

化 学

答えは、すべて解答用紙に記入せよ。複数の解答が必要な場合には解答の順序は問わない。数値を解答する場合の有効数字のけた数は、特に指示がなければ、問題文にある条件をよく読んで適切なけた数で解答すること。構造式は、問題に現れる構造式にならって記せ。必要ならば、次の数値を用いよ。原子量：C：12.0 H：1.00 O：16.0

Windom

1. 次の文を読み、下記の問い(問1～問4)に答えよ。

家庭で漂白剤・殺菌剤として用いられる塩素系漂白剤と呼ばれる製品がある。この漂白剤の主成分は次亜塩素酸(HClO)のナトリウム塩である次亜塩素酸ナトリウム(NaClO)であり、この水溶液に界面活性剤と、ある化合物が添加されている。塩素系漂白剤の機能を担う成分は次亜塩素酸イオン(ClO⁻)^①であり、その酸化力によって漂白・殺菌作用を発揮する。次亜塩素酸には次のような性質がある。

次亜塩素酸は弱酸であり、A式の電離平衡が成り立つ。



次亜塩素酸は水溶液中では安定ではなく、ゆっくりとはあるがB式の分解反応が進行する。



次亜塩素酸は水中でC式の平衡関係が存在している。



次亜塩素酸は塩素のオキソ酸の一種である。次亜塩素酸における塩素原子の酸化数は である。次亜塩素酸イオンが漂白・殺菌作用を示すときには、塩素原子の酸化数が から に変化する。塩素原子は他の酸化数を取ることもできる。

また、塩酸は、塩素の水素酸である。市販の濃塩酸は約12 mol/Lの塩化水素水溶液であり、実験室で汎用される試薬のひとつである。塩酸も硫酸と同じく であるので、0.1 mol/L HCl水溶液のpHは1となる。濃塩酸も濃硫酸も、皮膚や粘膜を激しく侵すので、取扱時には防護手袋と保護めがねを装着する必要がある。一方、塩化水素の沸点は-85℃であるために、濃硫酸を取り扱う場合にはなく、濃塩酸を取り扱う場合に気をつけるべき性質は、塩化水素の高い である。

以上のように、日常生活においても化学実験においても、化合物の正しい取扱知識に基づいた安全対策を実施することは重要である。

問1 空欄 ～ に適する数字あるいは語句を答えよ。

問2 次亜塩素酸の酸電離定数は 3×10^{-8} (mol/L) である。次亜塩素酸水溶液に緩衝液を加えて、水溶液のpHを6.3としたとき、ClO⁻の濃度はHClOの濃度の何倍であるか、有効数字1桁で答えよ。ただし次亜塩素酸の分解は考慮しなくてよい。また、必要な場合は、 $\log_{10} 2 = 0.3$, $\log_{10} 3 = 0.5$, $\log_{10} 5 = 0.7$ の各値を用いよ。

問 3 下線部①のある化合物は、この漂白剤・殺菌剤の安全な使用を確保するために添加されている。(1)この化合物として適切なものを以下の候補より選び、記号で答えよ。また、(2)この化合物が安全な使用のために添加される理由を、次亜塩素酸の性質と関連させて80字以内で答えよ。

下線部①の化合物：(a)塩酸、(b)水酸化ナトリウム、(c)酢酸、(d)塩化ナトリウム

問 4 次のA群の物質のうち、取り扱いに注意が必要な物質と、その注意事項の組合せを3つ選べ。答えは、物質をA群から、注意事項をB群から、それぞれ記号と数字の組合せで答えよ(解答例：g-7)。ただし、各記号と数字は1回のみ使うことができ、それぞれの項目に最も適合する相手を選択すること。

A群：(a) アルゴン (b) エタノール (c) カリウム (d) 希硫酸

(e) アセチルサリチル酸 (f) オゾン

B群：(1) 引火性(ガスバーナーの火を近づけると燃焼する)

(2) 爆発性(振動すると爆発する)

(3) 禁水性(水と接触すると発熱的に反応する)

