

全問をとおして、必要があれば次の原子量を用いよ。H = 1.0, C = 12, N = 14, O = 16

1 以下の問いに答えよ。

(1) 次の物質のうちから、常圧で融点が最も低い単体を選び、その化学式を答えよ。

塩化ナトリウム、黒鉛、鉄、ナフタレン、ヨウ素

(2) 水溶液 A に硝酸銀水溶液を加えると溶液が白く濁った。この結果から、水溶液 A には成分元素として何が含まれていることがわかるか。元素名で答えよ。

(3) 高分子化合物を選び記号で答えよ。

(ア) アミロース (イ) ガラクトース (ウ) スクロース (エ) マルトース (オ) ラクトース

(4) 気体の状態方程式において、物質と圧力が一定の場合の関係を説明する法則名は何か。

(5) 次の塩のうち、正塩をすべて選び記号で答えよ。

(ア) CH_3COONa (イ) CuCl_2 (ウ) $\text{MgCl}(\text{OH})$ (エ) NaHCO_3 (オ) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

2 過マンガン酸イオン MnO_4^- は酸性溶液中で強い酸化剤としてはたらき、マンガン(II)イオン Mn^{2+} になる。一方、シュウ酸 $(\text{COOH})_2$ は酸化剤との反応により二酸化炭素 CO_2 へと分解される。また、過マンガン酸イオンはシュウ酸以外にも多くの化合物と反応し、それらの定量に用いることができる。過マンガン酸カリウムを用いた次の実験について、以下の問いに答えよ。ただし、次の実験で用いる化合物 A と B は、1 g 当たりそれぞれ 0.10 mol と 0.15 mol の過マンガン酸カリウムと反応する。また、温度は一定で、混合により有機溶媒と水の体積に変化はないものとする。数値を問う問題は有効数字 2 桁で答えよ。

実験 1 : 0.10 mol/L のシュウ酸ナトリウム水溶液 15 mL に 3.0 mol/L の硫酸 5.0 mL を加えた。ここに濃度未知の過マンガン酸カリウム水溶液を滴下したところ、2.5 mL を加えたところで全てのシュウ酸が反応した。

実験 2 : 水溶液にベンゼンを加えよく混ぜると、溶質は水相からベンゼン相へと移動し平衡に達する。この時、水相の溶質濃度 c_1 とベンゼン相の溶質濃度 c_2 の比は分配係数 ($K = c_2/c_1$) とよばれ、化合物ごとに一定の値を示す。1.0 g の化合物 A を水 100 mL に溶かしたのち、ベンゼン 100 mL で抽出を行った。抽出後の水溶液 100 mL に対して 0.50 mol/L の過マンガン酸カリウム水溶液で滴定を行ったところ、50 mL を加えた時点で反応が完結した。

実験 3 : 化合物 A と化合物 B を 1.0 g ずつ 100 mL の水に溶解したのち、50 mL のベンゼンで抽出を行った。抽出後の水溶液に対して 0.50 mol/L の過マンガン酸カリウム水溶液で滴定を行ったところ、140 mL を加えた時点で反応が完結した。

(1) 過マンガン酸イオン MnO_4^- が Mn^{2+} へと還元される際の Mn の酸化数の変化を例にならって答えよ(例: $+2 \rightarrow +4$)。

(2) 下線部について、1 分子のシュウ酸が酸化される際に放出される電子数を答えよ。

(3) 硫酸酸性条件における、過マンガン酸カリウムとシュウ酸の反応について、イオンを含む化学反応式を答えよ。

(4) 実験 1 で用いた過マンガン酸カリウム溶液のモル濃度を求めよ。

(5) 実験 1 において、硫酸の代わりに塩酸を使用することはできない。理由を答えよ。

(6) 実験 1 において、全てのシュウ酸が反応したことをどのように確認するか答えよ。

(7) 化合物 A の分配係数 K_A を求めよ。

(8) 実験 3 において、抽出後に水相に存在する化合物 A の質量を答えよ。

(9) 化合物 B の分配係数 K_B を求めよ。

(10) 実験 3 と同様に化合物 A と B をそれぞれ 1.0 g ずつ溶解した 100 mL の水に対して、50 mL のベンゼンによる抽出を 2 回行った。この抽出操作後の水溶液を完全に酸化するために必要となる 0.50 mol/L の過マンガン酸カリウム水溶液の体積を求めよ。

