

(平23前) 理科(化学) 問題訂正

受験者に対して、問題訂正があることを口頭で伝えた上、
下枠の内容を黒板に板書し周知してください。

問題訂正

理科(化学)

14ページ IV 問2 2行目

(誤) この沈殿を与える化合物の化学式を書きなさい。

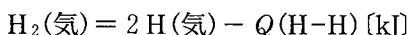
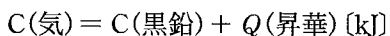
(正) この沈殿物の化学式を書きなさい。

化 学

計算のために必要があれば、次の値を用いなさい。
気体定数： $8.31 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$

I 次の文章を読んで、問1～6に答えなさい。(配点19点)

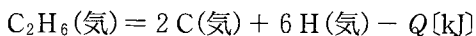
25℃、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ における気体のエタン C_2H_6 とプロパン C_3H_8 の生成熱はそれぞれ $Q_f(\text{C}_2\text{H}_6) = 84 \text{ [kJ/mol]}$ 、 $Q_f(\text{C}_3\text{H}_8) = 105 \text{ [kJ/mol]}$ である。さらに、次の熱化学方程式が与えられている。



ここで、 $Q(\text{昇華})$ は炭素の昇華熱で $Q(\text{昇華}) = 717 \text{ [kJ/mol]}$ 、 $Q(\text{H-H})$ は水素分子のH-H結合の結合エネルギーで $Q(\text{H-H}) = 436 \text{ [kJ/mol]}$ とする。また、エタンやプロパンにおけるC-C結合の結合エネルギーを $Q(\text{C-C}) \text{ [kJ/mol]}$ 、C-H結合の結合エネルギーを $Q(\text{C-H}) \text{ [kJ/mol]}$ とし、それらは化合物によらず一定とする。

問1 エタンの生成を表す熱化学方程式を $Q_f(\text{C}_2\text{H}_6)$ を用いて書きなさい。

問2 次の熱化学方程式の反応熱 Q を $Q(\text{C-C})$ と $Q(\text{C-H})$ を用いて表しなさい。



問3 エタンの生成熱 $Q_f(\text{C}_2\text{H}_6)$ を $Q(\text{昇華})$ 、 $Q(\text{H-H})$ 、 $Q(\text{C-C})$ 、 $Q(\text{C-H})$ を用いて表しなさい。

問 4 プロパンの生成熱 $Q_f(\text{C}_3\text{H}_8)$ を $Q(\text{昇華})$, $Q(\text{H-H})$, $Q(\text{C-C})$, $Q(\text{C-H})$ を用いて表しなさい。

問 5 $Q(\text{C-C})$ および $Q(\text{C-H})$ の値を求めなさい。

問 6 問 5 で得られた $Q(\text{C-C})$ および $Q(\text{C-H})$ の値を用いて、ブタン C_4H_{10} (気) の生成熱を求めなさい。

Ⅱ 次の文章を読んで、問1～4に答えなさい。ただし、塩化銀の溶解度積 $K_{sp} = 1.8 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$, $\sqrt{1.8} = 1.3$, $\sqrt{18} = 4.2$ とする。(配点 19 点)

0.10 mol/L の塩化ナトリウム水溶液 20 mL に 0.10 mol/L の硝酸銀水溶液を x mL 加えた時の反応について考える。

0.10 mol/L の塩化ナトリウム水溶液の塩化物イオンのモル濃度 $[\text{Cl}^-]$ は mol/L であるから、この水溶液 20 mL 中の塩化物イオンの物質量は mol となる。この溶液に、0.10 mol/L の硝酸銀水溶液を x mL 加えると、加えた銀イオンの物質量は mol となる。

- 1) > の場合は、加えた銀イオンのほぼ全量が塩化銀として沈殿するので、溶液中には、未反応の塩化物イオンが mol 残存することになる。したがって、この溶液中の塩化物イオンのモル濃度は mol/L となる。
- 2) = の場合は、水溶液中のほとんどの塩化物イオンと銀イオンが塩化銀として沈殿する。
- 3) < の場合は、溶液中の塩化物イオンのほぼ全量が塩化銀として沈殿し、溶液中には未反応の銀イオンが mol 残存することになる。したがって、この溶液中の銀イオンのモル濃度は mol/L となる。

