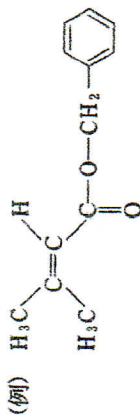


[注意] 特にことわらない限り、構造式は右下に示す例にならって書くこと。



[1] 次の文章を読み、問1～問5に答えよ。ただし、気体は理想気体と仮定し、気体定数は $R = 0.082 \text{ atm}\cdot\text{l}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 、原子量は $\text{H} 1.0$, $\text{He} 4.0$, $\text{C} 12.0$ とせよ。

ある石油ガス(直鎖状飽和炭化水素の混合ガス)の見かけの分子量を求めるために、次の手順(1)～(3)で実験を行なった。

(1) 重量 1.50 g のゴム風船を二つ用意し、一方に石油ガスを、他方にヘリウムをつめた。これらの風船を糸で結び、ヘリウムの量を調節して、図1のように上昇も下降もしない状態とした。

(2) 上述の風船を別々に、図2のように、水銀の入ったU字管につないだ。風船を接続する前は、水銀柱の高さは左右で同じであったが、風船をつなぐと、水銀柱の高さに差 $h \text{ (cm)}$ が生じ、石油ガス風船では $h = 1.5 \text{ cm}$ 、ヘリウム風船では $h = 2.3 \text{ cm}$ となった。

(3) 手順(2)で用いた風船中の気体を、図3のような装置を用いて、メスシリンダーにすべて移し、メスシリンダー内の水面が水槽の水面と一致するように注意して、メスシリンダー中の気体の体積を測定した。その結果、石油ガス風船の場合では 1.07 l 、ヘリウム風船の場合では 4.29 l となった。

以上の実験において、気圧は 1.00 atm (水銀柱の高さで 76.0 cm)、温度は 27°C 、空気の密度は 1.17 g/l 、飽和水蒸気圧は 0.040 atm であった。また、風船をつなぐ糸の重さ、風船のゴム部分の体積、U字管中とゴム導管中の気体の体積、および石油ガスとヘリウムの水への溶解は無視できるとする。

風船

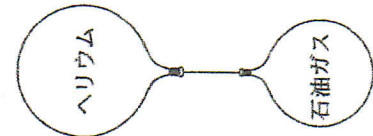


図1

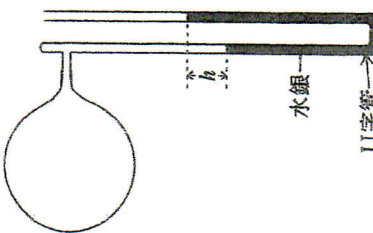


図2

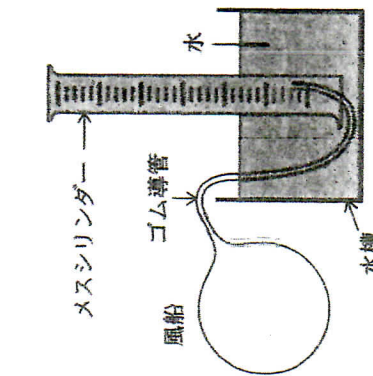


図3

問1 図1の状態における石油ガスおよびヘリウム風船中の圧力を有効数字3桁で記せ。

問2 図1の状態における石油ガスおよびヘリウム風船中の気体の体積を有効数字3桁で記せ。

問3 ヘリウムの密度 $d \text{ (g/l)}$ を、気体定数およびヘリウムの圧力 $P \text{ (atm)}$ 、温度 $T \text{ (K)}$ 、モル質量 $M \text{ (g/mol)}$ で表わす式を記し、図1の状態におけるヘリウム風船中のヘリウムの密度を有効数字2桁で記せ。

問4 図1の状態における石油ガス風船中の石油ガスの密度を求める計算過程を示し、その密度を有効数字2桁で記せ。

問5 問4で求めた有効数字2桁の密度を用いて石油ガスの見かけの分子量(平均分子量)を計算し、有効数字2桁で記せ。また、この石油ガスは炭素数が一つだけ異なる二成分からなると仮定して、主成分の物質名を記せ。

