

< 補足説明 >

文中の体積の単位記号 l は、リットルを表す。

〔1〕 アルミニウムに関する次の【I】と【II】の2つの文章を読み、問1～問8に答えよ。

【I】

アルミニウムは、一般に酸および強塩基のいずれとも反応するため、両性金属といわれる。また、アルミニウムイオン Al^{3+} を含む水溶液に少量の水酸化ナトリウム水溶液を加えると白色のゲル状沈殿が生成するが、さらに水酸化ナトリウム水溶液を加えると沈殿は溶解する。

問 1 下線部①について、(a)アルミニウムと塩酸、(b)アルミニウムと水酸化ナトリウム水溶液の反応の化学反応式をそれぞれ書け。

問 2 下線部②の化学反応式を書け。

問 3 下線部③の化学反応式を書け。

問 4 アルミニウムは還元力が強く、この特性を利用して、鉄やクロム、コバルトなどの金属酸化物から金属単体を取り出すことができる。この方法の名称を書け。

【II】

融解槽の中で融解した氷晶石と酸化アルミニウムを、炭素を電極として電気分解することにより、アルミニウムが得られる。この電気分解において、陽極ではAおよびBの2種類のガスが生成した。なお、Aが完全に酸化されるとBになる。

問 5 陽極および陰極で起こる反応を、電子 e^- を用いた化学反応式でそれぞれ表せ。

問 6 通電により、 $1.158 \times 10^6 \text{ C}$ の電気量に相当する電気分解を行った。ファラデー定数は $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ 、アルミニウムの原子量は 27 とする。

- (1) 得られるアルミニウムの質量は何 g か。
- (2) 陽極で生成した A と B のモル比が 1 : 1 であったとき、A が生成する反応により得られたアルミニウムの質量は何 g か。

問 7 問 6 の条件における、A および B が生成する全化学反応式を書き、生成した A および B の標準状態 (0°C , $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$) での体積は何 l か求めよ。ただし、標準状態においては A および B は生成した状態のまま存在するとせよ。

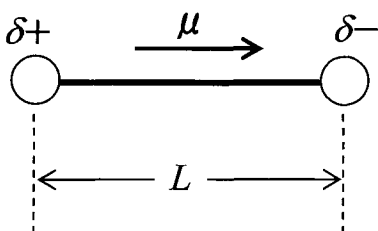
問 8 問 6 で生成した A と B の混合ガスをすべて取り出した。標準状態において、この取り出したガス中の 0.50 mol の A を B に酸化したのち、混合ガス全体を $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ のもとで 796°C まで加熱した。この状態において、 K_p を圧平衡定数とする下記の関係が成り立つものとして、生成する酸素の分圧を有効数字 2 桁で求めよ。

$$K_p = \frac{P_B}{P_A(P_{\text{O}_2})^{0.5}} = 2.0 \times 10^9 \text{ Pa}^{-0.5}$$

ただし、 P_A , P_B , P_{O_2} はそれぞれ A, B, 酸素の分圧とする。

〔2〕 次の文章を読み、問1～問7に答えよ。

H₂やN₂では2個の原子の対電子が原子間で電子対を作ることによって ア 結合が形成される。同じ原子からなる二原子分子の結合には極性がないが、HClのように異なる原子間で化学結合が生成するときには、電子対の一部がどちらかの原子に引き寄せられて極性を生じる。2原子間の結合の極性の程度を表すために、下図に示すように電荷 $\delta+$ と $\delta-$ が距離 L 離れて存在すると考えて、 $\mu = L \cdot \delta \cdot e$ という量を定義し、 $\delta+$ から $\delta-$ に向けた矢印で示すことにする。ここで e は電子の電荷の大きさ(1.61×10^{-19} C)である。実測された μ が $L \cdot e$ と一致する場合は $\delta = 1$ 、また μ が0であれば $\delta = 0$ である。一般には δ が大きくなるにつれて イ 結合の性質が大きくなる。



下の表には、いくつかの分子の化学結合の長さ L と μ の値を示す。これらは二原子分子として存在する希薄な気体の状態で測定されたものである。ここに示すように、 μ の値は物質に依存し化学結合における δ の値が異なる。