上記 1)～3) において、固体として沈殿した塩化銀 (AgCl (固)) と、水溶液中に存在するイオンとの間には次式のような溶解平衡が成立している。

また、この反応の平衡定数 K は、次のように表される。

問 1 空欄 ～ に当てはまる数値，または式を記入しなさい。

問 2 空欄 と に当てはまる式を記入しなさい。なお，
 は，物質のモル濃度を表す記号(物質 A のモル濃度を [A] と表す)を用いて答えなさい。

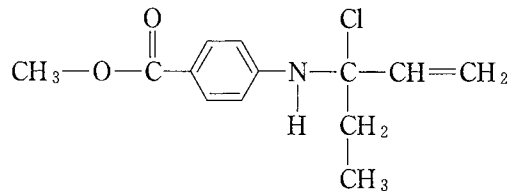
問 3 0.10 mol/L の硝酸銀水溶液を 20 mL 加えた時の塩化物イオンのモル濃度を，有効数字 2 桁で答えなさい。ただし，解答に際しては計算の過程も書きなさい。

問 4 塩化物イオンのモル濃度が 1.6×10^{-8} mol/L の水溶液は，0.10 mol/L の塩化ナトリウム水溶液 20 mL に 0.10 mol/L の硝酸銀水溶液を何 mL 加えることによって得られるか。その値を有効数字 2 桁で答えなさい。ただし，解答に際しては計算の過程も書きなさい。

Ⅲ 次の文章を読み、問 1～4 に答えなさい。(配点 19 点)

なお構造式は下記の例にならって書きなさい。

[構造式の記入例]



有機化合物の混合物は、水に対する溶解性、酸性・塩基性、沸点の違いなどを利用して分離できる。フェノール、安息香酸、ベンゼン、ペンタン、アニリンからなる混合物を下図に示す経路で分離した。

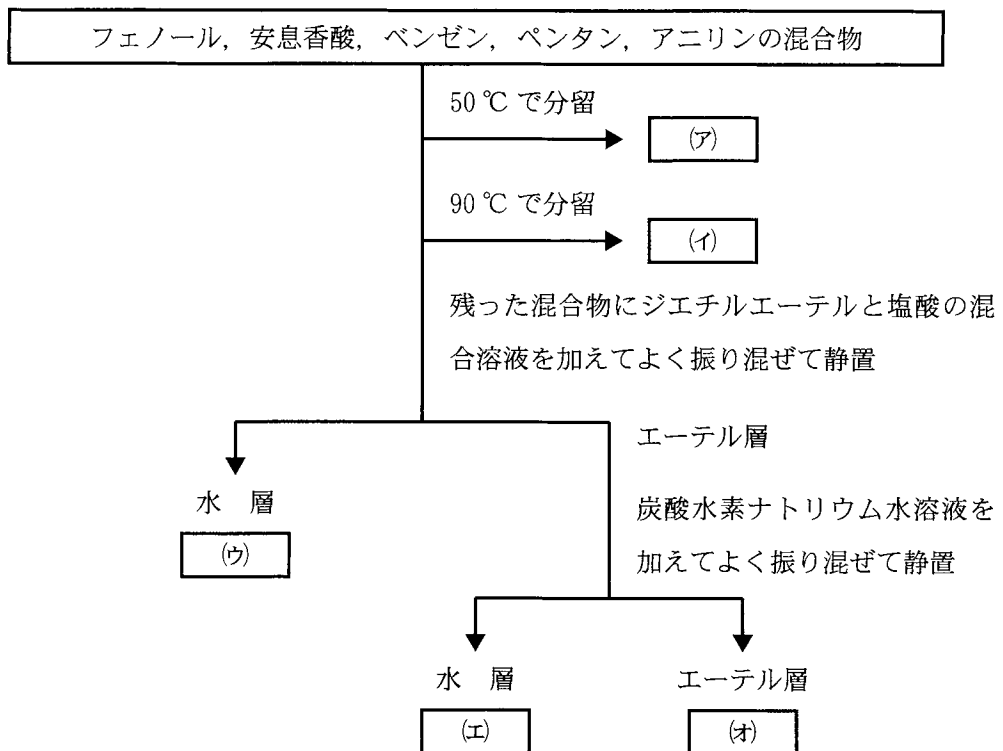


図 1

問 1 図 1 中の(ア)～(オ)に最も適した化合物の構造式を書きなさい。ただし、分離の過程で構造に変化が生じる場合は変化後の構造式を書きなさい。また、最初の混合物中の化合物間での反応は起こらないものとする。

