

化学 (問題用紙 1)

必要があれば、次の値を使用せよ。原子量 H=1.0, C=12.0, O=16.0, 気体定数 $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})$, $0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$ 。

I 次の問(1), 問(2)に答えよ。

問(1) 以下の、固体または気体を生じる実験(a)~(f)を行ったときの化学反応式を書け。さらに、固体が生じる場合にはその固体の色を、気体が生じる場合には、その気体を集めて水に通じた時の液性(酸性, 中性, アルカリ性)を答えよ。

- 希硫酸に亜硫酸ナトリウムを加えた。
- ヨウ素ヨウ化カリウム溶液に、硫化水素を吹き込んだ。
- 水酸化ナトリウム水溶液に、少量のアルミニウム片を加えた。
- 塩化鉄(III)水溶液に、水酸化バリウムを加えた。
- 亜硝酸アンモニウム水溶液を加熱した。
- 硫酸鉄(II)水溶液に、塩化バリウムを加えた。

問(2) 1価の弱酸 HA の水溶液の濃度を決定するために、次の中和滴定の実験を行った。以下の設問(a)~(f)に答えよ。

HA の水溶液 15.0 mL を正確に取り、これをコニカルビーカーに移して pH を測定しながら、およそ 0.1 mol/L の 水酸化ナトリウム水溶液 で滴定したところ、図 1 のような滴定曲線が得られた。10.2 mL を滴下したところで、pH の値が大きく変化するのを観測された。次に、 0.100 mol/L の シュウ酸標準溶液 100 mL を調製し、このシュウ酸標準溶液から 15.0 mL をコニカルビーカーにとり、pH を測定しながらこの水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ、27.3 mL を滴下した所で pH の急激な上昇が観測された。

- 下線部 A, B, C の各操作で用いるガラス器具の名称を答えよ。
- (a) のガラス器具の中で、使用前にガラス器具内部が蒸留水でぬれていた場合に、そのまま使用してもよいものはどれか。当てはまるものをすべてガラス器具名で答えよ。
- 0.100 mol/L のシュウ酸標準溶液 100 mL を調製するには、シュウ酸の結晶 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は何 g 必要か。
- この水酸化ナトリウム水溶液の濃度を有効数字 3 桁で求めよ。
- HA の水溶液のモル濃度を有効数字 3 桁で求めよ。
- この図から、弱酸 HA の電離定数 K_a の負の常用対数 $\text{p}K_a$ を求める方法を説明し、その値を小数第 1 位まで求めよ。ただし、 K_a , $\text{p}K_a$ および pH はそれぞれ以下の式で与えられる。

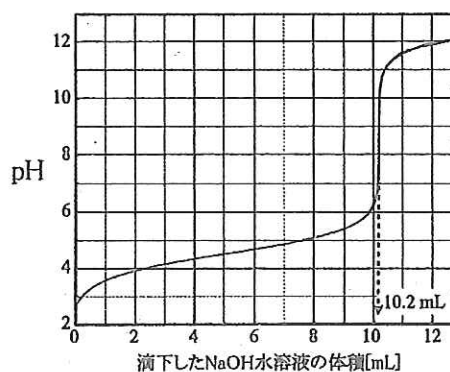


図 1

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}, \quad \text{p}K_a = -\log_{10} K_a, \quad \text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+]$$

化 学 (問題用紙 2)

II 次の問(1), 問(2)に答えよ。

問(1) C, H, O からなる沸点 56°C の化合物 X について, 次の実験(1)~(8)を行った。以下の設問(a)~(d)に答えよ。

- (1) アルミ箔, 輪ゴム, フラスコの質量を測ると 258.30 g であった。
 - (2) フラスコに 5 mL の化合物 X を入れた。
 - (3) 図 2 のように, フラスコの口にアルミ箔と輪ゴムを用いてふたをし, 釘で小さな穴を開けて, 沸騰水中にできるだけ深く浸した。
 - (4) 化合物 X が全部気化したことを確かめた後, しばらくして温度を読むと 100°C であった。
 - (5) フラスコをとり出して放冷した後, 外側の水をふきとり, ふたをつけたまま質量を測ると 260.40 g であった。
 - (6) フラスコの内容積は 1.11 L であり, その日の気圧は $1.01 \times 10^5\text{ Pa}$ であった。
 - (7) 元素分析を行ったところ, 化合物 X に占める炭素と水素の重量百分率は C 62.1% , H 10.3% であった。
 - (8) ヨウ素溶液に, 化合物 X と水酸化ナトリウム水溶液を少量加えて温めたところ, 黄色沈殿が生じた。
- (a) 理想気体の状態方程式を用いた計算式を示し, 化合物 X の分子量を有効数字 3 桁まで求めよ。
- (b) 実験(7)の結果から, 化合物 X の組成式を求めよ。
- (c) 実験(8)で生成する黄色沈殿の化学式と名称を答えよ。
- (d) 化合物 X の示性式と名称を答えよ。

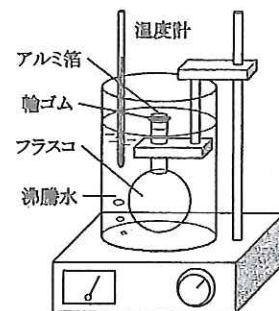
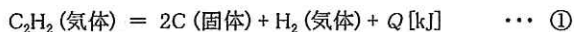


