

【I】次の記述を読み、問1～6の答を解答冊子の解答欄に記せ。ただし、原子量は $H=1.0$ 、 $C=12.0$ 、 $N=14.0$ 、 $O=16.0$ 、 $P=31.0$ とする。また、気体には気体の状態方程式が適用でき、絶対零度 0 K は -273°C 、気体定数 R は $8.30 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 、1 気圧は $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ とする。(33 点)

窒素やリンはともに周期表〔ア〕族の非金属元素であり、それらの原子は〔イ〕個の価電子をもつ。

窒素は、生物のタンパク質の重要な構成元素である。通常、窒素の単体は二原子分子からなる無色無臭の気体で、空気中に体積比で約 78% 存在している。高純度の窒素 N_2 は工業的には通常、〔ウ〕の分留で得られる。窒素 N_2 は常温では化学反応をおこしにくい、高温・高圧下では様々な化合物をつくる。アンモニアは工業的には窒素 N_2 と水素 H_2 を混合し、 $400\sim 600^\circ\text{C}$ 、高圧下、鉄を主成分とする触媒を用いる〔エ〕法によって合成される。(a) 実験室では、アンモニアは塩化アンモニウムと水酸化カルシウムの混合物を加熱して発生させる。また、アンモニアは硝酸製造の原料となる。(b) 硝酸の工業的製法としては白金を触媒とするアンモニアの酸化反応から始まる〔オ〕法が一般的である。硝酸は、化学肥料、火薬、染料、医薬品の原料として広く利用されている。

リンは動物の骨や歯に多く含まれ、生物の物質代謝に重要な役割を担う。天然に存在するリン酸塩を還元すると黄リンが得られる。(c) 黄リンは通常水中で保存される。黄リンは空気を遮断して 250°C 付近で数時間加熱すると網目状高分子の赤リンに変わる。このように、同じ元素からなるが性質の異なる単体を、互いに〔カ〕という。赤リンは医薬品や農薬の原料に用いられる。(d) リンの単体は空気中で燃焼させると、白色粉末の十酸化四リンとなる。(e) 十酸化四リンを水に溶かして加熱すると、リン酸の水溶液が得られる。リン酸は通常水溶液中では中程度の強さの〔キ〕価のオキソ酸としてはたらく。

問1 [ア] ~ [キ]に入る最も適切な語句または数字を記せ。

問2 下線部(a)に関連して、次の問に答えよ。

(i) 下線部(a)でおこる化学反応の反応式を記せ。

(ii) アンモニアは塩化水素と反応させると検出できる。このとき、どのような視覚的変化がおこるか。簡潔に記せ。

問3 下線部(b)の硝酸の工業的製法では、硝酸は次のような工程で製造される。

工程①：800~900℃に加熱した白金触媒を用いてアンモニアを空気中の酸素 O_2 と反応させると、化合物Aと水が生成する。

工程②：Aを酸素 O_2 と反応させ、さらに酸化して化合物Bにする。

工程③：Bを温水と反応させると、硝酸とAが生成する。

ただし、工程③で生成したAは回収され工程②に戻して再利用し、最終的にはすべて硝酸に変える。

(i) 工程③でおこる化学反応の反応式を、化学式を用いて記せ。

(ii) 工程③でおこる化学反応において、還元剤としてはたらく物質の名称を記せ。また、還元剤中で酸化数の変化した原子の原子番号、およびその原子の酸化数がどのように変化したか記せ。

(iii) この工業的製法で、質量パーセント濃度が63.0%の硝酸(密度 1.40 g/cm^3)を60.0 mL製造するためには標準状態で最低何Lのアンモニアが必要か。答は四捨五入して整数値で記せ。

問4 下線部(c)で黄リンが水中で保存される理由を簡潔に記せ。

問5 下線部(d)について、赤リンが燃焼したときにおこる化学反応の反応式を記せ。

問6 下線部(e)でおこる化学反応の反応式を記せ。

【 I 】 (33 点)

