

化 学

[問1] 次の文章を読み、設問(1)～(5)に答えよ。ただし、原子量は $H = 1.00$, $O = 16.0$, $Al = 27.0$, $S = 32.1$, $K = 39.1$ とし、標準状態 (0°C , $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$) における気体 1 mol 当たりの体積は 22.4 L とする。

アルミニウムは周期表の ア 族に属する元素であり、地殻中には酸素、イ に次いで多く存在する。

アルミニウムの単体は、鉱石である ウ から得られた純粋な^(a)酸化アルミニウム Al_2O_3 を氷晶石 Na_3AlF_6 とともに^(b)炭素電極を用いて融解塩電解することによって得られる。

アルミニウムの単体は面心立方格子の金属結晶であり、結晶を構成する原子はそれぞれ エ 個の原子と互いに接するように配列している。これらの原子の全価電子が自由電子として互いの原子を結びつけていると考え、アルミニウムの結晶では単位格子ごとに平均して オ 個の自由電子が存在することになる。

アルミニウムを含む身近な物質に、染色や食品添加物などに使われているミョウバンがある。ミョウバンの組成式は $AlK(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ と表されるが、^(c)加熱すると水を失い約 300°C で無水物 $AlK(SO_4)_2$ になる。ミョウバンの無水物の水に対する溶解度は、下の表に示すように温度によって大きく変化する。ミョウバンの無水物を溶解させた水溶液を冷却すると、^(d)ミョウバン $AlK(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ の結晶が析出する。

表 ミョウバンの無水物 $AlK(SO_4)_2$ の水に対する溶解度

温度 [$^\circ\text{C}$]	溶解度 [g/水 100 g]
20	6.0
80	70

設 問

(1) 文中の ア ~ オ に入る適切な数値または語句を書け。

(2) 下線部 (a) について、酸化アルミニウム中のアルミニウムの半径を r_{Al} 、酸素の半径を r_O とするとき、これらの関係として最も適当なものを次の中から一つ選び、記号で答えよ。また、その理由を説明せよ。

- a. $r_{Al} > r_O$ b. $r_{Al} = r_O$ c. $r_{Al} < r_O$

(3) ある条件で下線部 (b) の操作を行ったところ、陰極ではアルミニウムの単体が生成し、陽極からは一酸化炭素と二酸化炭素を 1:3 の体積比で含む混合気体が生成した。この混合気体の体積は、標準状態に換算すると 268.8 L であった。このときアルミニウムは何 g 生成したか。有効数字 2 桁で求めよ。計算の過程も記すこと。

(4) 下線部 (c) について、100 g のミョウバン $AlK(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ を $0^\circ C$ から $300^\circ C$ まで加熱すると、右図のように温度の上昇とともに質量は減少した。 $20^\circ C$ における n の値として最も適当なものを次の中から選び、記号で答えよ。計算の過程も記すこと。

- a. 4 b. 6 c. 8
d. 10 e. 12

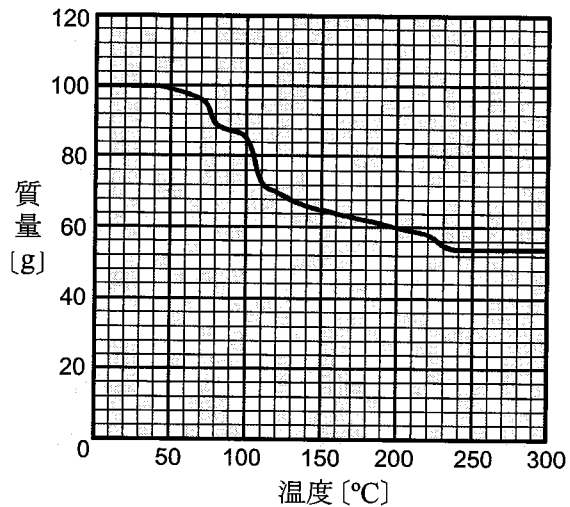
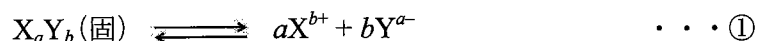


図 温度によるミョウバンの質量の変化

(5) 下線部 (d) について、 $80^\circ C$ のミョウバンの無水物 $AlK(SO_4)_2$ の飽和水溶液を 100 g つくり、これを $20^\circ C$ に冷却すると、ミョウバン $AlK(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ は何 g 析出するか。有効数字 2 桁で求めよ。計算の過程も記すこと。ただし、操作中に水溶液から蒸発する水は無視できるものとする。

[問2] 次の文章を読み、設問 (1) ~ (3) に答えよ。ただし、 $\sqrt{10} = 3.16$ 、原子量は $\text{Na} = 23.0$ 、 $\text{Cl} = 35.5$ とし、塩化銀の K_{sp} は $1.80 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$ 、クロム酸銀の K_{sp} は $3.60 \times 10^{-12} (\text{mol/L})^3$ とする。

難溶性の塩 X_aY_b であっても、微量の X_aY_b は水に溶けて飽和水溶液となる。このとき、水に溶けた X_aY_b は完全に電離していると考え、式①の溶解平衡が成立する。



式①の平衡定数を K とすると、式②が得られる。

$$K = \frac{\boxed{\text{ア}}}{[\text{X}_a\text{Y}_b(\text{固})]} \quad \dots \textcircled{2}$$