化合物	$L(10^{-10}\text{m})$	$\mu(10^{-30}\text{Cm})$	δ
LiF	1.56	21.1	0.85
NaCl	2.36	30.0	0.79
HF	0.917	6.09	δ_1
HCl	1.27	3.70	δ_2
HBr	1.41	2.76	δ_3
HI	1.61	1.50	δ_4

3原子以上からなる分子全体の極性は、個々の化学結合の極性と分子の形から決定される。二酸化炭素では2つの酸素原子と炭素原子が $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ のように一直線上に並ぶので、炭素原子と酸素原子の結合には極性はあるが分子全体とし

ては極性を生じない。このような分子は ウ とよばれる。一方、水分子は酸素原子を頂点とする折れ曲がった構造をとるので、分子全体として極性を有する。

問 1 文章の ア ~ ウ に入る語句を記せ。

問 2 δ の値の大小を決める原子の重要な性質を記せ。

問 3 表に示したハロゲン化水素化合物は、それぞれ異なる δ の値を持つ。この中で、最大の δ と最小の δ を持つ化合物名を、それぞれの δ の値とともに答えよ。 δ は有効数字 2 桁で求めよ。

問 4 水の分子全体としての極性の方向を個々の O—H 結合の極性の方向とともに解答用紙に矢印を用いて示せ。ただし、個々の結合の極性の方向は細い矢印(→)で、分子全体の極性の方向は白抜きの矢印(⇒)で示せ。

問 5 以下の分子またはイオンの中で、全体として極性を持つものを化学式ですべて記せ。

エチレン、アンモニア、アンモニウムイオン、メタノール、クロロメタン

問 6 (1) オルト-ジクロロベンゼンの分子全体としての μ の大きさを M とする。この分子の中の一つの C—Cl 結合の μ の値を求めよ。ただしベンゼンは平面正六角形とし、塩素原子間の反発と C—Cl 結合以外の極性は無視する。答えに平方根が含まれる場合には、それを小数で近似しなくて良い。

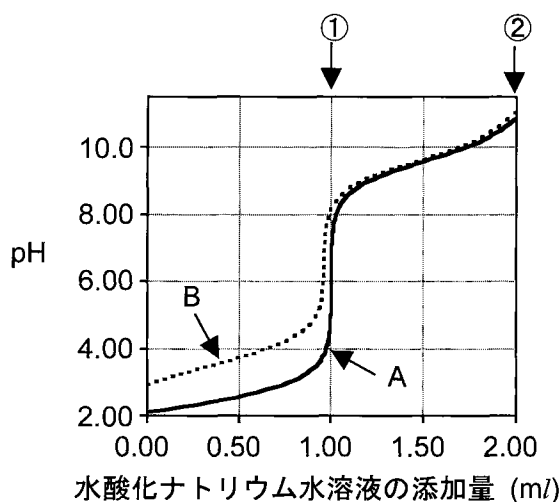
(2) 上で求めた値に基づき、メタ-ジクロロベンゼンの分子全体の μ を M を用いて示せ。

問 7 分子の極性は、分子間力にも大きな影響を与える。表に示したハロゲン化水素化合物のなかで、最も高い沸点を持つ化合物名とその理由を 20 字以内で記せ。

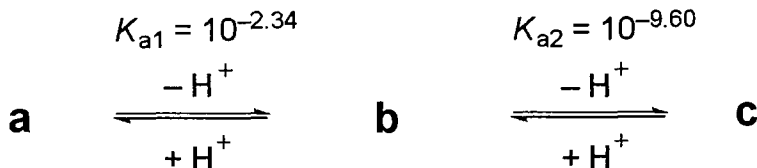
[3] 次の文章を読み、問 1 ～問 4 に答えよ。

天然に存在し、C, H, N, O の 4 元素から構成されるアミノ酸 A (分子量 75) を 151 mg, アミノ酸 B (分子量 133) を 397 mg, それぞれ燃焼分解した。得られた気体のうち窒素酸化物は銅により還元し N_2 ガスに変換した。アミノ酸 A から H_2O が 89 mg, CO_2 が 178 mg, N_2 が 28 mg 生成した。また、アミノ酸 B からは H_2O が 183 mg, CO_2 が 528 mg, N_2 が 41 mg 生成した。A, B 両アミノ酸の水溶液 ($2.00 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$) の pH を測ると、それぞれ 6.00, 2.96 であった。