解答欄

| | | | |
|-----|--------------|-------------|-----------------|
| 問 1 | [ア] | [イ] | [ウ] |
| | [エ] | [オ] | [カ] |
| | [キ] | / | |
| 問 2 | (i) → | | |
| | (ii) | | |
| 問 3 | (i) → | | |
| | (ii) 物質の名称 | (ii) 原子番号 | (ii) 酸化数 → |
| | (iii) | L | / |
| 問 4 | | | |
| 問 5 | → | | |
| 問 6 | → | | |

| | | | |
|-----------|--|--|--|
| (記入しないこと) | | | |
| | | | |

| |
|-----------|
| (記入しないこと) |
|-----------|

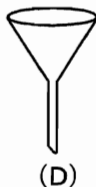
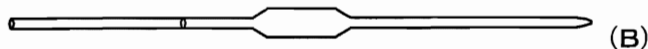
【Ⅱ】 次の記述を読み、問1～6の答を解答冊子の解答欄に記せ。ただし、原子量は $H=1.0$ 、 $C=12.0$ 、 $O=16.0$ 、 $Na=23.0$ とする。 (33点)

炭酸ナトリウムは2価の酸の塩であるが、弱酸と強塩基からなる塩であるため中和滴定で物質量を決定することができる。塩酸による炭酸ナトリウムの中和滴定は二段階の反応で進行する。つまり、(a) 第一段階の反応では塩酸が炭酸ナトリウムと反応して化合物⑧と化合物⑨が生成し、(b) さらに塩酸を加えていくと第二段階の反応がおこり、塩酸は⑧と反応して⑨と水、および二酸化炭素が生成する。このような滴定を二段階滴定という。

W gの炭酸ナトリウム一水和物を純水で溶かし、その溶液すべてをメスフラスコ⑦に移し、さらに純水を加え全量を100 mLにして試料②を作製した。試料②のうち10.0 mLをホールピペット④で正確にはかり、コニカルビーカー⑤に入れ、純水30.0 mLを加えた。最初に指示薬としてフェノールフタレイン溶液1滴を加え、器具⑩に充てんした0.100 mol/Lの塩酸で滴定した。(c) フェノールフタレインの変色が終了した点(第1中和点)までに加えた0.100 mol/Lの塩酸の量は V_1 mLであった。続いて指示薬としてメチルオレンジ溶液1滴を加え、引き続き0.100 mol/Lの塩酸で滴定した。(d) 第1中和点からメチルオレンジの変色が終了した点(第2中和点)までに加えた0.100 mol/Lの塩酸の量は V_2 mLであった。この実験で加えた0.100 mol/Lの塩酸の総量(V_1+V_2)は24.0 mLであった。ただし、本滴定では大気中に存在する二酸化炭素の影響は無視できるものとする。

問1 この実験で用いる器具について、次の問に答えよ。

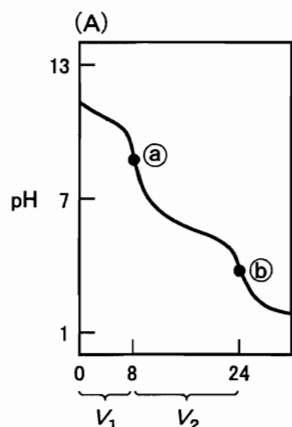
- (i) ⑦、④および⑩として最も適当な実験器具を次の(A)～(F)より1つ選び、それぞれ記号を記せ。また、⑩の名称を記せ。



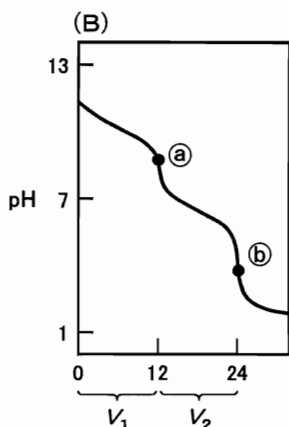
- (ii) 滴定ではぬれた器具を乾燥せず使うことも多い。この場合、純水でぬれたまま使用する器具と、用いる溶液で内側を洗浄(共洗い)する器具がある。㉗, ㉘, ㉙および㉚はそれぞれどちらにあてはまるか。㉗~㉚の記号を記せ。

問2 下線部(a)および(b)について、それぞれの化学反応の反応式を、化学式を用いて記せ。

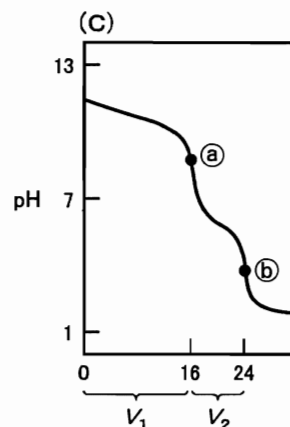
問3 試料㉚の滴定におけるpH変化を示すグラフとして最も適当なものを、次の(A)~(F)より1つ選び、記号を記せ。ただし、㉗点は第1中和点を、㉘点は第2中和点を表す。



