

化 学

必要であれば、原子量として H=1.00, C=12.0, O=16.0, S=32.0, K=39.0, Fe=56.0, I=127 を用いよ。また、気体定数 R を $8.31 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{Pa}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ とし、 $\log_{10} 2 = 0.30$, $\log_{10} 3 = 0.48$ とする。

[I] 文章を読んで、問いに答えよ。

表 1 に代表的な非金属元素を示す。元素記号の下の数値は電気陰性度の値である。

表 1

族 周期	1	13	14	15	16	17
1	H 2.2					
2	—	B 2.0	C 2.6	N 3.0	O 3.4	F 4.0
3	—	—	Si 1.9	P 2.2	S 2.6	Cl 3.2
4	—	—	—	As 2.2	Se 2.6	Br 3.0
5	—	—	—	—	Te 2.1	I 2.7

これら非金属元素の単体や化合物は、非金属元素の性質の違いにもとづいてさまざまな物理的性質および化学的性質を示す。13～17 族の非金属元素の水素化合物のうち、酸として作用する物質は A とよばれる。また、非金属元素の酸性酸化物が水と化合してできる酸を B という。硫黄の B である亜硫酸および硫酸は、それぞれ、二酸化硫黄および三酸化硫黄が水と反応することにより生成する。硫酸の工業的な製造法である接触法では、まず、単体の硫黄を燃焼させて二酸化硫黄を生成する。続いて、二酸化硫黄を、酸化バナジウム(V)の存在下で 500°C 前後に加熱し、空気中の酸素で酸化して三酸化硫黄を得る。さらに、三酸化硫黄を水と反応させて硫酸を製造する。したがって、硫酸の生成過程は反応式(1)～(3)で表される。



亜硫酸および硫酸はそれぞれ、他の物質との間で特徴的な反応性を示す。亜硫酸は反応する物質によって酸化剤としても還元剤としてもはたらし、例えば、亜硫酸水溶液に単体のヨウ素を加えると、硫酸と が生じる。また、亜硫酸が過剰の塩酸の共存下で塩化鉄(II)と反応すると、塩化鉄(III)と が生成する。

硫酸は種々の金属と反応して硫酸塩を生じるが、その反応性は金属元素によって異なる。亜鉛は希硫酸に容易に溶解して、硫酸亜鉛と を生じる。これに対して、銅は希硫酸には溶解しないが、熱濃硫酸に溶けて硫酸銅になり、 が発生する。また、グルコースに濃硫酸を加えると黒変する。このとき生成する黒色の物質は である。

問1 表1に示した非金属元素からなる単体や化合物の性質に関するA群およびB群の記述のうち、誤っているものをすべて選び、それぞれの群について(あ)～(か)の記号で答えよ。

A群

- (あ) 17族元素の単体は $I_2 > Br_2 > Cl_2 > F_2$ の順に沸点が高い。
- (い) 17族元素の水素化合物のうち HCl が最も沸点が低い。
- (う) 第3周期元素の水素化合物のうち、 SiH_4 は PH_3 よりも沸点が高い。
- (え) 14族元素の水素化合物の分子間力は、 SiH_4 より CH_4 が弱い。
- (お) 15族元素の水素化合物の分子間力は、 PH_3 より NH_3 が強い。
- (か) 16族元素では、水素化合物の分子間力が $S > Se > Te$ の順に強い。

B群

- (あ) $HF > HCl > HBr > HI$ の順に酸性が強い。
- (い) H_2S は H_2O より酸性が強い。
- (う) H_3BO_3 は H_2CO_3 より酸性が弱い。
- (え) $HBrO_3$ は $HBrO$ より酸性が強い。
- (お) $H_3AsO_3 > H_2SeO_3 > HBrO_3$ の順に酸性が強い。
- (か) H_2SeO_3 は H_2SeO_4 より酸性が弱い。

問2 および に適する語句を記せ。

問3 ～ に適する物質を化学式で記せ。ただし、水を除く。

問 4 反応式(2)の 25°C 、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ における反応熱 [kJ] を求めよ。必要ならば表 2 の生成熱の値を用いよ。