ここで、飽和水溶液では固体の濃度 $[\text{X}_a\text{Y}_b(\text{固})]$ は一定とみなすことができるので、 $[\text{X}_a\text{Y}_b(\text{固})]$ を K にまとめると式③が得られる。

$$\boxed{\text{ア}} = K \cdot [\text{X}_a\text{Y}_b(\text{固})] = K_{\text{sp}} \quad \dots \textcircled{3}$$

この K_{sp} は塩 X_aY_b の $\boxed{\text{イ}}$ といい、温度のみに依存する物質固有の値となる。一般に、 K_{sp} の小さな塩ほど溶液中に存在できるイオン濃度が小さく、式①の溶解平衡は大きく左に片寄っており、沈殿しやすいことを示している。

この原理を利用して、しょう油中に含まれる塩化ナトリウムの濃度を測定するため、次のような実験を行った。なお、溶液の混合による体積の変化、並びにクロム酸銀の沈殿に要した Ag^+ の量は無視してよい。また、溶液の温度は一定に保たれており、しょう油に含まれる他の成分はこの反応に影響しないものとする。

(実験)

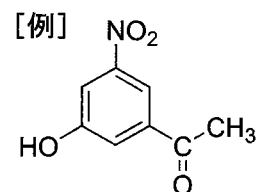
市販されているしょう油 10.0 g を $\boxed{\text{ウ}}$ に入れ、蒸留水で希釈して全量を 1.00 L に合わせた。この水溶液 10.0 mL を $\boxed{\text{エ}}$ を用いて三角フラスコに移し、 $1.00 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ のクロム酸カリウム水溶液 1.00 mL を加えた。これに、 $\boxed{\text{オ}}$ を用いて $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ の硝酸銀水溶液を少量ずつ滴下して攪拌したところ、塩化銀の $\boxed{\text{カ}}$ 色沈殿が析出した。さらに滴下を続けたところ、 $\boxed{\text{オ}}$ の目盛りが 37.0 mL になったところでクロム酸銀の赤褐色沈殿が生成したため滴定を終了した。

滴下する前の の目盛りは 8.00 mL であった。滴定終了時、溶液中に存在する Ag^+ の濃度は mol/L, Cl^- の濃度は mol/L である。最初に三角フラスコに含まれていた塩化ナトリウムの濃度は mol/L であるから、クロム酸銀が沈殿し始めたとき、塩化銀はほぼ完全に沈殿し終わっているとみなすことができる。したがって、実験に用いたしょう油中には %の塩化ナトリウムが含まれていることが分かった。

設 問

- (1) ~ に入る適切な語句や文字式を書け。
- (2) ~ に入る適切な数値を有効数字 2 桁で求めよ。計算の過程も記すこと。
- (3) この実験を酸性あるいは塩基性条件下で行った場合、正確な値を得ることが難しくなる。その原因となる反応を、化学反応式でそれぞれ記せ。

[問 3] 次の文章を読み、設問 (1) ~ (6) に答えよ。ただし、原子量は $H=1.00$, $C=12.0$, $N=14.0$, $O=16.0$, 気体定数は $R=8.31 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ とする。なお、構造式は [例] にならって書け。



化学反応に伴って光が放出される現象を化学発光という。化学発光の例としてルミノール反応がある。ルミノールは、炭素、水素、酸素、窒素のみからなる有機化合物である。ルミノール、水酸化ナトリウム、^(a)硫酸銅(II)を含む水溶液を、過酸化水素水と暗所で混合すると、ア色の発光が観察される。これは、ルミノールが化学反応によって高エネルギー状態の分子となり、それが低エネルギー状態になるときにエネルギーを光として放出するからである。以下に示す手順で、ルミノールの合成に関する実験 1~実験 5 を行った。

(実験 1) 分子式 $C_8H_6O_4$ の化合物 A を試験管に入れてガスバーナーで加熱すると、化合物 B が得られた。B はナフタレンを酸化バナジウム(V)を用いて酸化しても得ることができた。

(実験 2) A を濃硝酸と濃硫酸の混合液と反応させると、ベンゼン環上の水素原子が一つ置換された 2 種類の化合物の混合物が得られた。この混合物を分離精製すると、A の官能基と隣接する位置に新たな官能基が導入された化合物 C が得られた。

(実験 3) C にヒドラジン(H_2N-NH_2)を加えて加熱すると、1 分子の C と 1 分子のヒドラジンが脱水縮合し、アミド結合をもつ化合物 D が 1 分子得られた。

(実験 4) 適当な還元剤と D を反応させると、実験 2 で導入された官能基のみが還元され、ルミノールが生成した。

(実験 5) 得られたルミノール 3.54 mg を完全に燃焼させたところ、7.04 mg の二酸化炭素、1.26 mg の水、および窒素酸化物が生成した。生じた窒素酸化物を完全に還元したところ、 $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$, 27.0°C で $74.8 \times 10^{-2} \text{ mL}$ の窒素ガスが生成した。

設 問

(1) ア に入る色として、最も適当なものを次の a~e から一つ選び、記号で答えよ。

- a. 青 b. 緑 c. 黄 d. 赤 e. 桃

(2) ルミノールの発光実験において、下線部 (a) の硫酸銅(II)と同じ働きをする物質を、次の a~e から一つ選び、記号で答えよ。

- a. 硫酸ナトリウム b. ヘモグロビン c. フラーレン
d. グリコーゲン e. アデノシン三リン酸

(3) A, B の構造式を書け。

(4) C と同一の官能基をもつ異性体のうち、C と官能基の結合する位置のみが異なるものは複数存在する。それらの構造式を、C も含めてすべて書け。

(5) ルミノールの分子式を書け。計算の過程も記すこと。

(6) ルミノールの構造式を書け。