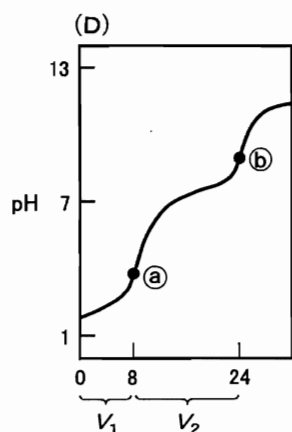
0.100 mol/L 塩酸の滴下量 (mL)



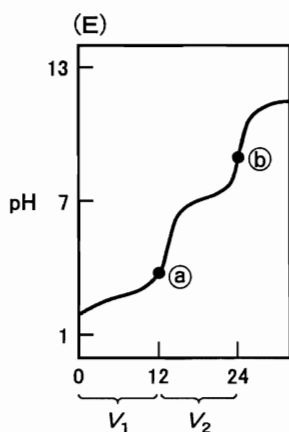
0.100 mol/L 塩酸の滴下量 (mL)



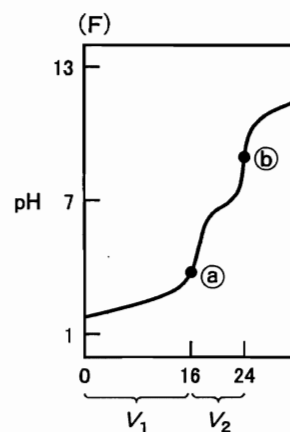
0.100 mol/L 塩酸の滴下量 (mL)



0.100 mol/L 塩酸の滴下量 (mL)



0.100 mol/L 塩酸の滴下量 (mL)



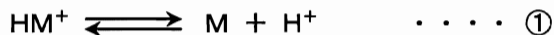
0.100 mol/L 塩酸の滴下量 (mL)

問4 下線部(c)および(d)に関連して、第1中和点および第2中和点付近で起こる溶液の色の変化を、それぞれ「赤色→青色」のように記せ。

問5 使用した炭酸ナトリウム一水和物の質量 W は何 g か。答は四捨五入して小数第2位まで記せ。

次のページに続く

問6 下線部(d)に関連して、メチルオレンジをMとし、MとH⁺が結合した物質をHM⁺と表すとき、水溶液中ではイオン式①に示した電離平衡が成り立つ。



式①より、メチルオレンジはpHによってHM⁺とMの存在比が変わることがわかる。HM⁺とMは色が異なるので、pHの変化にともない水溶液が変色する。水溶液中のHM⁺とMのモル濃度をそれぞれ[HM⁺]、[M]とし、水溶液の水素イオン濃度を[H⁺]と表すものとする。






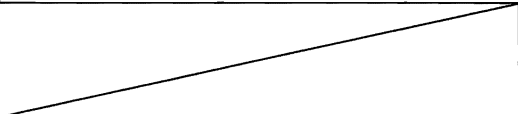
- (i) 水溶液中でのHM⁺の電離定数*K*を、[HM⁺]、[M]および[H⁺]を用いた式で記せ。
- (ii) 水素イオン指数と同様の方式で*K*の大きさを表したものとして電離指数*pK*が用いられることがある。*pK* = -log₁₀*K*としたとき、*pK*とpHとの関係は式②で表される。[あ]に入る[HM⁺]および[M]を含む式を記せ。

$$pK = pH - [\text{あ}] \quad \dots \textcircled{2}$$

- (iii) $\frac{[\text{M}]}{[\text{HM}^+]}$ の値が0.50~5.0の範囲内で変化するとき目視できる変色がおこり、この範囲がメチルオレンジの変色域に一致するとしたとき、メチルオレンジの変色域をpHで記せ。ただし、*K* = 3.0 × 10⁻⁴ mol/L, log₁₀2 = 0.30, log₁₀3 = 0.48 とする。答は四捨五入して小数第1位まで記せ。

【Ⅱ】(33点)

解答欄

| | | | | |
|----|---|---|----------------|----------|
| 問1 | (i) ㉗ | (i) ㉘ | (i) ㉙ | (i) ㉚の名称 |
| | (ii) 純水でぬれたまま使用 | | (ii) 共洗いしてから使用 | |
| 問2 | (a)  | | | |
| | (b)  | | | |
| 問3 |  | | | |
| 問4 | 第1中和点  | 第2中和点  | | |
| 問5 | g  | | | |
| 問6 | (i) $K=$ | (ii) | | |
| | (iii) pH_____ から pH_____ | | | |

