

化 学

【注意】化学 問題 I～Ⅲに解答するに当たって、必要があれば次の値を用いよ。

原子量：H=1.0, C=12.0, N=14.0, O=16.0

気体定数： $R=8.3\times 10^3$ [L·Pa/(K·mol)]

常用対数： $\log_{10}2=0.30$, $\log_{10}3=0.48$, $\log_{10}3.4=0.53$, $\log_{10}7=0.85$

化学 問題 I

次の【1】、【2】の文章を読み、問1～問6に答えよ。

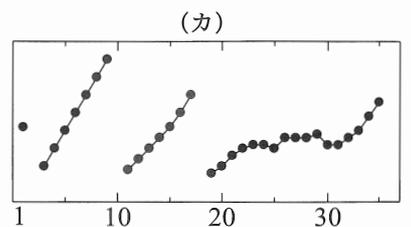
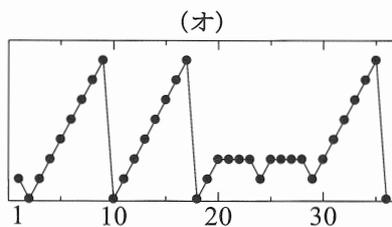
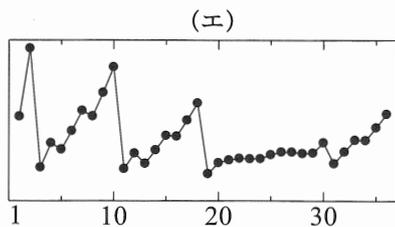
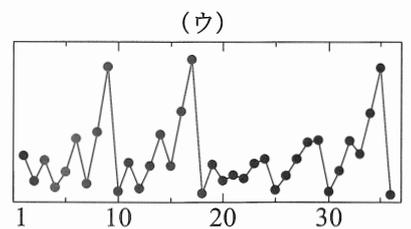
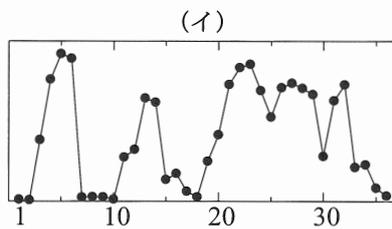
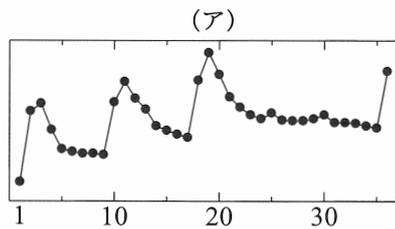
【1】周期表の1, 2族と12～18族の元素を（あ）元素, 3～11族の元素を（い）元素という。同族の（あ）元素は、（う）の数が同じであり、互いによく似た化学的性質を示す。水素Hを除く1族元素を（え）元素といい、17族元素を（お）元素という。（お）元素の（う）の数は（①）である。（②）族元素を希ガス元素といい、この同族元素は（う）を持たない。

（う）は原子がイオンになるときや原子どうしが結びつくときに重要な役割を果たす。イオン結合は陽イオンと陰イオンが（か）で引き合っできる結合である。原子から電子1個を取り去って、陽イオンにするのに必要なエネルギーをイオン化エネルギーといい、イオン化エネルギーが小さい原子は陽イオンになりやすい。原子が電子1個を取り込んで、陰イオンになるときに放出されるエネルギーを電子親和力といい、電子親和力が大きい原子は陰イオンになりやすい。金属原子はイオン化エネルギーが小さく（う）を放出しやすい性質を持ち、金属全体の原子間で（う）が共有される。このような（う）を（き）といい、（き）による金属原子どうしの結合を金属結合という。共有結合は、原子どうしが（う）を出し合い、互いに電子を共有してつくる結合である。原子間で共有された電子を共有電子対という。異なる原子間で共有結合が形成されると共有電子対はどちらかの原子の方により強く引きつけられる。原子が共有電子対を引きつける強さを数値で表したものを（く）という。