[2] 次の文章を読み、問1～問6に答えよ。計算の結果は有効数字2桁で記せ。

0.10 mol/lの塩化アンモニウム水溶液の25℃におけるpHの値は以下のよう
な考察によって求めることができる。アンモニウムイオンと水の反応の25℃に
おける平衡定数 K の値は近似的に式(1)で与えられる。 $[A]$ は化学種Aのモル濃
度である。ただし、 $[H^*]$ は H_3O^+ のモル濃度を表す。

$$K = K' [H_2O] = \frac{[NH_3][H^*]}{[NH_4^+]} = 5.0 \times 10^{-10} \text{ mol/l} \quad (1)$$

溶液中では式(2)の電気的中性条件が成り立つ。

$$[H^*] + [NH_4^+] = [OH^-] + [Cl^-] \quad (2)$$

さらに、式(3)が成り立つ。

$$[NH_3] + [NH_4^+] = [Cl^-] = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/l} \quad (3)$$

$[H^*]$ の値を求めるために、式(1)、(2)および(3)から、 $[NH_3]$ 、 $[NH_4^+]$ および
 $[Cl^-]$ を消去すると式(4)が得られる。

$$[H^*]^2 + 5.0 \times 10^{-10} \times [H^*] - 5.0 \times 10^{-11} - 5.0 \times 10^{-10} \times [OH^-] \\ - [H^*][OH^-] = 0 \quad (4)$$

式(4)の各項の単位は $(\text{mol/l})^2$ である。式(4)の左辺の第5項は第3項に比べて無
視できる。さらに、この水溶液は「ア」なので、式(4)の左辺の第4項も第3項
に比べて無視できる。したがって、次のような近似式が得られる。

$$[H^*]^2 + 5.0 \times 10^{-10} \times [H^*] - 5.0 \times 10^{-11} = 0 \quad (5)$$

式(5)よりpHの値を計算することができる。

問1 アンモニウムイオンと水の反応(下線部①)の反応式を記せ。

問2 下線部②の理由を解答欄の枠内に記せ。(1行14cm×3行)

問3 下線部③の理由を解答欄の枠内に記せ。(1行14cm×3行)

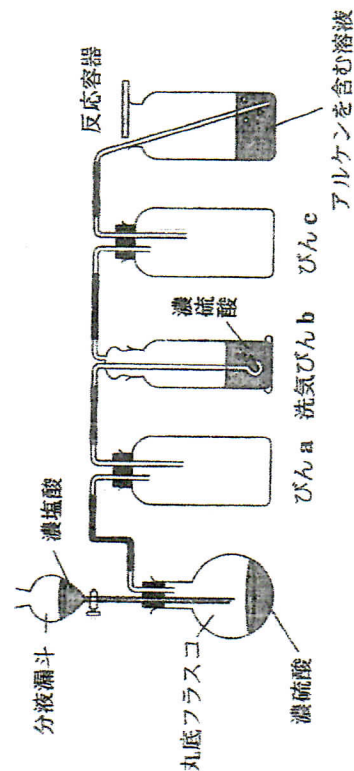
問4 空欄「ア」に入る語句を下記の中から選び、その記号を記せ。
a 酸性 b 中性 c 塩基性

問5 下線部④の計算を行い、pHの値を記せ。必要があれば、 $\log_{10} 2$ の値を
0.30として計算せよ。

問6 この塩化アンモニウムの水溶液にアンモニアを吸収させてpH=7.0とし
た。得られた水溶液の体積を1.0lとして、新たに吸収させたアンモニアの
物質量を記せ。

[3] 次の文章を読み、問1～問6に答えよ。

塩化水素は、加熱しながら塩化ナトリウムに濃硫酸を加えるか、あるいは、濃硫酸に濃塩酸を加えることにより発生させることができる。下図は、後者の方法で塩化水素を発生させ、アルケンと反応させる実験装置を示したものである。分液漏斗に濃塩酸を入れ、丸底フラスコには濃硫酸を入れる。分液漏斗のフックを開いてゆっくりと濃塩酸を加えると塩化水素が発生する。発生した塩化水素をアルケンを含む溶液に吹き込むと、付加反応が進み、クロロアルカンを合成することができる。



