

平成20年度個別学力検査等

問題訂正

(前期日程 理科(化学))

「理科(化学)」

問題冊子 13 ページ

問題〔2〕上から3行目

(誤)

「そのため、実在気体の圧力
(P)、体積(V)、物質量(n)、気体定数(R)、絶対温度(T)の間には、理想気体の
状態方程式が成立しない。」

(正)

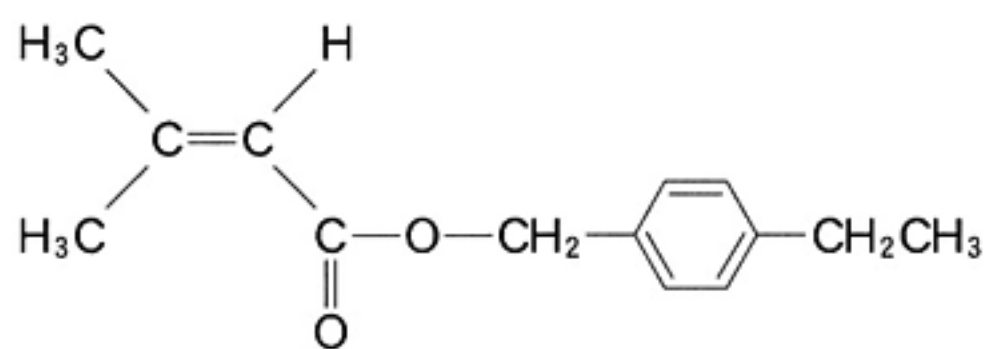
「そのため、実在気体では、
圧力(P)、体積(V)、物質量(n)、気体定数(R)、絶対温度(T)の間に理想気体の
状態方程式が成立しない。」

化学問題

(解答はすべて化学解答用紙に記入すること)

【注意】 特にことわらない限り、構造式は下に示す例にならって書くこと。

(例)



- [1] 中和滴定に関する文章〔A〕,〔B〕を読み, 図1の滴定曲線の例を参考にして, 以下の問に答えよ。

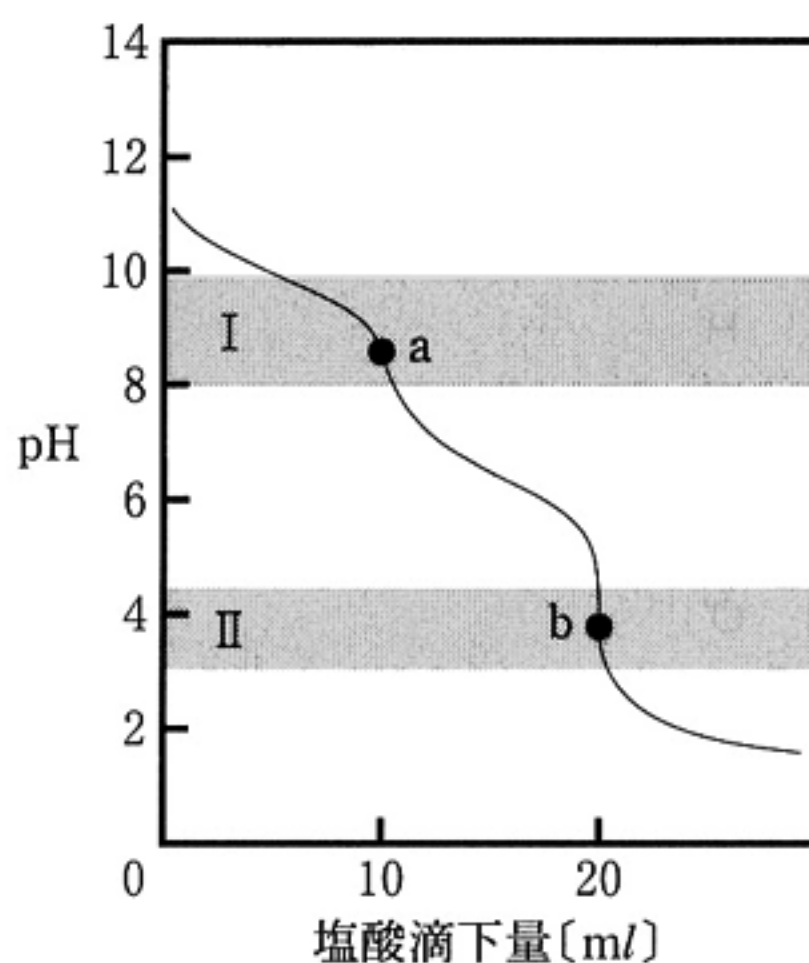
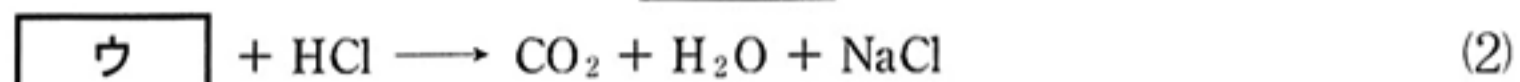
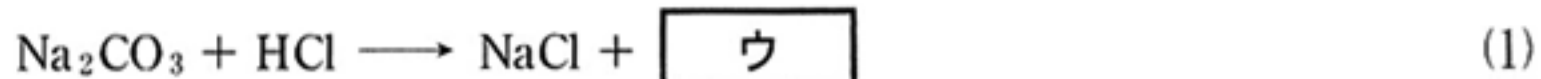