問1.（あ）～（く）に入る適当な語句を記せ。

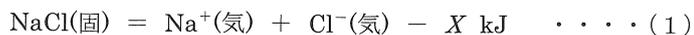
問2.（①）、（②）に入る適当な数値を記せ。

問3. 原子番号1～36の元素について、横軸に原子番号を、縦軸にイオン化エネルギー、電子親和力、（う）、（く）の数値を示したとき、それぞれのグラフは次の（ア）～（カ）のどれに相当するか。相当するグラフを選び、記号で記せ。



化 学

【2】塩化ナトリウム NaCl の結晶はナトリウムイオン Na^+ と塩化物イオン Cl^- がイオン結合し、イオン結晶を形成している。1 mol の NaCl の結晶を構成するイオン結合をすべて切断して、気体の Na^+ と気体の Cl^- にするのに必要なエネルギーを NaCl の格子エネルギーという。この格子エネルギーを X [kJ/mol] とすると、この反応の熱化学方程式は次の式 (1) のように表される。



この格子エネルギー X [kJ/mol] を直接測定することは困難であるが、ヘスの法則を用いて間接的に求めることができる。すなわち、固体の NaCl から直接気体の Na^+ と気体の Cl^- にするのではなく、次の (i) ~ (v) のような経路で固体の NaCl から気体の Na^+ と気体の Cl^- が生成されることを利用するのである。

(i) (a) 1 mol の固体の NaCl をそれぞれの単体である固体のナトリウム Na と気体の塩素分子 Cl_2 に分解する。ここで、固体の Na と気体の Cl_2 から固体の NaCl を生成する反応の生成熱を A とすると、 $A=411$ [kJ/mol] である。

(ii) 固体の Na はそのまま、(b) 気体の Cl_2 を気体の塩素原子 Cl に分解する。1 mol の塩素分子 Cl_2 の結合エネルギーを B とすると、 $B=244$ [kJ/mol] である。

(iii) 気体の塩素原子 Cl はそのまま、固体の Na を昇華させ気体のナトリウム原子 Na にする。固体の Na から気体の Na への昇華は吸熱反応であり、この昇華熱を C とすると $C=92$ [kJ/mol] である。

(iv) 気体の塩素原子 Cl はそのまま、気体の Na をイオン化し、気体のナトリウムイオン Na^+ と電子 e^- にする。Na のイオン化エネルギーを D とすると、 $D=496$ [kJ/mol] である。

(v) 気体の Na^+ はそのまま、(c) 気体の塩素原子 Cl と電子 e^- から気体の塩化物イオン Cl^- を生成する。Cl の電子親和力を E とすると、 $E=349$ [kJ/mol] である。

以上の (i) から (v) までの反応で得られる熱化学方程式および式 (1)、またヘスの法則を利用することにより、格子エネルギー X は A , B , C , D , E を用いて表すことができ、その値を計算することができる。

問4. 下線部(a)~(c)をそれぞれ熱化学方程式で表せ。ただし、反応熱については A ~ E の記号を用いて表せ。

問5. X を A , B , C , D , E を用いて表せ。

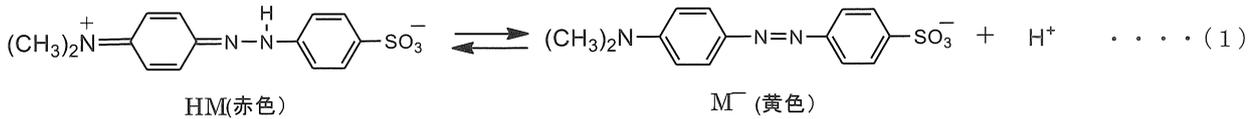
問6. X を整数で答えよ。

化 学

化学 問題 II

次の【1】、【2】の文章を読み、問1～問7に答えよ。

【1】中和滴定に用いる指示薬であるメチルオレンジ HM は、水溶液中で異なった色を示すイオン M^- と、次の式(1)のような電離平衡の状態にある。



HM と M^- のモル濃度をそれぞれ $[HM]$ 、 $[M^-]$ で表し、水素イオン濃度を $[H^+]$ で表すと、電離定数 K_a は式(2)のようになり、その値は 3.4×10^{-4} mol/L である。

