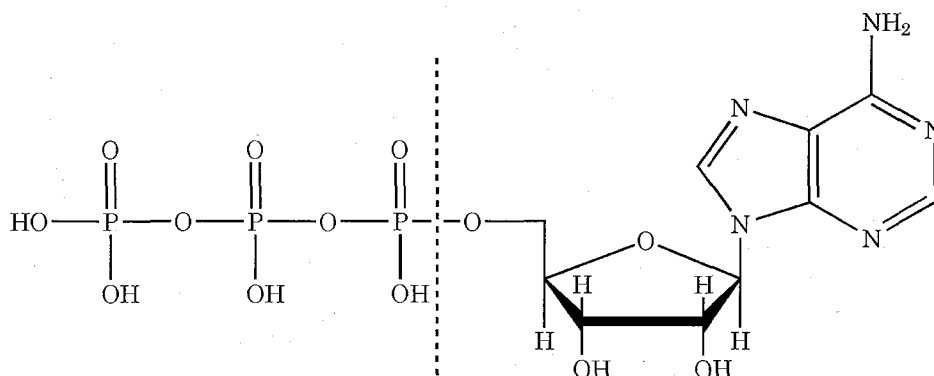


図1 ATPの構造