

問題訂正 (化 学)

問 題 訂 正

化学問題Ⅲ(17ページ, 下から7行目)

臭素が付加して(誤)→臭素分子が付加して(正)

化学問題 I

次の文を読んで、問 1～問 5 に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。

気体発生装置を用いて発生させた物質質量 N [mol] の気体 A を図 1 に示すようにびんの中に捕集したのち、ホースを水槽から抜いた。その後、温度 T [K] に保ち、びんを動かすことなく十分な時間保持すると、びんの中には新たに気体 A_2 が生成し、次の平衡が達成された。



このとき、びんの中の気体部分の体積は V [l]、圧力は P [atm] であった。(図 2)

① 次に、同じ温度 T [K] で、反応(1)の平衡が達成されている状態を保ちながら、びんをゆっくりと押し下げてびんの中の水面と水槽の水面を一致させた。(図 3)

② ただし、びんの中での水の気液平衡は常に成り立っているものとする。気体 A、 A_2 はともに水に溶けず、水蒸気、気体 A、 A_2 はすべて理想気体と考えてよい。また、大気圧を P_0 [atm]、温度 T [K] での水蒸気圧を P_w [atm]、水の密度を d_w [g/cm³]、気体定数を R [atm·l/(K·mol)] とする。

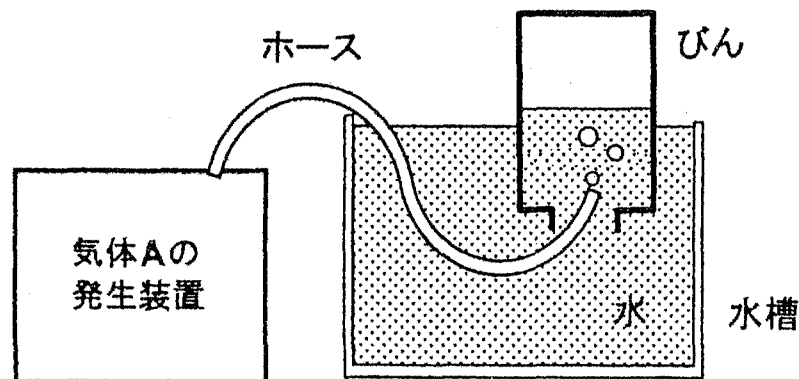


図 1

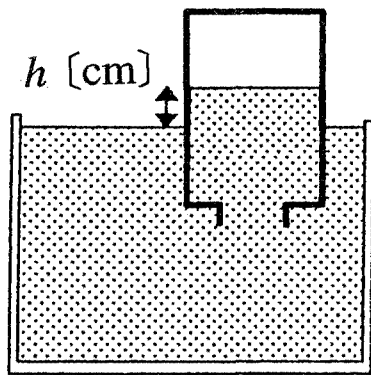


図 2

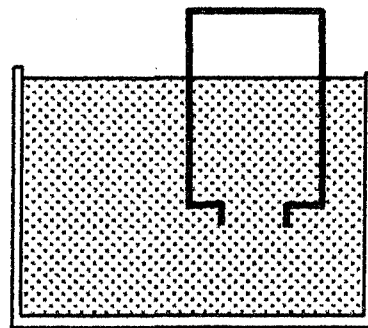


図 3

問 1 図 2 におけるびんの中の水面と水槽の水面との差 h [cm] を、水銀の密度 d [g/cm³] および本文中の記号 (N , T , V , P , P_0 , P_w , d_w , R) のうちで適切なものを用いて表せ。ただし、 $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$ とする。

問 2 下線部①において、びんの中にある気体 A の物質質量 N_1 [mol] を、本文中の記号のうちで適切なものを用いて表せ。

問 3 下線部①において、反応(1)の平衡定数 K [1/(mol/l)] を、 N , N_1 , V を用いて表せ。

問 4 温度が一定ならば平衡定数 K が一定であるとして、下線部②において、びんの中の水面と水槽の水面を一致させたとき、びんの中にある気体 A の物質質量 N_2 [mol] を、 K および本文中の記号のうちで適切なものを用いて表せ。