$$K_a = \frac{[M^-][H^+]}{[HM]} \quad \dots\dots(2)$$

いま、式(2)について、両辺の常用対数 \log_{10} をとり整理すると、式(3)のように表すことができる。

$$-\log_{10}[H^+] = -\log_{10}K_a + \boxed{\text{あ}} \quad \dots\dots(3)$$

さらに、 $\text{pH} = -\log_{10}[H^+]$ であり、式(3)は、次の式(4)のように表される。

$$\text{pH} = -\log_{10}K_a + \boxed{\text{あ}} \quad \dots\dots(4)$$

式(4)より、 $[HM]$ と $[M^-]$ が等しいときの水溶液の pH は (①) となる。この pH の前後では $[HM]$ と $[M^-]$ の大小関係が逆転し、それに伴って水溶液の色は著しく変化する。いま、メチルオレンジでは、 $[HM]$ が $[M^-]$ の 2.0 倍を超えると、HM の色 (赤色) だけが確認でき、一方、 $[M^-]$ が $[HM]$ の 8.0 倍を超えると、 M^- の色 (黄色) だけが確認できるとする。このように仮定すると、水溶液中の $[M^-]$ 、 $[HM]$ の濃度比が (②) $\leq \frac{[M^-]}{[HM]} \leq$ (③) の範囲で変動するとき、水溶液の色調は変化して見えることになる。つまり、この領域の pH がメチルオレンジの変色域となる。

なお、以下の問題を解く上で、水溶液の pH が変化しても、水溶液の温度は一定であるものとする。

問1. 式(3)および式(4)の $\boxed{\text{あ}}$ には同じ式が入る。 $\boxed{\text{あ}}$ に入る式を $[HM]$ 、 $[M^-]$ を用いて記せ。

問2. (①) ~ (③) に入る数値を、小数第1位まで記せ。

問3. 水溶液中の $[HM]$ が $[M^-]$ の 2.0 倍となるとき、pH を求め、小数第1位まで記せ。

問4. メチルオレンジの変色域を計算により求め、解答例にならって記せ。なお、数値は小数第1位まで記せ。

解答例: pH 6.5~8.3

問5. 次の(ア)～(キ)の化合物をそれぞれ純水に十分な量を溶かし、そこへ少量のメチルオレンジ溶液を加えた時、水溶液が赤色を呈するものはどれか。該当するものをすべて選び、記号で記せ。

- (ア) 硫酸ナトリウム (イ) 硝酸カリウム (ウ) 三酸化硫黄 (エ) 二酸化窒素
 (オ) 酢酸ナトリウム (カ) 炭酸水素カリウム (キ) 酸化ナトリウム

【2】水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムの混合水溶液がある。この混合水溶液に含まれる水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムのそれぞれのモル濃度を求めるために次の実験を行った。

水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムの混合水溶液 20.0 mL に少量のフェノールフタレイン溶液 (変色域: pH 8.0~9.8) を加え、0.100 mol/L の希塩酸で滴定したところ、赤色の消失までに 20.0 mL を要した。続いて、この水溶液に少量のメチルオレンジ溶液を加えた。その後、同じ希塩酸で滴定を続けたところ、赤色になるまでにさらに 10.0 mL を要した。