問 2 (ア)にはそれを含めて 3 種類の構造異性体がある。(ア)以外の構造式をすべて書きなさい。

問 3 図 2 は(イ)を出発原料として(オ)を合成する経路を示したものである。(カ)～(ク)に該当する化合物の構造式を記入しなさい。

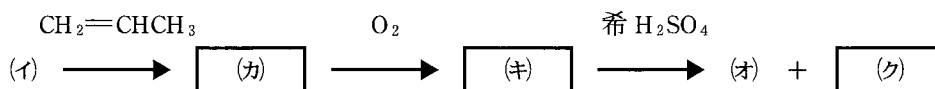


図 2

問 4 図 3 は(オ)を出発原料として(ケ)および(コ)の化合物を合成する経路を示したものである。(ケ)および(コ)に該当する化合物の構造式を記入しなさい。なお、それぞれの反応において生成する副生成物は無視するものとする。

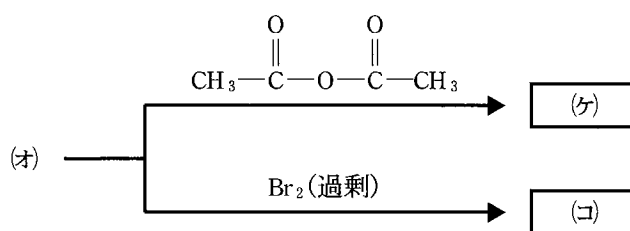


図 3

IV 次の文章を読み，問1～4に答えなさい。(配点18点)

D-グルコース，D-フルクトース(以下単にそれぞれグルコースとフルクトース)，そしてイノシトールの分子式はいずれも $C_6H_{12}O_6$ である。しかし，これらの化学構造や性質は互いに大きく異なっている。

結晶状態のグルコースは互いに立体異性体の関係にある2種類の6員環構造(α 型と β 型の2種類)をとっている。ところが，水溶液中では上記2種類の6員環構造以外にも1種類の開環鎖状構造を含めた少なくとも3種類の構造の平衡混合物となる。

結晶状態のフルクトースも6員環構造をとっているが，水溶液中では2種類の β 型環構造(5員環と6員環)と1種類の開環鎖状構造を含めた少なくとも3種類の構造の平衡混合物となる。

イノシトールは上記分子式によって与えられる6員環6価アルコールの総称である。ヒドロキシ基の立体配座が異なる多数の異性体が存在し，自然界において最も豊富な異性体は *myo*-イノシトール(図1)である。

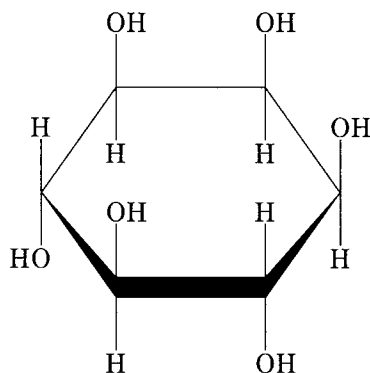


図1 *myo*-イノシトールの構造

問 1 α -グルコース(6員環)と β -フルクトース(6員環)それぞれの構造を図1の表記方法を参考にして書きなさい。

問 2 グルコースならびにフルクトースは、いずれもフェーリング液と反応して赤褐色の沈殿を生じる。この沈殿を与える化合物の化学式を書きなさい。

また、この沈殿を生じる理由を書きなさい。

問 3 スクロースは α -グルコース(6員環)と β -フルクトース(5員環)が縮合した二糖である。スクロース水溶液は本来フェーリング液と反応させても沈殿を生じないが、希硫酸の中で緩やかに加熱処理した後ならば沈殿を生じるようになる。この理由を書きなさい。(解答欄(理由1))

一方、*myo*-イノシトールは希硫酸の中で緩やかに加熱処理した後でも依然として沈殿を生じない。この理由を書きなさい。(解答欄(理由2))

問 4 *myo*-イノシトールを含めて、イノシトールの異性体は9種類あり、その中には互いに鏡像異性体(光学異性体)の関係にある2種類が含まれている。

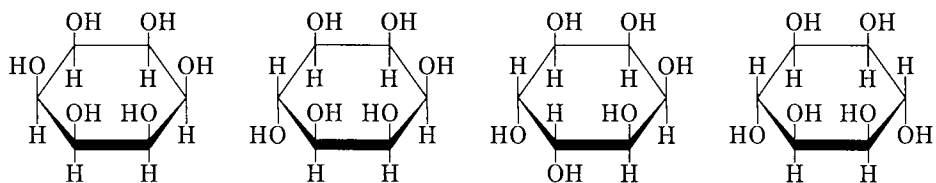


図2 イノシトールの4種類の異性体

図2は*myo*-イノシトール以外の4種類の異性体を図示したものである(この中に鏡像異性体の関係にあるものは含まれていない)。これら以外の残る4種類の異性体の構造を図1や図2の表記方法を参考にして書きなさい。