問 5 N_1 と N_2 の関係について適切なものを、次の(ア)~(ウ)のうちから 1 つ選べ。

(ア) $N_1 > N_2$

(イ) $N_1 = N_2$

(ウ) $N_1 < N_2$

化学問題 II

次の文(a), (b)を読んで, 問1～問6に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。ただし, 原子量は $H=1.0$, $N=14.0$, $O=16.0$, $Na=23.0$, $S=32.0$, $Cu=63.5$ とする。

(a) 硫酸バリウム粉末を水に入れてよくかき混ぜて静置したところ, 未溶解の硫酸バリウムが残り, 平衡状態になった。この溶液には, 溶液 100 ml 当たり硫酸バリウムは物質質量として 1.0×10^{-6} mol しか溶けておらず, 水に対する硫酸バリウムの溶解度は小さい。溶解した硫酸バリウムは完全に電離し, Ba^{2+} と SO_4^{2-} のモル濃度の積を K (硫酸バリウム) とすると, その値は $(\text{mol/l})^2$ となる。ここで, この値は, 水のイオン積の場合と同じように, 他のイオンが存在していても存在していなくても, また, Ba^{2+} のモル濃度と SO_4^{2-} のモル濃度が等しくない場合でも, 温度が変わらなければ, つねに一定に保たれるものとする。

水中の金属イオンの濃度を低くするために, そのイオンを溶解度の小さい塩の沈殿として回収する方法がとられる。たとえば, Pb^{2+} を含む水溶液に SO_4^{2-} を含む水溶液を過剰に加えて Pb^{2+} を硫酸鉛(II)として回収すると, 溶液中の Pb^{2+} の濃度を大幅に減らすことができる。いま, 0.010 mol/l の硝酸鉛(II)水溶液 100 ml に, 0.012 mol/l の硫酸ナトリウム水溶液を少なくとも ml 加えると, 混合溶液中の Pb^{2+} の濃度を $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 以下にすることができる。ただし, 溶解した硫酸鉛(II)は完全に電離し, K (硫酸バリウム) に対応する K (硫酸鉛(II)) の値は $2.0 \times 10^{-8} (\text{mol/l})^2$ とする。

問1 文中の , に適切な数値を有効数字2けたで記入せよ。

- (b) テトラアンミン銅(Ⅱ)イオンを含む水溶液に酸を加えると、水酸化銅(Ⅱ)の沈殿
①が生じるが、さらに酸を加えると、この沈殿は溶けることが知られている。そこで、銅(Ⅱ)イオンの反応を調べるために、この錯塩を用いて以下の操作(1)~(6)を行い、結果(1)~(4)を得た。

操作(1) 物質量 $2.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ のテトラアンミン銅(Ⅱ)硫酸塩を、 0.25 mol/l の硫酸 20.0 ml が入ったビーカーに入れて十分な時間かき混ぜる。

操作(2) 操作(1)のビーカー中の内容物をすべてメスフラスコに移し、水を加えて全体を 200 ml にする。

操作(3) 操作(2)でつくった溶液 10.0 ml をコニカルビーカーにとり、これに水 40.0 ml を加える。

操作(4) 操作(3)のコニカルビーカーに 0.050 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液をかき混ぜながら徐々に滴下していき、そのつど pH 計を用いてコニカルビーカー中の溶液の pH を測定する。同時に、沈殿が生成してくる様子を観察する。

操作(5) 水酸化ナトリウム水溶液を 4.0 ml まで加えたところで滴下をやめる。コニカルビーカーを加熱して沈殿の色の変化を見る。

操作(6) 十分な時間加熱したのち、コニカルビーカーを室温までさます。ろ過して沈殿を分離し、乾燥させたのち、その質量を測定する。

結果(1) 操作(1)のあと、ビーカー中に沈殿はなかった。

結果(2) 操作(4)より、滴下した水酸化ナトリウム水溶液の体積と pH との間に、図 1 の曲線で示される関係が得られた。すなわち、この曲線は水酸化ナトリウム水溶液の体積が 2 ml 付近で折れ曲がり、pH はその後緩やかに変化した。また、曲線に折れ曲がりが見れると、青白色の化合物の沈殿が生じてきた
③ (図 1 の A)。