図1 Na_2CO_3 の塩酸による中和滴定曲線の例
(I, IIは指示薬の変色域, a, bは中和点を示す)

〔A〕 Na_2CO_3 と NaOH の混合水溶液(これを溶液Sとする)中のそれぞれの濃度を求めるため, 中和滴定実験を行った。2.00 ml の溶液Sをホールピペットで三角フラスコに正確にとり, これに水を約8 ml と ア 指示薬溶液を2滴加えた。この溶液を, ビュレットに入れた0.10 mol/l の塩酸で滴定して終点を求めた。この時, 滴下した塩酸の量は, 6.00 ml であった。この溶液に, さらに イ 指示薬溶液を2滴加えてから, 塩酸で滴定を続けて終点を求めた。その滴下量は, 2.00 ml であった。これらのデータから, 溶液S中の Na_2CO_3 と NaOH の濃度を求めることができる。ただし, この実験の指示薬として, メチルオレンジとフェノールフタレインを用いた。また, 終点とは, 指示薬の変色により滴定操作を終了する点である。

なお, 塩酸と Na_2CO_3 との中和反応は式(1), (2)で, 塩酸と NaOH との反応は式(3)で表される。



問 1 $\boxed{\text{ア}}$, $\boxed{\text{イ}}$ に入る指示薬の名称を書け。

問 2 化合物 $\boxed{\text{ウ}}$ の名称を日本語で書け。

問 3 溶液 S 中の Na_2CO_3 と NaOH の濃度 [mol/l] を有効数字 2 桁で求めよ。

[B] 中和滴定に用いるある指示薬は、弱酸性を示す水溶性の有機化合物である。

この指示薬は、水溶液の性質によって酸(HX)としても塩基(X^-)としても存在でき、両者で色が異なる。この指示薬は、濃度比 $\frac{[\text{X}^-]}{[\text{HX}]}$ が十分小さいときは黄色であるが、濃度比が $\frac{20}{80}$ になると青色を帯び始め、濃度比の増大とともにその色は濃くなり、濃度比 $\frac{90}{10}$ 以上で色は変わらなくなる。

問 4 この指示薬の水溶液中での電離平衡式を書き、電離定数 K を表す式を示せ。

問 5 pK を pH と濃度比 $\frac{[\text{X}^-]}{[\text{HX}]}$ を用いて示せ。ただし、 $pK = -\log_{10} K$ である。

問 6 この指示薬の変色域の幅を pH (有効数字 2 桁) で求めよ。例えば、図 1 の変色域 I では、その幅は pH で 1.8 である。また計算過程も書くこと。ただし、 $\log_{10} 2 = 0.30$, $\log_{10} 3 = 0.48$ とする。

〔2〕 実在気体の性質に関する文章を読み、以下の問に答えよ。

図1は容器内の実在気体を模式的に示したものである。実在の分子には体積があり、また、分子間にはさまざまな相互作用が働く。そのため、実在気体の圧力(P)、体積(V)、物質量(n)、気体定数(R)、絶対温度(T)の間には、理想気体の状態方程式が成立しない。