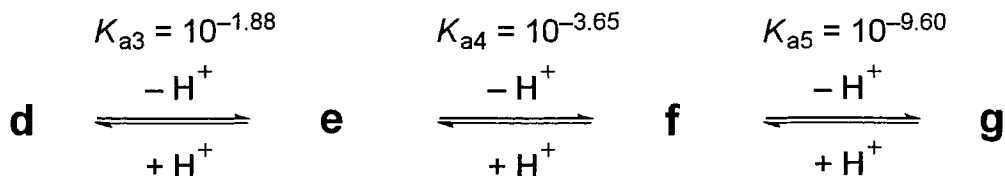
続いて、 $2.00 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ のアミノ酸 A, B 両方の塩酸塩の水溶液 (10.0 ml) に $2.00 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ の水酸化ナトリウム水溶液を加えた場合、各水溶液の pH 変化を表す滴定曲線を下図に示す。①, ②での水酸化ナトリウム水溶液の添加量は、それぞれ 1.00 ml および 2.00 ml である。



アミノ酸 A は、水中では 3 種類のイオン **a**, **b**, **c** として存在する。



アミノ酸Bは、水中では4種類のイオン **d**, **e**, **f**, **g** として存在する。



K_{a1} , K_{a2} , K_{a3} , K_{a4} , K_{a5} は、それぞれの電離平衡における [mol/l] で表した電離定数を示す。

問 1 アミノ酸A, アミノ酸Bの構造式を記せ。また、元素分析の結果を用いて構造式を導く過程も示せ。構造式中に不斉炭素がある場合は*を付けよ。

ただし、光学異性体は区別しなくて良い。

問 2 ①および②において、アミノ酸Aの水溶液では最も多く存在するイオンは、それぞれ **a**, **b**, **c** のうちどれであることを答え、その構造式を記せ。

問 3 ①および②において、アミノ酸Bの水溶液では最も多く存在するイオンは、それぞれ **d**, **e**, **f**, **g** のうちどれであることを答え、その構造式を記せ。

問 4 $2.00 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ のアミノ酸A塩酸塩水溶液 10.0 ml に、 $2.00 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ の水酸化ナトリウム水溶液を $7.40 \times 10^{-1} \text{ ml}$ 添加した場合、pHは2.94であった。この場合、**a**, **b**, **c** のうち2種類のみイオンが存在すると仮定して、それらの濃度の比を求めよ。ただし、電離定数の値は、平衡式に記述された数値を用いよ。また、その比を導いた過程も示せ。必要があれば $\log_{10} 2 = 0.30$ の値を用いよ。

〔 4 〕 次の文章を読み、問 1 ～問 6 に答えよ。

化合物 A, B, C は、いずれも C_8H_{10} の分子式をもつ芳香族炭化水素である。A, B, C に濃硝酸と濃硫酸の混合物を反応させた後、スズと塩酸を加えて加熱すると、いずれも分子量が 121.0 である化合物へ変換できた。このとき、B からの生成物は 1 種類だけであったが、A および C からの生成物は異性体の混合物^①であった。また、A, B, C を過マンガン酸カリウムで酸化すると、A と B からは分子式が同一の化合物 D と E がそれぞれ得られたが、C からは異なる分子式を持つ化合物 F が得られた。さらに、D を加熱すると、分子内で反応して分子式が $C_8H_4O_3$ である化合物 G が得られた。E をエチレングリコールと反応させると、高分子 H を合成することができた^②。

問 1 下線部①の化合物 A からの生成物として、可能な構造式をすべて示せ。

問 2 化合物 F の化合物名を記せ。

問 3 化合物 C から化合物 F への変換において、酸化反応が十分に進行しなかったために、両者の混合物が得られた。この混合物から、化合物 F を効率的に分離するためにはどうしたらよいか。具体的な方法を 50 字以内で記せ。

問 4 化合物 G の構造式を示せ。

問 5 実験室で下線部②の高分子 H の合成を行うとき、フラスコ内に乾燥剤を入れておくと、生成する高分子 H の分子量は増大する。高分子 H が生成する化学反応式を示すとともに、その理由を 50 字以内で記せ。

問 6 化合物 E 83.0 g とエチレングリコール 31.0 g を反応させると、高分子 H が 96.2 g 得られた。高分子 H の重合度は均一であると仮定して、高分子 H の分子量を、計算過程とともに記せ。