結果(3) 操作(5)で、沈殿の色は黒色に変化した。

結果(4) 操作(6)で、沈殿の質量は 4.0 mg であった。

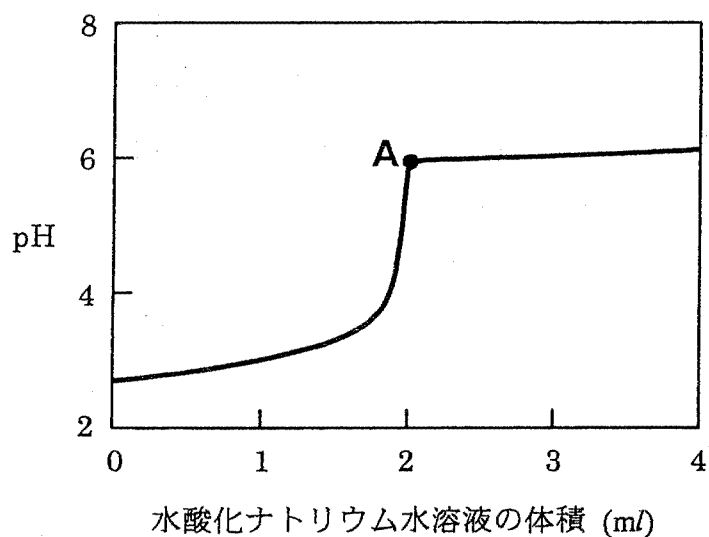


図 1

問 2 下線部①の反応をイオン反応式で示せ。

問 3 下線部②の反応をイオン反応式で示せ。

問 4 操作(1)では、テトラアンミン銅(II)硫酸塩の物質量の 2 倍以上の硫酸が入っていた。物質量の 2 倍を超えた硫酸は、操作(4)で 0.050 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液を滴下していくと中和される。このとき、中和に必要な水酸化ナトリウム水溶液は何 ml と計算されるか。有効数字 2 けたで答えよ。

問 5 操作(6)のろ液中の Cu^{2+} の濃度は何 mol/l か。有効数字 2 けたで答えよ。ただし、テトラアンミン銅(II)イオンの生成量および水の蒸発量は無視できるものとする。

問 6 操作(1)で、テトラアンミン銅(Ⅱ)硫酸塩の物質量のみを半分にして、同じような実験を操作(4)までおこなった。滴下した水酸化ナトリウム水溶液の体積と pH との関係は、図 1 の曲線と同じような傾向を示し、曲線に折れ曲がりが見られると、下線部③と同じ青白色の化合物の沈殿が生じてきた。このとき、図 1 の A に対応する点における水酸化ナトリウム水溶液の体積と pH は、図 1 の点 A と比べてどのように変化するか。適切なものを、次の(あ)~(か)のうちから 1 つ選べ。ただし、下線部③の青白色の化合物は、溶液中では完全に電離するものとする。

- (あ) 体積は等しく、pH はわずかに大きくなる。
- (い) 体積は等しく、pH はわずかに小さくなる。
- (う) 体積は大きく、pH もわずかに大きくなる。
- (え) 体積は大きく、pH はわずかに小さくなる。
- (お) 体積は小さく、pH はわずかに大きくなる。
- (か) 体積は小さく、pH もわずかに小さくなる。

化学問題 III

次の文を読んで、問1～問4に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。
ただし、原子量はH=1.0, C=12.0, O=16.0とする。

有機化合物を還元する方法として、さまざまな条件下で水素分子を付加させる方法がある。図1に示した一連の反応を考えてみよう。化合物Aは室温で液体であり、これを溶媒に溶かし水素ガスと混合しただけでは還元されなかった。しかし、白金を触媒として用いて常圧で化合物Aと同じ物質の水素分子を付加させたところ、化合物Aがすべて消費され、化合物Bを生じた。さらに、化合物Bに同じ触媒を用いて常圧で水素分子を付加させると、化合物Cが得られた。常圧ではこれ以上の水素分子は付加しなかったが、白金またはニッケルを触媒として用いて化合物Cを十分な量の高圧の水素ガスと反応させたところ、飽和炭化水素Dが得られた。化合物Dは分子量が120.0以下であり、その7.0gを燃焼させたところ、22.0gの二酸化炭素と9.0gの水を生じた。

