

化 学

解答は全て各問題の指示にしたがって解答用紙の該当欄に記入せよ。必要があれば次の数値を用いよ。

原子量：H = 1.0, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0, S = 32.0

気体定数： $8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{l} / (\text{mol} \cdot \text{K})$

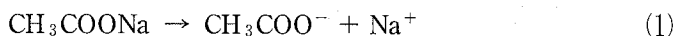
0℃の絶対温度：273 K

1 次の I, II に答えよ。

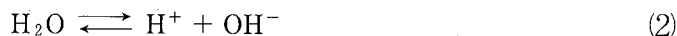
I 次の文章を読み、問1～問4に答えよ。ただし、物質Aの濃度を[A]で表わすこととし、一例として水素イオン濃度は $[\text{H}^+]$ と書くことにする。また、計算値は有効数字2桁で答えよ。

酢酸 CH_3COOH の水溶液 10.0 ml をビーカーにとり、**(ア)** 指示薬を2～3滴加え、0.050 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液をビュレットにより少しずつ滴下した。水酸化ナトリウムを 12.0 ml 滴下したとき、溶液の色は無色から淡赤色へ変化した。⁽¹⁾

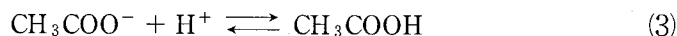
酢酸水溶液への水酸化ナトリウムの滴下による滴定の終点では酢酸ナトリウム CH_3COONa が生成した。 CH_3COONa は水中で以下のように電離する。



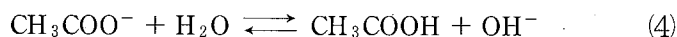
また、水もわずかに電離している。



酢酸イオンと水素イオンとの反応は、以下ようになる。



酢酸イオンの加水分解反応を考えると、以下ようになる。



結果として $[\text{OH}^-]$ が $[\text{H}^+]$ より くなるため、 CH_3COONa 水溶液は 性を示す。

一方、滴定前の酢酸水溶液の pH は以下のように計算できる。

酢酸の酸解離定数 K_a は、

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.67 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

である。ここで、 $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx [\text{H}^+]$ に近似できるので、 K_a を電離度 α と酢酸濃度 c により書き表すと、以下ようになる。

$$K_a = \frac{\text{(イ)}}{(1 - \alpha)}$$

α は極めて小さいので、 $1 - \alpha \approx 1$ と近似できる。水素イオン濃度を計算すると mol/l になる。ゆえに、 $\text{pH} = \text{(エ)}$ となる。

問 1 にあてはまる最も適切な指示薬を以下の中から一つ選び、番号で答えよ。

- ① クレゾールレッド ② メチルレッド ③ メチルパープル
④ フェノールフタレイン ⑤ リトマス

問 2 下線部(1)の滴定量から滴定前の酢酸濃度 (mol/l) を計算せよ。

問 3 と にあてはまる語句を記入せよ。

問 4 にはあてはまる式を、 と には計算値を記入せよ。

II 次の文章を読み、問1～問4に答えよ。ただし、各成分の濃度は質量パーセント濃度(%)とする。蒸気は理想気体とみなし、発生した蒸気は全て凝縮されたとする。また、蒸気発生中に原料液の組成と蒸気温度は変化しないとする。

図1に示す蒸留装置を用いて、大気圧下でエタノールと水の混合溶液の分留実験を行う。エタノールと水の混合液(原料液)を加熱し、その全蒸気圧が大気圧に達すると溶液が沸騰する。このとき、大気圧が $P = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ であり、水の蒸気圧を p_w 、エタノールの蒸気圧を p_e とすると、次式が成り立つ。

$$P = \boxed{\text{(a)}} = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$$

エタノールの方が水より蒸発しやすいため、発生した蒸気を凝縮させるとエタノールが濃縮された留出液が得られる。

図1の蒸留装置に、エタノールを25%含む原料液を入れて沸騰させた。発生した蒸気を凝縮させると、エタノールを69%含む留出液が1.0g得られた。留出液中には、エタノールが $\boxed{\text{(b)}} \times 10^{-2} \text{ mol}$ 、水が $\boxed{\text{(c)}} \times 10^{-2} \text{ mol}$ 存在することから、蒸気中のエタノールの分圧は $\boxed{\text{(d)}} \times 10^4 \text{ Pa}$ 、水の分圧は $\boxed{\text{(e)}} \times 10^4 \text{ Pa}$ である。このときの蒸気の温度が 87°C であった。よって、この温度での発生した蒸気の体積は $\boxed{\text{(f)}} \text{ l}$ である。