(4) 強い酸化力に基づく毒性

(5) 水への溶解熱が大きい

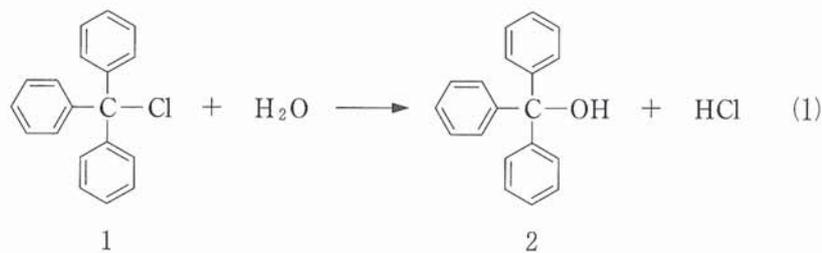
(6) 融解熱が大きい

Windom

2. 次の文 I・II を読み、下記の問い(問1～問7)に答えよ。

I. 化学反応には、瞬間的に完了する速い反応から、何年もかかる遅い反応まで様々なものがある。反応速度は、反応物あるいは生成物の ア あたりの イ の変化と定義される。

塩化トリフェニルメチル(構造式は(1)式中の1：化合物1)の加水分解反応は(1)式に従って進行し、トリフェニルメタノール(2)および塩酸を生成する。この反応の反応速度を決定するため、以下のような実験を行った。塩化トリフェニルメチルの初濃度を $7.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ とし、水・アセトン(体積比率：20：80)混合溶媒中、温度を 30°C に保って、反応の進行とともに遊離してくる塩酸をある時間ごとに滴定にて定量することによって反応を追跡した。



発生した塩酸の量から、各時間 t (秒)における未反応の塩化トリフェニルメチルの濃度 ① [1] (mol/L) を求め、[1]と t の関係をプロットしたものが図1である。

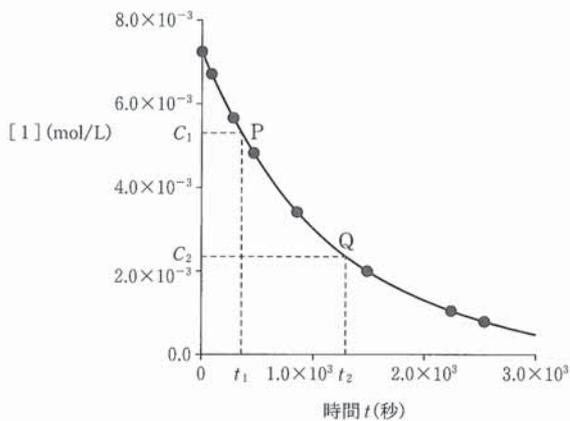


図1 化合物1の濃度の経時変化

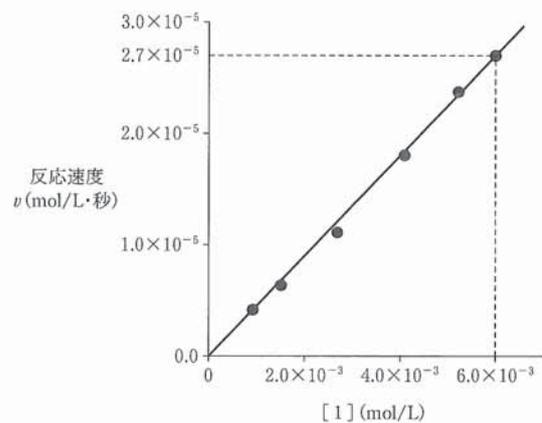


図2 化合物1の濃度と反応速度の関係

図1において、 t_1 、 t_2 秒後の化合物1の濃度(mol/L)をそれぞれ C_1 と C_2 とすると、 t_1 秒後から t_2 秒後における平均の反応速度 v は、

$$v = \boxed{\text{ウ}} \text{ (mol/L}\cdot\text{秒)} \quad (2)$$

と、表される。 t_2 を t_1 に近づけることで、点Pにおける反応速度 v (mol/L・秒)を近似的に求めることができる。

図1から反応速度 v を求め、塩化トリフェニルメチルの濃度[1]との関係をグラフに表すと図2のようになった。図2が直線関係を示すことから、塩化トリフェニルメチル(1)の加水分解の速度 v (mol/L・秒)は、比例定数 k を用いて(3)式のように表すことができる。このときの比例定数 k を反応速度定数という。反応速度定数は、一般に、条件として $\boxed{\text{エ}}$ が同じならば一定の値となる。

$$v = k \cdot [1] \quad (3)$$

問1 空欄 $\boxed{\text{ア}}$ $\boxed{\text{イ}}$ $\boxed{\text{エ}}$ に適する語句を記せ。

問2 下線部①に関して、ある時間 t における塩酸の生成量を[HCl] (mol/L)としたとき、未反応の塩化トリフェニルメチルの濃度[1]は[HCl]を使って計算することができる。[1]と[HCl]の関係を式に表せ。