化合物Bを触媒を用いて水と反応させると、不斉炭素原子とヒドロキシル基をもつ化合物Eを生じた。6.1gの化合物Eを完全に燃焼させたところ、17.6gの二酸化炭素と4.5gの水を生じた。また、室温で化合物Bのクロロホルム溶液に臭素を加えたところ、1molの化合物Bに対して1molの臭素が付加して、化合物Fを生じた。この条件下ではこれ以上の臭素は付加しなかった。

化合物Cに濃硫酸を加え加熱したところ、化合物Gを主成分とする構造異性体の混合物を得た。化合物Gを熔融水酸化ナトリウムと反応させたあと、その生成物の水溶液に二酸化炭素を吹き込むと、化合物Hが得られた。

上記の反応においては、いずれも炭素—炭素間の単結合が切断されることはなかった。また、化合物A～Hはすべて有機化合物である。

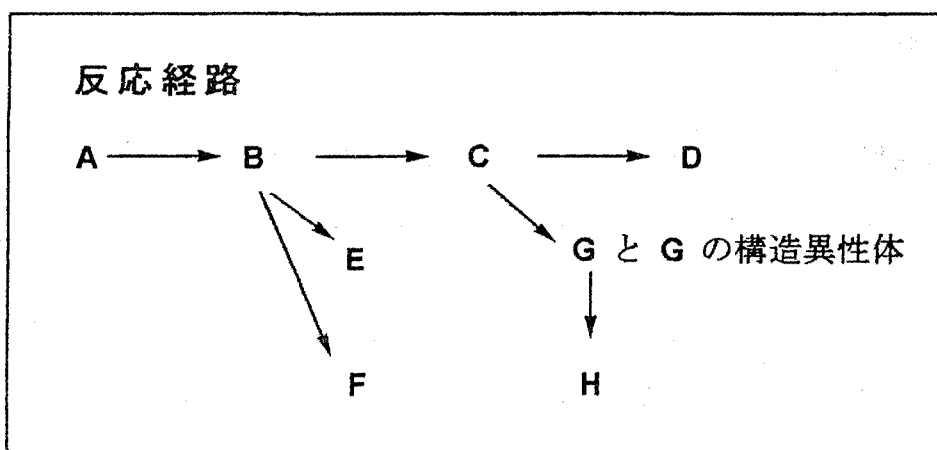


図 1

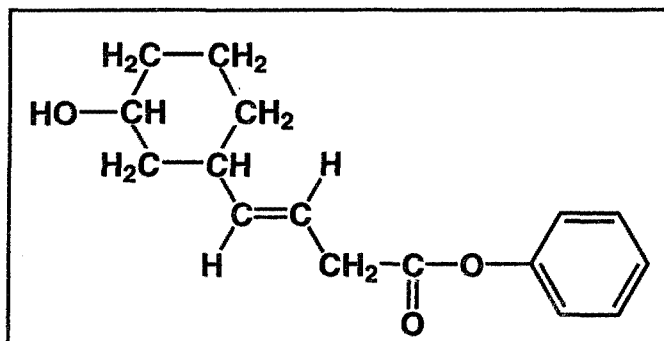
問 1 化合物DとEの実験式(組成式)を、それぞれ記せ。

問 2 次の(ア)~(キ)の測定の中から、化合物Dの分子量をその測定実験だけから決定できるものをすべて選び、その記号を解答欄に記入せよ。ただし、いずれの実験においても温度や圧力は任意に設定でき、測定できる。また、使用する試料や溶媒は任意の量だけとることができる。さらに、使用する溶媒の性質はわかっているものとし、実験を行う温度範囲内で試料は分解しないものとする。化合物Dは溶液中で解離することなく、その蒸気は理想気体として扱うことができるものとする。

- (ア) 化合物Dの固体状態での密度
- (イ) 化合物Dの凝固点
- (ウ) 化合物Dを溶質とする溶液の凝固点
- (エ) 化合物Dを溶質とする溶液の密度
- (オ) 化合物Dの液体状態での密度
- (カ) 化合物Dの沸点
- (キ) 化合物Dの気体状態での密度