問6. 下線の中和滴定の過程で起こる反応を化学反応式で表せ。

問7. 最初の混合水溶液の水酸化ナトリウムおよび炭酸ナトリウムの濃度はそれぞれ何 mol/L か。有効数字 2 桁で答えよ。

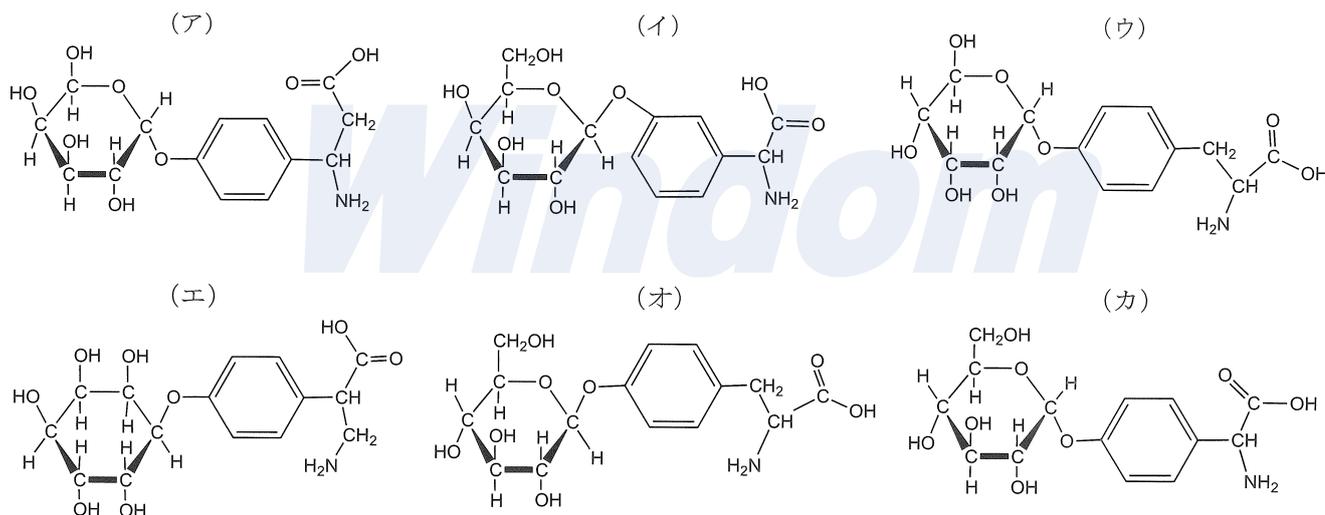
化 学

化学 問題 III

次の(1)～(3)の文章を読み、問1～問9に答えよ。

- (1) 化合物Aは、 β -グルコースの1位ヒドロキシ基と、 α -チロシンの側鎖のヒドロキシ基とが、脱水縮合で結合した化合物である。
- (2) 元素分析装置を用いて、25.0 mg の化合物Aを完全燃焼させたところ、塩化カルシウム管の質量は(①) mg 増加し、ソーダ石灰管の質量は(②) mg 増加した。ただし、燃焼により生成した窒素化合物は、いずれの管にも吸収されないものとする。
- (3) 化合物Aは、分子内にアミノ基とカルボキシ基をもつ化合物であり、水溶液中では電離平衡の状態となる。このとき分子内に正・負の両電荷をもつ(あ)イオンが存在する。イオンの状態はpHで変化し、正と負の電荷がつり合い、全体として電荷が0になるときのpHを化合物Aの(い)という。このとき電気泳動を行うと化合物Aは動かないが、(い)より小さいpHで電気泳動すると化合物Aは(う)極側に移動する。化合物Aの陽イオンから(あ)イオンへの電離定数 K_1 は 5.0×10^{-3} mol/L、(あ)イオンから陰イオンへの電離定数 K_2 は 8.0×10^{-10} mol/Lであった。

問1. 化合物Aを表す構造式を次の(ア)～(カ)から選び、記号で記せ。



問2. 化合物Aの分子式を記せ。

問3. 化合物Aの分子量を求め、整数で答えよ。

問4. 文中の(①)と(②)に入る数値を求め、小数第1位まで記せ。

問5. 文中の(あ)～(う)に入る適当な語句を記せ。

問6. 化合物Aの(い)を求め、有効数字2桁で答えよ。

問7. 化合物Aについて、次の(ア)～(オ)から正しいものをすべて選び、記号で記せ。

- (ア) 化合物Aのグリコシド結合は、セルラーゼによって切断される。
- (イ) 化合物Aは、グルコースと同程度の還元性を示す。
- (ウ) 化合物Aは、ニンヒドリン反応に陽性を示す。
- (エ) 化合物Aに、濃硝酸と濃硫酸の混合物を加え加熱すると、ニトロ化される。
- (オ) 化合物Aに、塩化鉄(III)水溶液を添加すると、特有の呈色反応を示す。

問8. 化合物Aには、不斉炭素原子がいくつあるか。整数で答えよ。

問9. 化合物Aに、十分な量の無水酢酸を作用させたときに生じる化合物の分子式を記せ。