問3 空欄 $\boxed{\text{ウ}}$ に適する式を記せ。

問4 図2より塩化トリフェニルメチルの加水分解の反応速度定数 k を計算し、単位とともに記せ。

II. 再結晶は、純粋な固体化合物を得るもっとも優れた分離法のひとつである。一般に、次の(1)~(6)の一連の操作により行われる。(1)試料を適当な溶媒の沸点付近で溶かし飽和溶液を作る。(2)得られた熱溶液に必要な応じて脱色剤を加える。(3)熱溶液をろ過し不純物を除く。(4)ろ液を静置し、室温付近までゆっくり温度を下げることで結晶を析出させる。(5)析出した結晶を分離する。(6)少量の冷たい溶媒で得られた結晶の表面を洗う。

②再結晶に際して、溶媒の選択は重要であり、次の(7)~(10)の条件を満たすものがよく用いられる。(7)目的物の溶解度が熱時に , 冷時に , その比が大きい。(8)不純物を でよく溶かすか、または においてもほとんど溶かさない。(9)溶質と反応しない。(10)精製物から容易に除くことができる。

トリフェニルメタノールを精製するために以下のようにエタノール溶媒で再結晶することを考える。78℃の飽和溶液150gを20℃まで冷却して静置するという方法で結晶を析出させる。結晶を取り出した後、残った溶液(母液)からさらにトリフェニルメタノールを得るため、溶液を加熱してエタノールを除き、再び20℃まで冷却して静置することで結晶を析出させる。

Windom

問 5 空欄 ~ に適切な語句を(あ)~(え)から選び、記号を記せ。ただし、同じものを繰り返し用いてもよい。

(あ) 熱 時 (い) 室 温 (う) 小さく (え) 大きく

問 6 下線部②の状態の溶媒を使う理由を 60 字以内で記せ。

問 7 エタノール 100 g 当たりのトリフェニルメタノールの溶解度を 5.0 g (20 °C)、25 g (78 °C) とする。

(i) 78 °C の飽和溶液 150 g には、トリフェニルメタノールは何 g 溶けているか。

(ii) はじめの再結晶で得られるトリフェニルメタノールは何 g か。

(iii) 最初の飽和溶液に溶けているトリフェニルメタノールのうちの 90 % を合計 2 回の再結晶で取り出すためには、下線③の操作において、溶液(母液)を何 g まで濃縮すればよいか。

Windom

3. 次の文を読み、下記の問い(問1～問3)に答えよ。

グルコース(C₆H₁₂O₆)は、ほとんどの生物に共通するエネルギー源物質であり、高等生物では酸素と反応することでアデノシン三リン酸(ATP)を生合成し、そのエネルギーを生命の維持に用いている。グルコースの酸化反応は、実際には多くの段階を経て行われるが、まとめると、(1)式のように書ける。

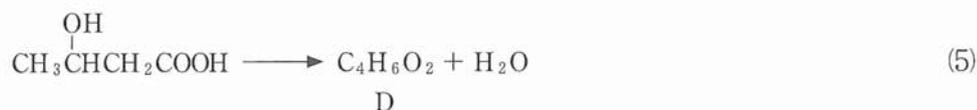
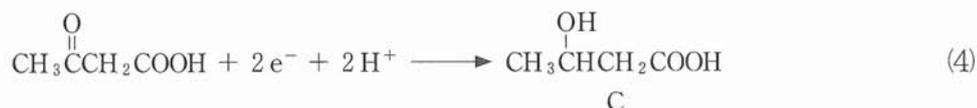
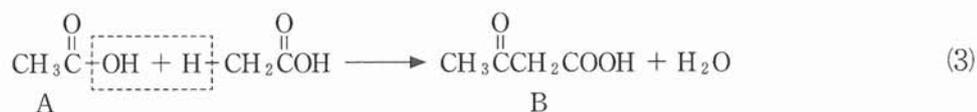


この反応の前後で、グルコース・二酸化炭素・水の各分子中の水素原子と酸素原子の酸化数はそれぞれ+1, -2で変わらないので、1分子のグルコースが酸化反応で完全に水・二酸化炭素に変化するとき、合計で24個の電子が6個の酸素分子に与えられる。したがって、グルコースに含まれる炭素原子の平均の酸化数は i である。これらの電子は、最初から酸素分子に移動するのではなく、酸素と反応する前に種々の酸化性物質(電子受容性物質)に移動する。イオン反応式で酸化反応を表すと、生体内で起こるグルコースの酸化反応の初期の段階では、(2)式のようにグルコース1分子から酢酸2分子と二酸化炭素2分子が生成する。