問 3 化合物 A, B, D, E の構造式を記入例にならって記せ。

構造式の記入例：



問 4 化合物 C と濃硫酸の反応から得られる生成物 G, およびその構造異性体それぞれについて, 各化合物に含まれる水素原子のひとつを臭素原子に置換したときに得られる化合物(臭素置換体)の構造異性体の数を比較した。このとき, 化合物 G から得られる臭素置換体の構造異性体の数が最も少なかった。化合物 G の構造式を上記の記入例にならって記せ。

化学問題 IV

次の文を読んで、問1～問6に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。
ただし、原子量は $H = 1.0$, $C = 12.0$, $O = 16.0$, $Cu = 63.5$ とする。

6種類の異なる化合物A, B, C, D, EおよびFがある。セルロースをセルラーゼによって加水分解すると、二糖類Aが生成する。同じく二糖類である化合物Bは、デンプンにアミラーゼを十分に作用させたときに得られる主生成物である。1 molの化合物AあるいはBを完全に加水分解すると、2 molの化合物Cを生じる。また、1 molの化合物Dを完全に加水分解すると、化合物Cと化合物Eを各1 mol生成する。

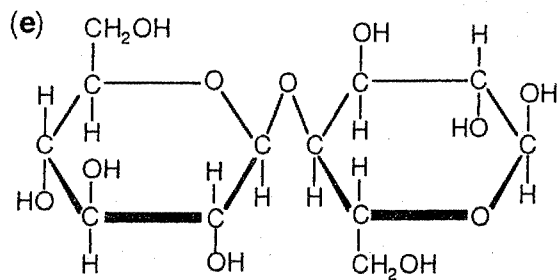
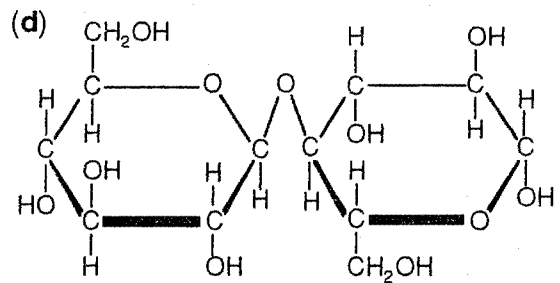
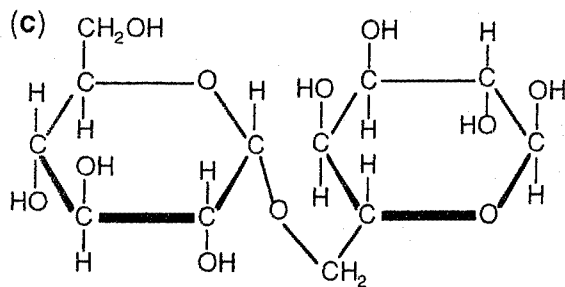
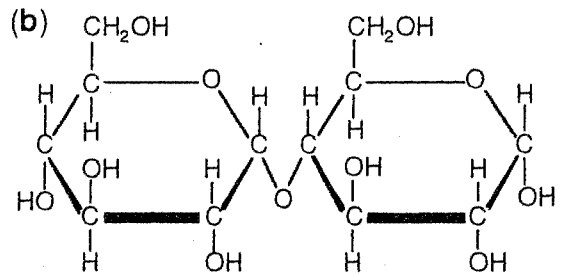
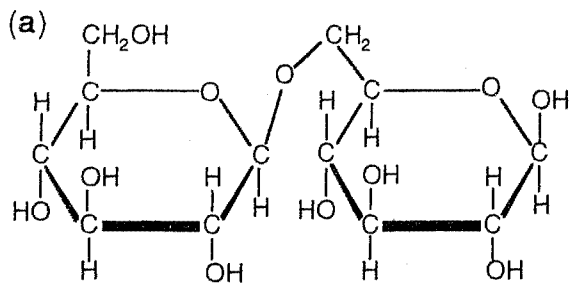
① 化合物Dは砂糖の主成分であり、その水溶液はフェーリング液を還元しない。化合物Fはエステル結合を含んでおり、1 molの化合物Fを希酸により完全に加水分解すると1 molの化合物Cと2 molの酢酸を生じる。