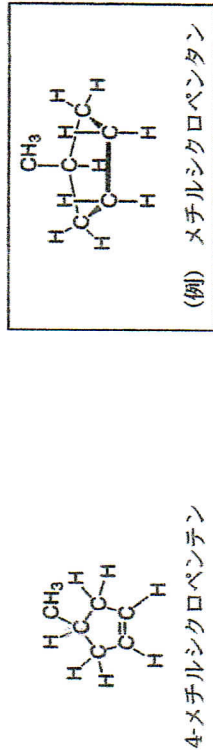
問1 丸底フラスコ中の濃硫酸のはたらきを20字以内で記せ。

問2 濃塩酸はゆっくりに加えないと危険である。その理由を20字以内で記せ。

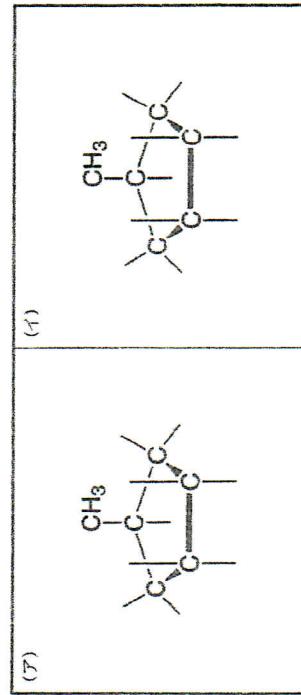
問3 上の図とは逆に、濃硫酸を濃塩酸に加えると塩化水素は発生しにくくなる。その理由を20字以内で記せ。

問4 びんaとびんcは同じ目的で用いられている。その目的を25字以内で記せ。

問5 塩化水素が4-メチルシクロペンテンに付加すると幾つかの異性体からなる生成物が得られる。そのうちの1つの構造式を解答欄(ア)に示せ。次に、これと鏡像の関係にない生成物の構造式を1つ解答欄(イ)に示せ。ただし、構造式は下のメチルシクロペンテンの例にならって示せ。



[解答欄]



問6 アルケンへの塩化水素や水の付加反応は同じように進行する。塩化水素1分子がプロピン(H₃C-C≡CH)1分子に付加すると化合物Aが得られる。一方、プロピンを硫酸水銀(II)を含む希硫酸に通じると、最初、化合物Bが生成するが、この化合物は不安定なため直ちに化合物Cに変化する。化合物Cはヨードホルム反応に対して陽性を示す。化合物A, B, およびCの構造式を示せ。

[4] 次の文章を読み、問1～問5に答えよ。

化合物AとBはともに分子式 $C_5H_{10}O$ で表される安定なアルコールであり、いずれも不斉炭素原子をもたない。化合物Aに白金を触媒として水を付加させると不斉炭素原子を1個もつ化合物Cが得られた。また、化合物Aは臭素水とおだやかな条件で反応して不斉炭素原子を2個有する化合物Dを生成したが、同じ条件で化合物Bは反応しなかった。化合物Cをニクロム酸カリウムの希硫酸酸性溶液でおだやかに酸化すると銀鏡反応を示す化合物Eが得られ、さらに酸化すると弱酸性を示す化合物Fが生成した。化合物C、E、Fを沸点の高い順に並べると ア > イ > ウ > エ となった。

また、化合物Aに対して脱水反応を行うと不飽和炭化水素Gが得られた。天然には、化合物Gを単量体とするよく知られた高分子がある。^①

問1 化合物Aとして考えられる構造式をすべて示せ。

問2 化合物Bとして考えられる構造式の一つを示せ。ただし、化合物Bにメチル基は存在しない。

問3 化合物CおよびDの構造式を示し、不斉炭素原子を○で囲め。

問4 (1) 文中の空欄 ア、イ、ウ に入る化合物をC、E、およびFで記せ。

(2) 化合物 ア の沸点が最も高い理由を、その構造と関係づけて50字程度で記せ。(解答欄：60字)

問5 化合物Gの構造式を示せ。また、下線部①の天然高分子の構造を下記の例にならって示せ。ただし、立体異性体の区別は示さなくてよい。