分留によって得られた留出液を原料液として再度使用し分留操作を繰り返せば、エタノール水溶液から水を全て除去できると考えられる。しかし実際は、原料液のエタノール濃度が96%以上になると、原料液と留出液に含まれるエタノール濃度はほぼ等しくなるため、図1の蒸留装置ではエタノールを96%以上に濃縮することは非常に困難となる。

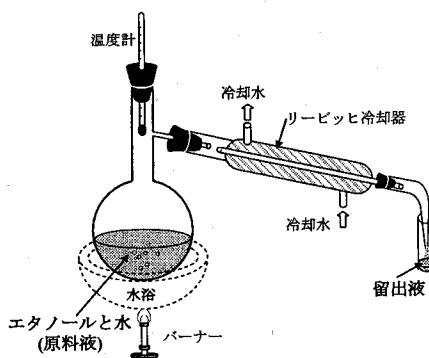


図1 蒸留装置

問 1 にあてはまる適切な式を、水蒸気圧 p_w とエタノール蒸気圧 p_e を用いて示せ。

問 2 ~ にあてはまる適切な数値を、それぞれ(ア)~(イ)から選び、記号で答えよ。

- | | | | | |
|---------|---------|---------|---------|---------|
| (ア) 1.5 | (イ) 1.7 | (ウ) 2.2 | (エ) 2.8 | (オ) 3.8 |
| (カ) 4.4 | (キ) 4.7 | (ク) 5.0 | (ケ) 5.3 | (コ) 5.6 |
| (サ) 6.2 | (シ) 7.2 | (ス) 7.8 | (セ) 8.3 | (ソ) 8.5 |

問 3 にあてはまる適切な数値を、有効数字 2 桁で答えよ。

問 4 下線(1)と下線(2)の事実をもとに、原料液と留出液に含まれるエタノール濃度の関係を示す最も適切なグラフを図 2 の(ア)~(カ)の中から一つ選び、記号で答えよ。

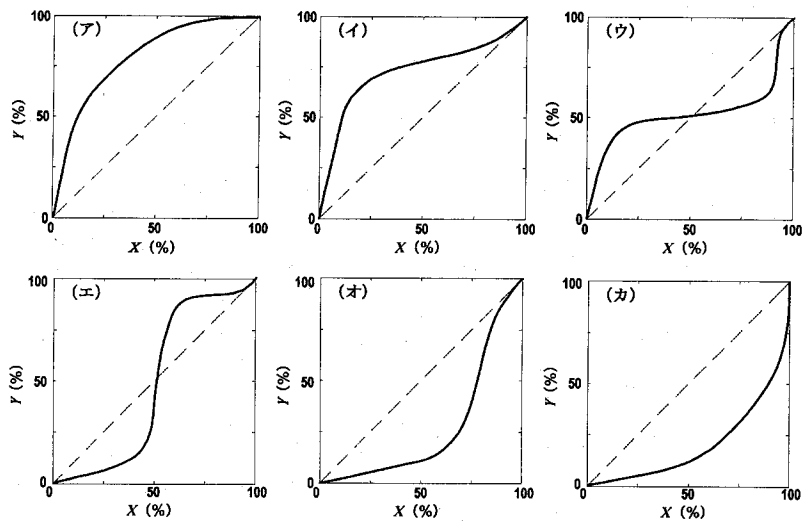
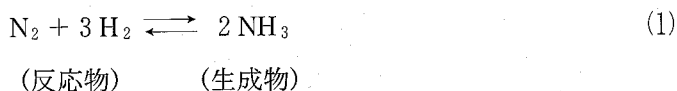


図 2 原料液中エタノール濃度と留出液中エタノール濃度の関係
 X : 原料液中エタノール濃度(%), Y : 留出液中エタノール濃度(%)