セルロースとアミロースは同じ化合物Cのポリマーであるが、アミロースのみが **ア** 反応を示して濃青色を呈する。これはセルロース分子が直線状の構造をとるのに対して、アミロース分子が **イ** 状の構造をとるためである。また、セルロースは水に不溶性であるが、これはセルロース分子どうしがヒドロキシル基を介して **ウ** 結合をつくり、水分子を入り込ませないためである。しかし、セルロース分子内のヒドロキシル基の一部をエーテルにすると、分子間の **ウ** 結合が一部消失するため、水に溶解するようになる。セルロースのヒドロキシル基の一部をメチルエーテルとしたメチルセルロースは、工業分野や医薬分野において乳化剤や安定剤などとして用いられている。

ところで、重合度 n のセルロースの分子量は、くり返し単位の分子量に基づいて $162n$ と表される。同様に、重合度 n のメチルセルロースXの場合、セルロースのくり返し単位あたりに含まれるメチルエーテルの個数を a 個とすると、Xの分子量は a と n を用いて **エ** と表される。また、1 molのXに含まれる炭素の質量は **オ** gと表される。したがって、いまXの元素分析をおこなった結果、炭素の質量百分率が50.0%であったとすれば、 a の値は **カ** と求められる。

問 1 化合物B, DおよびEの名称を記入せよ。

問 2 以下の構造式(a)~(e)のうち, 化合物Aの構造として正しいものはどれか, 記号で記入せよ。



問 3 下線部①に関連する以下の問いに答えよ。

34. 20 g の化合物Dを1 lの水に溶解し、ある条件下でインベルターゼによる加水分解を行った。この反応液に十分な量のフェーリング液を作用させたところ、20.02 gの赤色化合物が沈殿として得られた。この反応液における化合物Dの加水分解率は何%か、小数点以下1けたまで記入せよ。なお、1 molの単糖は1 molの赤色化合物の沈殿を生じるものとする。

問 4 水溶液中の化合物Cは、図1に示す3通りの異性体の平衡混合物として存在する。しかし、環状構造の位置番号1の炭素原子上のヒドロキシル基がエーテル結合やエステル結合をつくると、図1のような相互変換ができなくなる。化合物Cと同様に水溶液中で容易に相互変換の可能な異性体を1種類の化合物とみなすものとする、下線部②の条件に適合する化合物Fは何種類存在するか、その数を記入せよ。なお、化合物Cの環状構造として図1に示したものの以外(五員環構造など)は考慮しないものとする。

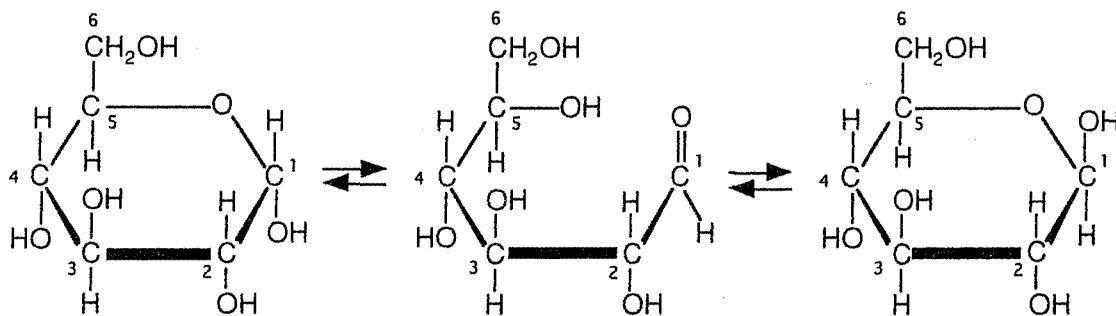


図 1

問 5 ~ に適切な語句を記入せよ。

問 6 および に適切な数式を記入せよ。また、 に適切な数値を小数点以下1けたまで記入せよ。

化学問題は、このページで終わりである。