表 2

物質	生成熱 [kJ/mol]
SO_2 (気)	297
SO_3 (気)	395
H_2SO_4 (液)	908
H_2O (液)	286

(25°C 、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$)

問 5 (2)の反応は可逆反応である。この反応が平衡に達した後の変化に関する(あ)～(か)の記述のうち、誤っているものをすべて選び、記号で答えよ。

- (あ) 圧力一定で温度を上げると、三酸化硫黄の体積百分率は減少する。
- (い) 体積一定で温度を上げると、三酸化硫黄の体積百分率は増加する。
- (う) 温度一定で圧力を上げると、三酸化硫黄の体積百分率は増加する。
- (え) 温度・圧力ともに上げても、三酸化硫黄の体積百分率は増加するとは限らない。
- (お) 温度と圧力を一定に保って不活性ガスを加えると、二酸化硫黄に対する三酸化硫黄のモル比は増加する。
- (か) 温度と体積を一定に保って不活性ガスを加えても、二酸化硫黄に対する三酸化硫黄のモル比は変化しない。

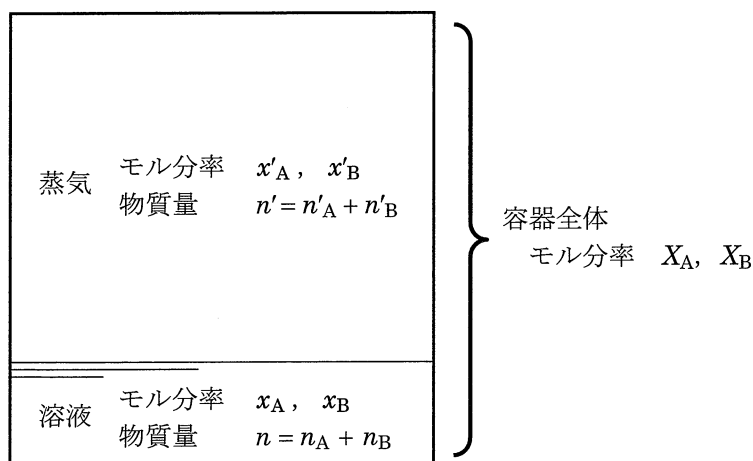
問 6 接触法によって得られる濃硫酸中の硫酸のモル濃度は 18 mol/L である。 0.050 g の濃硫酸を水に溶かして 1 L とした溶液の pH を求めよ。ただし、濃硫酸の密度は 1.8 g/cm^3 であり、硫酸は完全に解離するものとする。

[II] 体積が一定の真空の容器に 0.100 mol のメタノールと 0.900 mol の水を入れて混合し、全体を 42.0℃ で平衡になるまで放置した。容器の容積は溶液の体積より大きく、平衡時の容器内の全圧は 11.5 kPa であった。このとき、蒸気中のメタノールと水のモル比は、溶液中のメタノールと水のモル比と同じ値になるとは限らない。平衡時のメタノール蒸気分圧を p_A 、水蒸気分圧を p_B とし、溶液内だけを考えた場合の、溶液中のメタノールと水のモル分率をそれぞれ x_A 、 x_B とすると、次の式が成立する。

$$p_A = K_A x_A \quad (1)$$

$$p_B = K_B x_B \quad (2)$$

ここで K_A と K_B は定数で、 $K_A = 53.6 \text{ kPa}$ 、 $K_B = 7.33 \text{ kPa}$ である。溶液の全物質量を n [mol]、蒸気全物質量を n' [mol]、蒸気中だけを考えた場合のメタノール蒸気と水蒸気のモル分率をそれぞれ x'_A 、 x'_B 、容器全体を考えた場合のメタノールと水のモル分率を X_A 、 X_B とし、容器内は平衡状態にあるとして問いに答えよ。なお、蒸気は理想気体であると仮定し、数値の答えは有効数字 2 桁で記せ。



問 1 (1) 式はある法則を式で表したものである。この法則は、一定量の溶媒に溶解する気体の質量を w 、気体の圧力を p 、比例定数を k とすると $w = kp$ と書かれることもある。この法則の名称を答えよ。