(記入しないこと)

| | | | |
|--|--|--|--|
| | | | |
|--|--|--|--|

(記入しないこと)

| |
|--|
| |
|--|

【Ⅲ】 次の記述を読み、問1～9の答を解答冊子の解答欄に記せ。ただし、原子量は $H=1.0$ 、 $C=12.0$ 、 $O=16.0$ とする。有機化合物の構造式は解答冊子の解答欄の上に示す例にならって記せ。(34点)

エタノールとジメチルエーテルはいずれも分子式が C_2H_6O で表される〔ア〕異性体であるが、様々な性質の違いを有する。例えば、エタノールに比べてジメチルエーテルは沸点が〔イ〕低い。液体のジメチルエーテルに Na を加えても化学反応しないが、液体のエタノールと Na が化学反応すると気体である〔ウ〕が発生する。また、ジメチルエーテルは酸化されにくい化合物であるのに対し、エタノールを酸化剤を用いて酸化すると、第一級アルコール部分($-CH_2OH$)は〔エ〕とよばれる還元力のある官能基となった後、さらに酸化されて〔オ〕となる。一方、2-プロパノールのような第二級アルコールを酸化剤を用いて酸化すると、第二級アルコールの部分はケトン基とよばれる官能基となる。

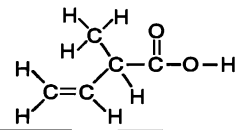
分子式が $C_4H_{10}O$ で表され、環状構造をもたない化合物は立体異性体も含めて、全部で①②③④⑤⑥⑦⑧の8種類存在する。そのうち、①②はそれぞれ3つ、③④⑤⑥⑦⑧はそれぞれ2つ、⑧は1つの $-CH_3$ をもつ化合物である。①②③④⑤⑥⑦⑧の構造を調べるために以下の実験を行った。

- Na を加えると①③⑤⑦⑧からは気体が発生し、②④⑥から気体は発生しなかった。
- ⑧を酸化剤で酸化して得られた有機化合物⑨を炭酸水素ナトリウム水溶液に加えると (a) 化学反応がおこり気体が発生した。
- ①は酸化剤を用いても酸化されにくい化合物であった。
- (b) エタノールと濃硫酸の混合物を $130^{\circ}C$ で加熱することによって④が得られた。
- ③と⑧をそれぞれ酸化すると同じ有機化合物が得られた。

- 問1 [ア]～[ウ]には最も適当な語句を，[エ]および[オ]には最も適当な官能基名を記せ。
- 問2 下線部(a)の気体の分子式を記せ。
- 問3 下線部(b)について，このときおこる化学反応の反応式を記せ。ただし，有機化合物については構造式で記せ。
- 問4 ㉔を酸化して得られる有機化合物の構造式を記せ。
- 問5 ㉕の構造式を記せ。
- 問6 ㉖と㉗の混合物に少量の濃硫酸を加えて加熱するとC，HおよびOからなるエステルが得られた。生成したエステルの構造式を記せ。
- 問7 ㉘と濃硫酸を反応させると，分子内から1分子の水がとれてアルケンが得られた。このとき，生成しうるアルケンは立体異性体を含めて何種類あるか。その数を記せ。
- 問8 メタノール 64 g と 1-プロパノール 90 g の混合物に濃硫酸を加えて加熱することにより，㉙を合成することを試みた。この反応で㉙と水のみが生成すると考えるとき，㉙は最大何 g 得られると考えられるか。答は四捨五入して整数値で記せ。
- 問9 問8の反応を実際に行ったところ，メタノールと 1-プロパノールはすべて化学反応により消失してC，HおよびOからなる複数の化合物と水が生成したが，㉙は問8で計算した量の約 10%しか生成しなかった。㉙が少量しか生成しなかったのはどのような化学反応がおこったためと考えられるか。簡潔に記せ。

【Ⅲ】 (34点)

例：



解答欄

| | | | |
|----|----------|-----|-------|
| 問1 | [ア] | [イ] | [ウ] |
| | [エ] 基 | | [オ] 基 |
| 問2 | 濃硫酸 → | | |
| 問3 | 濃硫酸 → | | |
| 問4 | 問5 | | |
| 問6 | | | |
| 問7 | 種類 | 問8 | g |
| 問9 | | | |

(記入しないこと)

| | | |
|--|--|--|
| | | |
|--|--|--|

(記入しないこと)

| |
|--|
| |
|--|