図2はある温度 T における P と $\frac{PV}{nRT}$ の関係を示したものである。実線はある実在気体の場合、破線は理想気体の場合を表している。この実在気体の特徴は、次の二つにまとめられる。

【特徴A】 P が0に近い領域では $\frac{PV}{nRT}$ は1に近いが、 P の増大とともに $\frac{PV}{nRT}$ は減少し、 P がある値のところで最小となる。

【特徴B】 P がさらに大きくなると $\frac{PV}{nRT}$ は増加し始め、直線的に増加するようになる。

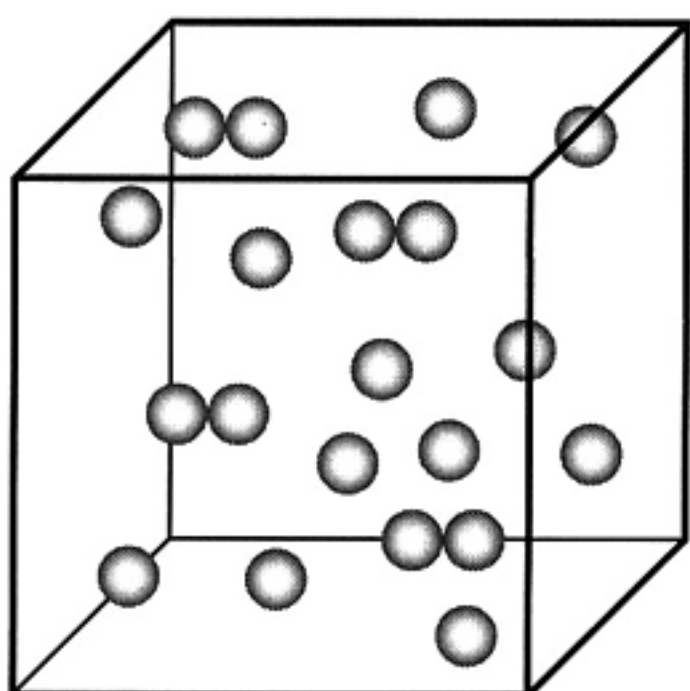


図1 実在気体の模式図

(●は孤立した1分子を、●●は2分子が一時的に“くっついた”状態を表している)