問 2 溶液中のメタノールの物質量を n_A [mol] とし、 n_A を x_A を用いて等式で示せ。

問 3 容器内の全圧を P とすると $P = p_A + p_B$ であることを手がかりに、 x_A の値を求めよ。

問 4 x'_A の値を求めよ。

問 5 メタノール蒸気の物質量 [mol] を n'_A とすると、 $X_A = \frac{n_A + n'_A}{n + n'}$ と表されることを手がかり

に、容器内の全物質量に対する蒸気の物質量の比 $\frac{n'}{n + n'}$ の値を求めよ。

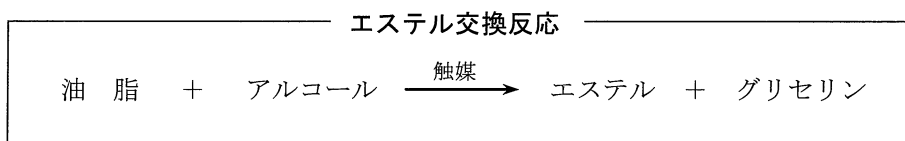
問 6 溶液の体積は何 mL か。ただし、溶液の密度は 1.0 g/cm^3 とせよ。

問 7 蒸気の体積は何 L か。

[III] 文章を読んで、問いに答えよ。

1分子の油脂は高級脂肪酸 分子とグリセリン 分子からなるエステルであり、 ともよばれる。油脂 1 g をけん化するのに必要な水酸化カリウムの質量 (mg 単位) をけん化価といい、この値が大きいほど油脂の分子量は くなる。また、油脂 100 g に付加するヨウ素の質量 (g 単位) をヨウ素価といい、この値が大きいほど不飽和度は くなる。

油脂をナトリウムメトキシドなどのアルカリ触媒を用いてアルコールと反応させると、エステルの交換反応が起こり、高級脂肪酸とアルコールからなるエステルとグリセリンに変換される。



いま、2種類の高級脂肪酸からなる油脂Aとメタノールとのエステル交換反応を行ったところ、いずれも炭素数が n のエステルBとCが生成した。このエステルBとCは異性体を含まず、エステルB 0.1 mol に標準状態で水素を 2.24 L 付加したところ、エステルCになった。

問 1 ~ に適する語句または数値を (あ) ~ (こ) から選び、記号で答えよ。ただし、同じ記号を何度使ってもよい。

(あ) セッケン (い) 硬化油 (う) トリグリセリド (え) 大き (お) 小さ
(か) 1 (き) 2 (く) 3 (け) 5 (こ) 10

問 2 油脂Aのけん化価が 189.2 のとき、油脂Aの分子量を求めよ。ただし、答えは小数第1位を四捨五入すること。

問 3 油脂Aのヨウ素価が 28.6 のとき、1分子の油脂Aに含まれる炭素原子間の二重結合の数を答えよ。

問 4 エステルBの示性式を n を用いて表せ。

問 5 n の値を求めよ。

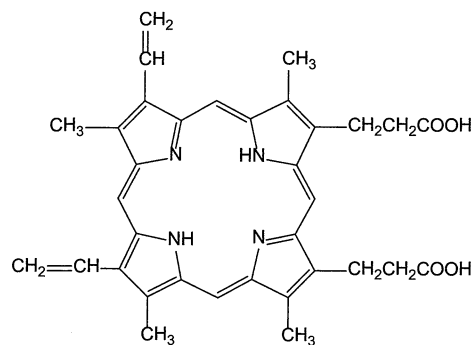
問 6 下線部の条件を考慮したとき、油脂Aにはいくつの異性体があるか。ただし、光学異性体の関係にある化合物も1つずつ区別して数えるものとする。

[IV] 文章を読んで、問いに答えよ。

鉄は地殻中において、酸素、ケイ素、ア に次いで多量に存在する元素である。鉄鉱石、コークス、石灰石を溶鉱炉に入れ、下から熱風を送ると、コークスの燃焼で生じた(1)二酸化炭素によって酸化鉄(III)が還元される。こうして得られた鉄は銑鉄とよばれ、イ を約4%含み、硬くてもろい。鉄の単体は塩酸、希硫酸には溶けるが、濃硝酸にはウ となるため溶解しない。