実際には、グルコースから生成するのは、酢酸と等価なエステルの同族化合物であるが、ここでは炭素原子の酸化数が変わらないので酢酸で代表して示す。また、以下の化学反応式でも、エステル化合物はすべてカルボン酸で表す。

エネルギー源として消費されずに残った酢酸は、脂肪酸に変換され、最終的に脂肪酸は ア とエステル化されて油脂として蓄積される。(3)式～(6)式は、飽和脂肪酸の生合成の1サイクルを上と同様に、エステル構造の反応物や生成物を酢酸やカルボン酸を使って表した、一連の化学反応式・イオン反応式である。酢酸2分子がその脱水縮合反応((3)式)と二段階の還元反応((4)(6)式)、脱水反応((5)式)を連続的に受けて、酪酸(化合物E)1分子に変換される。



生成した酪酸(化合物 E)には、引き続き、酢酸が順次縮合して炭素鎖が延びていき長鎖アルキル基をもつ脂肪酸が生成する。ショ糖はグルコースとフルクトースからなる二糖であり、ショ糖を摂取すると単糖に加水分解され、フルクトースもグルコースと同様に反応し、最終的には酢酸と二酸化炭素・水および還元性化合物に変換され脂肪酸を生成する。したがって、ショ糖から C₁₆ 飽和脂肪酸のパルミチン酸(C₁₅H₃₁COOH)ができるときの総化学反応式は、全体の反応には酸化還元両過程が含まれることに注意すると、(7)式ようになる。



つまり、100 g のショ糖を摂取してすべてがパルミチン酸になるとすると $\boxed{\text{vi}}$ g のパルミチン酸が生産されることになる。

油脂を、 $\boxed{\text{イ}}$ を使ってケン化すると、石けんが生成する。石けんは親水基と疎水基を有する両親媒性物質で水中では会合して $\boxed{\text{ウ}}$ というコロイド状態を形成する。石けんの洗浄作用は、このコロイド内部に疎水性の汚れ物質を取り込むことができることが原因である。生物の細胞膜も同様な両親媒性物質であるリン脂質からできており、石けんには細菌のような微生物の細胞膜を破壊する作用がある。

問 1 空欄 $\boxed{\text{ア}}$ $\boxed{\text{イ}}$ に適する物質名、空欄 $\boxed{\text{ウ}}$ に適する語句、空欄 $\boxed{\text{i}}$ ~ $\boxed{\text{vi}}$ に適する数字を答えよ。ただし、 $\boxed{\text{vi}}$ の解答は有効数字を 2 桁とせよ。

問 2 酪酸(E)と酢酸(A)による、(3)式の反応と同じ脱水縮合反応では、反応は一方のカルボン酸のカルボニル基のとなりの炭素原子ともう一方のカルボン酸のカルボニル基の炭素原子間で起こるが、3-ケトヘキサ酸(CH₃CH₂CH₂COCH₂COOH)以外に、もう一つの構造異性体の生成が考えられる。生成の可能性があるもう一つのカルボン酸の構造式を記せ。立体異性体が存在しても区別する必要はない。

問 3 (5)式の化合物 D は立体異性体の存在が考えられるカルボン酸化合物である。立体異性体を区別し、予想される互いに立体異性体である二つの生成物の構造式を記せ。

問 1 空欄 ・ に適する物質名を答えよ。

問 2 下線部①の反応でトリクロサンから生成することが予想されるダイオキシン化合物 ($C_{12}H_6Cl_2O_2$) の構造式を記せ。

問 3 次の(a)~(e)のうち、下線部②のフェノールの性質として考えられないものを二つ選び記号で答えよ。

(a) フェーリング液を加えて加熱すると赤褐色の沈殿を生成する。

(b) 金属ナトリウムと反応して塩を生成する。

(c) 硫酸触媒で無水酢酸と反応してエステルを生成する。

(d) ジエチルエーテル溶液から希塩酸で抽出できる。

(e) 水溶液に塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えると紫色に変色する。

問 4 下線部③のアゾ色素の生成反応は、トリクロサンのヒドロキシ基のパラ位の炭素原子上で起こる。生成するアゾ色素の構造式を記せ。

Windom