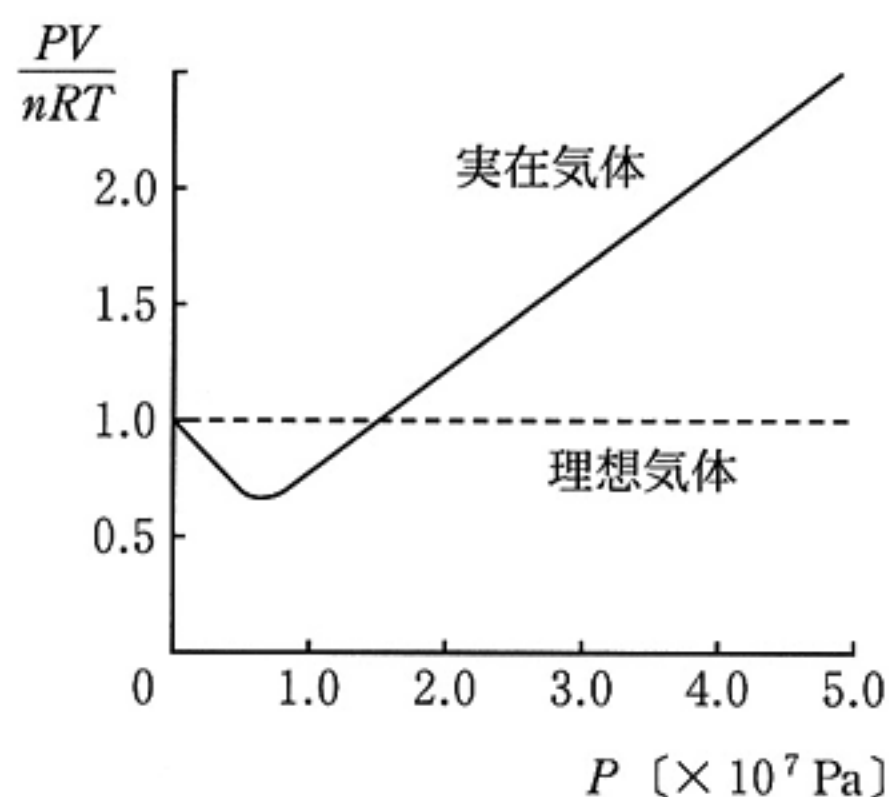


図2 ある温度での実在気体と理想気体の P と $\frac{PV}{nRT}$ の関係

問 1 以下の文章は特徴Aに関して記したものである。空欄 **ア** ~ **ウ** に適切な言葉を補って文章を完成させよ。ただし、アについては文章下の語句群の中から適当な語句を一つ選べ。

P が0付近のとき、実在気体は理想気体に近い性質を示すが、 P が大きくなると **ア** の影響が強くなって $\frac{PV}{nRT}$ の値は1より小さくなる。この影響の受けやすさは、分子の種類によって異なり、アンモニアとメタンを比べると **イ** の方が強い影響を受け、エタンとブタンを比べると **ウ** の方が強い影響を受ける。

語句群

分子の体積 分子の運動 分子間の引力 分子間の斥力

問 2 以下の文章は、特徴Aが現れる理由を、気体状態において単独で存在する分子M(図1の●)と、二つの分子Mが一時的に“くっついて”できた状態 M_2 (図1の●●)の間の平衡($2M \rightleftharpoons M_2$)に基づいて説明したものである。空欄 **エ** ~ **ク** に適切な言葉を補い、文章を完成させよ。

P が増大すると **エ** の原理によって、Mの数は **オ** し、 M_2 の数は **カ** する。そのため、 T 一定の条件では、 P が増大するにつれてMと M_2 の総数は **キ** し、Mと M_2 の物質量の和は n と比べてより **ク** なる。その結果、 $\frac{PV}{nRT}$ は減少する。

問 3 実在気体の $\frac{PV}{nRT}$ の値が1より小さいときに、 P を一定に保ったまま T を大きくすると、 $\frac{PV}{nRT}$ はどのように変化するか。次の四つの中から、正しいものを一つ選べ。ただし、特徴Bの影響は無視できるものとせよ。

- ① 小さくなり0に近づく ② 小さくなり0から1の間のある値に近づく
③ 大きくなり1に近づく ④ 大きくなり1を超える

〔3〕 次の文章を読み、以下の問に答えよ。

二酸化炭素は、地球温暖化に関わりがあるとされる分子の一つである。しかし、地球全体では大気中の二酸化炭素はごくわずかであり、大部分は炭酸カルシウムとして存在している。このような炭酸カルシウムは、海水中でゆっくりと形成されたものである。これは、あるカルシウム化合物の水溶液に二酸化炭素を吹き込むと炭酸カルシウムの沈殿が生じる^①ことでも確認できる。また、二酸化炭素を有効利用する反応の開発も積極的に続けられている。例えば、水酸化ナトリウム存在下、フェノールと高圧の二酸化炭素との反応で得られる化合物 A は無水酢酸と反応して化合物 B を与え、硫酸存在下、メタノールと反応して化合物 C を与える。B は解熱鎮痛剤として、C は消炎鎮痛剤として使用される。また水酸化カリウム存在下、フェノールと高圧の二酸化炭素との反応では化合物 D が主生成物として得られる。A と D はベンゼン環上の官能基の位置関係だけが違う異性体である。A と D において二つの官能基がとる位置関係は、フェノールと臭素水との反応で生成する化合物 E においてヒドロキシ基と臭素がとる位置関係のいずれかと同じである。

化学工業的には、一分子の二酸化炭素と二分子のアンモニアからアンモニウム塩の一種である化合物 F ができる反応が重要であり、F を加熱すると脱水反応が起こり化合物 G を与える。この G は生気論を覆すきっかけとなった重要な化合物であり、最初に生物体内の代謝以外での G の生成を発見したのはウェーラーである。この他にも、二酸化炭素から炭酸ナトリウムを工業的に製造するアンモニアソーダ法^②も知られている。また近年、金属触媒存在下において、二酸化炭素と水素から得られるギ酸をジメチルアミンと縮合させ、アミド結合を有する化合物 H を得る反応が報告された。