「鉄がさびる」とは、鉄が空気中の酸素などと反応して鉄イオンとなり、生成した鉄イオンが酸化鉄(III)などになっていく現象である。鉄のさびを防止するものとして、鉄の表面に亜鉛をめっきしたトタンが知られている。亜鉛表面の酸化亜鉛の緻密な層が酸素の透過を防ぐとともに、(2)傷がついて鉄が露出してもさびにくい特徴をもっている。また、使い捨てカイロは、鉄粉に食塩水や活性炭などを混ぜて、(3)鉄がさびるときに発生する熱を利用するものである。

鉄は酸化還元反応にかかわることができるので、化学反応の触媒や還元剤として用いられる。生物にとって鉄は必須元素であり、生体内に鉄を取り入れて、さまざまな形で利用している。血液中には鉄が約 0.01 mol/L 含まれているが、(4)中性の水溶液中では Fe^{3+} がこの濃度でそのまま存在することはできない。そこで生体は、配位子が鉄イオンに配位結合した錯体の形で、体内で鉄を貯蔵、運搬、利用している。また、ヘモグロビンは、右に示すようなプロト



プロトポルフィリン IX の構造

ポルフィリン IX と呼ばれる平面状の配位子の中心に Fe^{2+} が入った錯体をつくっている。(5)酸素が結合したヘモグロビンでは、プロトポルフィリン IX 由来の 4 つの N 原子、タンパク質のヒスチジン由来の 1 つの N 原子、そして酸素由来の 1 つの O 原子が鉄イオンに配位しており、それらの原子が正八面体型構造を形成している。

問 1 ア ~ ウ に適する語句を記せ。

問 2 下線(1)の反応式を記せ。

問 3 鉄の金属結晶は体心立方構造をとる。単位格子の一辺の長さが 3.0×10^{-8} cm であるとしたとき、鉄の密度 [g/cm^3] を有効数字 2 桁で求めよ。

問 4 単体の鉄は酸化鉄(III)とアルミニウム粉末を混合して点火することによっても得られる(テルミット反応)。この反応の反応式を記せ。

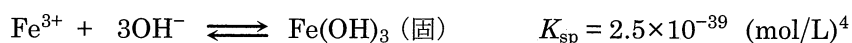
問 5 下線(2)の理由を簡潔に説明せよ。

問 6 下線(3)について、20 g の鉄を含む使い捨てカイロから発生した熱によって、25℃の水 1000 g が 60℃になり、鉄はすべて酸化鉄(III)になった。25℃における酸化鉄(III)の生成熱 [kJ/mol] を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、水の比熱は 4.2 J/(g·K) とし、発生した熱はすべて水の温度を上げるのに使われたとする。

問 7 鉄粉を触媒として、ベンゼンと塩素を反応させたところ、化合物 A が生じた。次に、化合物 A を「反応条件 B」で反応させた後、二酸化炭素を十分に通じると化合物 C が生じた。化合物 C は FeCl₃ 水溶液と反応し、紫色の呈色反応を示した。化合物 A、C の名称を記せ。また、「反応条件 B」を簡潔に記せ。

問 8 ニトロベンゼンに鉄粉と濃塩酸を加えて反応させるとアニリン塩酸塩が生じた。この反応式を記せ。

問 9 下線(4)について、その理由を Fe(OH)₃ の溶解度積 K_{sp} を用いて簡潔に説明せよ。中性とは pH 7 と考えてよい。



問 10 ヘモグロビンは質量パーセントで 0.35% の鉄を含む。ヘモグロビンの分子量を 64000 とすると、ヘモグロビン 1 分子あたり何原子の鉄を含んでいるか。

問 11 下線(5)について、ヘモグロビン中の鉄イオンに配位している原子を、解答欄の図の空欄 に記せ。ただし、ヒスチジン由来の N 原子は $\textcircled{\text{N}}$ で表すこと。