3 鉄は鉄鉱石とコークスおよび石灰石などを溶鉱炉で加熱して製錬される。 Fe_2O_3 を主成分とする鉄鉱石は、^(a)コークスの燃焼によって発生した気体Xによって還元され鉄となる。鉄を転炉に入れて酸素を吹き込み、炭素の含有量を少なくすると鋼が得られる。鉄は湿った空気中では酸化されてさびやすいが、(ア)を12%以上含む鉄の合金であるステンレス鋼はさびにくい。また、鉄は希硫酸や塩酸とは反応するが、濃硝酸とは(イ)をつくるため反応が内部まで進行しない。

硫酸鉄(II)七水和物を水に溶かすと、鉄(II)イオンを含む(ウ)色の水溶液になる。この溶液に(ア)水溶液を加えると、濃青色沈殿(ターンプル青)が生成する。また、塩化鉄(III)を水に溶かすと、^(b)鉄(III)イオンを含む(エ)色の水溶液になる。この溶液に(B)水溶液を加えると血赤色の溶液となる。

鉄は様々な化学反応の触媒としても利用されている。例えば、炭化カルシウムに水を加えることによって発生する(オ)を、赤熱した鉄触媒の存在下で加熱するとベンゼンが得られる。ベンゼンに鉄粉を触媒として塩素を作用させると(カ)が得られる。(カ)は白色の昇華しやすい固体で防虫剤として用いられる。またハーバー・ボッシュ法によるアンモニアの製造では、(C)から生じた鉄を主成分とした触媒が用いられる。

鉄はヒトの必須元素でもある。血液中で酸素の運搬を担うヘモグロビンは1分子あたり(キ)個の鉄原子を含んでいる。肝臓や赤血球に多く含まれるカタラーゼは活性部位の一部として鉄を含み、生体内で(ク)反応を触媒する酵素として働いている。以下の問いに答えよ。

(1) (ア)~(キ)にあてはまる適切な語句または数字を答えよ

(2) (ク)にあてはまるのは次の①~⑤のどれか。番号で答えよ。

- ① 加水分解 ② 合成 ③ 酸化還元 ④ 脱離 ⑤ 転移

(3) (A)~(C)にあてはまる適切な化学式を答えよ。

(4) 転炉中で鉄鉄 $1.2 \times 10^5 \text{ kg}$ に高温で酸素を吹き込んだところ、鉄鉄に含まれる炭素の一部が二酸化炭素に変化し、鉄鉄の質量が3.0%減少した。このとき生じた二酸化炭素の体積は0℃、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ において何Lか。有効数字2桁で答えよ。ただし、炭素のみが反応を起こしており、反応した炭素は全て二酸化炭素となったとする。

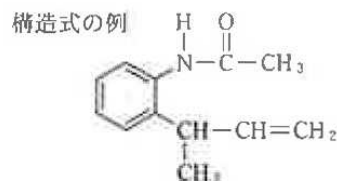
(5) 下線部(a)の気体Xは、実験室ではギ酸に濃硫酸を加えて加熱すると得られる。この実験室での反応を化学反応式で記せ。

(6) 下線部(a)の気体Xは毒性が強い。その理由を説明せよ。

(7) 下線部(b)の水溶液に酸性条件下で硫化水素を通じると、どのような変化が観察されるか説明せよ。

4 合成高分子化合物であるポリエチレンテレフタレート(PET)は、芳香族化合物Aと化合物Bとの縮合重合によって合成される。化合物Aは、分子量106の芳香族炭化水素Cから触媒を用いた酸化で作られる。また、化合物Bは無色で粘性の高い不揮発性の液体であり、工業的には C_2H_4 を原料として作られる。

化合物Cの構造異性体である^(a)化合物Dを、塩基性の過マンガン酸カリウム水溶液を用いて酸化すると安息香酸カリウムが得られる。また、化合物CやDの構造異性体である化合物Eを、触媒を用いて酸化すると芳香族化合物Fが生成する。化合物Fを加熱すると分子内で脱水が起こり、酸無水物Gが生成する。^(b)この酸無水物Gは、酸化バナジウム(V)を触媒に用いてナフタレンを酸化しても得られる。一方、^(c)化合物Fにメタノールと少量の濃硫酸を加えて加熱すると、化合物Hができる。以下の問いに答えよ。ただし、構造式は例にならって記すこと。



(1) 化合物AとE、Hは何か。それぞれの構造式を答えよ。

(2) 化合物BとC、Dは何か。それぞれの名称を答えよ。

(3) 下線部(a)について、化合物Dと同様の反応で安息香酸カリウムを与える。

分子量が110以下の芳香族化合物の名称をひとつ答えよ。

(4) 下線部(b)の反応について、構造式を用いた化学反応式で表せ。

(5) 下線部(c)の反応で、化合物Hに新たに生じる結合の名称を答えよ。

(6) 100 gのPETを完全に燃焼するとき、発生する二酸化炭素の質量は何gか。有効数字2桁で答えよ。