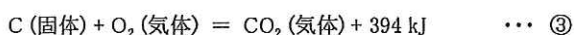
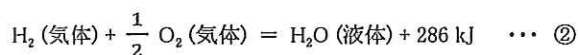
図 2

問(2) 次の文章を読み, 以下の設問(a)~(d)に答えよ。熱化学方程式は, 25°C , $1.01 \times 10^5\text{ Pa}$ の条件下で記述せよ。

アセチレンは圧縮するだけで激しく爆発する。これは次の反応①による分解熱がきわめて大きな発熱であることによる。



一方, 酸素の存在下で水素が完全燃焼すると次の反応②が, また, 炭素が完全燃焼すると反応③が起こる。



- (a) アセチレンの燃焼熱は 1301 kJ/mol である。アセチレンが完全燃焼する反応の熱化学方程式を書け。
- (b) 反応①による分解熱 $Q [\text{kJ/mol}]$ はいくらか。
- (c) 温度 300 K , 圧力 $1.01 \times 10^5\text{ Pa}$ において 1 L を占めるアセチレンを圧縮したところ反応①が起こり, 発生した水素が $1.01 \times 10^5\text{ Pa}$ のもとで膨張した。その結果, 2400 K で平衡に達したとすると, 反応後の気体の体積は何 L になるか。理想気体として計算せよ。ただし, 生成した炭素は昇華せず, その体積を無視できるものとして考えよ。
- (d) 圧力 $1.01 \times 10^5\text{ Pa}$ のもとで, 過不足なく反応する量で混合された 300 K のアセチレンと酸素の混合気体が, 完全燃焼後に 3600 K に達した場合, 気体の体積はもとの混合気体の何倍に膨張すると考えられるか。燃焼によって発生する生成物同士の反応はないものとして計算せよ。

化学 (問題用紙 3)

Ⅲ 次の問(1), 問(2)に答えよ。

問(1) 次の文章を読み, 設問(a), (b)に答えよ。

医薬品の多くは自然界に存在する有機化合物を手本としている。生薬などは薬効成分を含む植物や動物の一部をそのまま用いている。このような薬効成分だけを取り出し, その構造を明らかにすることで様々な医薬品が作り出されてきた。自然界に存在する有機化合物は混合物の状態なので, その構造を明らかにするためには混合物から分離し, 精製しなければならない。

水中に溶けている有機化合物は, 水と混じり合わない有機溶媒を用いて分離する。この操作を **A** といい, 使用する器具(図3)を **B** という。有機溶媒には, ジエチルエーテルやクロロホルムがよく用いられる。有機溶媒としてこれら2つのうち, **C** を用いると下層に有機層が, **D** を用いると上層に有機層が分かれてくる。水層と有機層を分離し, 溶媒を蒸発させることで粗成分が得られる。分離した粗成分はまだ混合物であるので, さらに精製しなければならない。

精製法は, 粗成分の形状によって異なる。一般に粗成分が液体の混合物の場合は, 沸点の差を利用して蒸留によって分離する。この方法を **E** と言う。粗成分が固体の場合は, 溶解度の違いを利用して純粋な固体を取り出す。この方法を **F** と言う。固体に昇華性がある場合は, 昇華によって精製される。

成分元素の検出には化学変化を利用する。たいていの有機化合物は水素と炭素を含んでいるから, これらを燃焼させると水と二酸化炭素が生じる。二酸化炭素は石灰水を白濁させることで確認できる。水の存在は硫酸銅(II)無水物が **G** 色に変色することで確認できる。硫黄は, 単体のナトリウムの小片を加えて加熱することによって, 硫黄を Na_2S に変換して水に溶かし, 酢酸鉛(II)の水溶液を加えたときに **H** 色の沈殿を生じることで確認される。塩素や臭素の存在は, 銅線に付けてバーナーで加熱すると, **I** 色の炎色反応を示すことで確認できる。

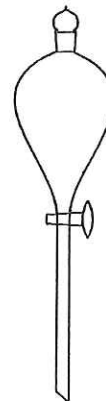


図3

(a) 空欄 **A** ~ **I** にもっとも適切な語句を入れよ。

(b) 下線部に関連して, 次の物質のうち常温・常圧で昇華しやすいものはどれか。該当するものをすべて答えよ。

安息香酸 塩化ナトリウム p-ジクロロベンゼン シュウ酸 ヨウ素

問(2) 次の(a)~(e)にあげられた2種類の化合物を区別するにもっとも適した方法を, 以下の(ア)~(キ)からそれぞれ1つ選び, 具体的な判定結果とともに, 解答欄の例にならって示せ。

(例) ポリエチレンと塩化ビニリデン

- (a) シクロヘキサンとシクロヘキセン
 (b) アセチルサリチル酸とサリチル酸メチル
 (c) アセトンとアセトアルデヒド
 (d) メタノールとエタノール
 (e) ベンゼンとニトロベンゼン

(方法)

- (ア) ヨウ素溶液と水酸化ナトリウム水溶液を加えて温める
 (イ) 塩化鉄(III)水溶液を加える
 (ウ) さらし粉水溶液を加える
 (エ) 臭素溶液を加える
 (オ) 銅線に付けてバーナーであぶる
 (カ) フェーリング液を加えて加熱する
 (キ) 水に加える