問 1 化合物 A～H の構造式を書け。

問 2 下線部①の反応式を書け。

問 3 下線部②の反応式を書け。

問 4 下線部②の反応で製造される炭酸ナトリウムの水溶液から得られる結晶は、風解を起こすことが知られている。この風解前後での形状、色、組成の違いを 80 字以内で述べよ。

〔4〕 有機化合物の反応と構造に関する文章〔A〕、〔B〕を読み、以下の問に答えよ。

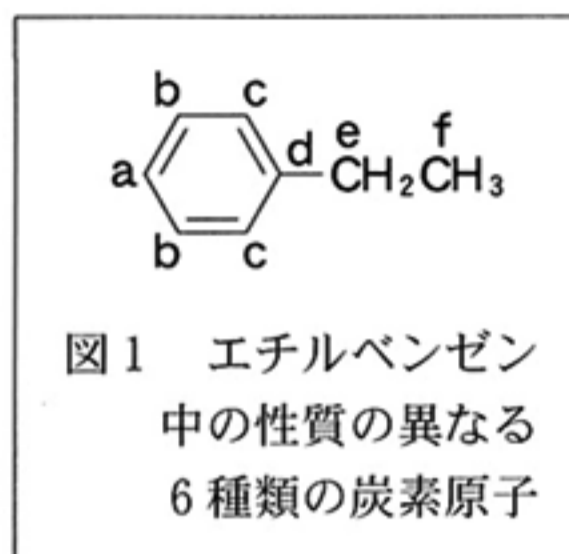
〔A〕 分子式 C_3H_8O で表されるアルコール A を濃硫酸の存在下で加熱すると、室温で気体の有機化合物 B と室温で液体の有機化合物 C が生成した。また、A は酸化剤により、ヨードホルム反応を示す化合物 D を与えた。なお、A は適当な酸を触媒として用いて B に水を付加させると得られる。^①

分子式が $C_5H_{12}O$ で表されるアルコールにはいくつかの構造異性体がある。不斉炭素原子を含まないアルコール E は、濃硫酸の存在下で加熱すると分子式 C_5H_{10} をもつ化合物 F と G を与えた。ただし、F と G は互いにシス-トランス異性体ではない。また、F と G に適当な酸を触媒として水を付加させると、いずれからも E が主に生成した。^②

問 1 化合物 A～G を構造式で書け。F と G については構造式が入れ替わってもよい。ただし、各反応において炭素原子間の結合は切れないものとする。

問 2 下線部①の B から A、および、下線部②の F と G から E を与える水の付加反応においては、ヒドロキシ基の付加位置にある特徴が認められる。その特徴を 30 字以内で書け。

〔B〕 近年発展した核磁気共鳴分光装置により有機化合物の測定を行うと、分子中に物理的・化学的性質の異なる炭素原子が何種類存在するかを観測することができ、分子構造を決定するうえで非常に役に立つ。例えば、ベンゼンに対してこの測定を行うと、1種類のみ炭素原子が観測された。この結果は、ベンゼンの炭素骨格が平面正六角形であり、分子中の炭素原子の性質が全て等しい事実と一致する。一方、エチルベンゼンを測定すると異なる性質をもつ炭素原子が6種類観測された。この測定結果から、エチルベンゼンにおいては、図1に示すようにa～fの炭素原子がお互いに異なる性質をもつことがわかる。ベンゼン環の炭素原子がa～dの4種類に分かれるのは、ベンゼンにエチル基が置換すると、置換基との距離が異なるため、a～dの環境(物理的・化学的性質)が等しくなくなるからである。



問 3 エチルベンゼンの構造異性体である三つの芳香族化合物に対して上述の測定を行った。その結果、観測された炭素原子の種類は、それぞれ、5種類、4種類、および、3種類であった。対応する構造式を書け。

問 4 トルエンに少量の臭素を加えて光を照射すると、メタンのハロゲン化と同様の反応が起こり C_7H_7Br の分子式をもつHが得られた。一方、光照射の代わりに鉄粉を加えると、Hの構造異性体が複数得られた。その構造異性体の中でもっとも生成量の多いIに対して上述の測定を行ったところ、観測された炭素原子の種類数はHの場合と同数であった。H, Iの構造式を書け。