2 次の I, II に答えよ。

I 次の文章を読み、問 1～問 4 に答えよ。

気体の水素と窒素を混合し、高温に保つと以下の式で表される可逆反応によりアンモニアが生成する。



問 1 アンモニアは工業的には(1)式に基づいた反応によって生産されており、鉄を主成分とした触媒が用いられている。この生産方法の名称を記せ。

問 2 水素分子ならびに窒素分子の結合エネルギーはそれぞれ 430 kJ/mol ならびに 960 kJ/mol であり、アンモニア分子の N-H 結合の結合エネルギーは 390 kJ/mol である。(1)式の反応の熱化学方程式 $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 = 2 \text{NH}_3 + Q$ (kJ) における熱量 Q (kJ) を求めよ。

問 3 (1)式の反応において、触媒を用いない場合のアンモニアの生成量と反応時間との関係を表す曲線を解答用紙に示してある(図中の点線)。温度を変化させず、この反応において鉄触媒を用いた場合、アンモニア生成量と反応時間との関係を表す曲線の概略はどのようになるか。解答用紙の図中にその曲線を描け。

問 4 (1)式の反応が平衡に達しているとき、次の(イ)~(ニ)の作用を外部から加えた。

- (イ) 温度と体積を一定に保ちながら、水素ガスを加える。
- (ロ) 温度と圧力を一定に保ちながら、ヘリウムガスを加える。
- (ハ) 温度と体積を一定に保ちながら、ヘリウムガスを加える。
- (ニ) 温度を一定に保ちながら、圧縮する(圧力を高くする)。

このとき、(1)式の平衡は、どのように変化するか。(イ)~(ニ)に対し、それぞれ次の(a)~(c)の中から正しいものを一つ選び、記号で答えよ。

- (a) 反応物の方に(左に)移動する。
- (b) 生成物の方に(右に)移動する。
- (c) どちらにも移動しない。

II 次の文章を読み、問1～問4に答えよ。

金のコロイド溶液がある。このコロイド溶液を限外顕微鏡で観察するとコロイド粒子が不規則に動いているのがわかる。このような粒子の動きを (a) という。

コロイドは、水との親和性の程度に応じて、疎水コロイドと親水コロイドに分類でき、金のコロイドは疎水コロイドである。親水コロイドを形成するゼラチンなどは分子量が大きく、分子1個でコロイド粒子の大きさをもつ。このようなコロイドは (b) コロイドとよばれる。一方、セッケン水のように、多数の分子が会合して形成するコロイドはミセルコロイドとよばれる。比較的濃度の高いゼラチンの水溶液(3～5%程度)は、高温では流動性をもつ (c) であるが、冷却すると流動性を失い (d) となる。親水コロイドに多量の電解質を加えるとコロイドを沈殿させることができる。この方法を (e) とよぶ。

問1 (a) ～ (e) にあてはまる適切な語句を記せ。

問2 下線部において、沈殿させるために多量の電解質が必要な理由について、正しい理由を次の(ア)～(エ)から全て選び記号で答えよ。

- (ア) 親水コロイド粒子の表面は、電荷が無く中性であり、多量のイオンによって表面の電荷量が大きく変化するため。
- (イ) 多量のイオンによりコロイド溶液中の水分子の運動が抑制されるため。
- (ウ) 親水コロイド粒子表面の水和分子を引き離すために、多量のイオンが必要となるため。
- (エ) 電荷を帯びたコロイド粒子の表面に、静電引力によりイオンが強く吸着し、粒子間の反発が小さくなるため。

問 3 疎水コロイドも電解質を加えることによって沈殿させることができるが、疎水コロイドに親水コロイドを十分加えると沈殿が起こりにくくなる。このように沈殿を妨げる目的で加えられる親水コロイドを何とよぶか記せ。

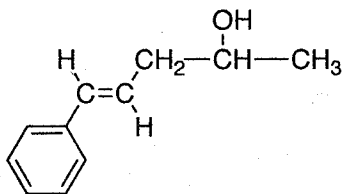
問 4 次の(い)～(と)は、コロイドが示す特徴的な現象を述べている。

(1)凝析, (2)チンダル現象, (3)透析, に最も深く関連する適切な文をそれぞれ二つずつ選び記号で答えよ。

- (い) 濁った水にミョウバンを入れると、水が澄んでくる。
- (ろ) 霧のとき、クルマのヘッドライトの光の道筋が見えることがある。
- (は) デンプン水溶液中に混入したブドウ糖を除去するには、セロハンなどの半透膜を用いる。
- (に) 河川の河口には、三角州ができやすい。
- (ほ) 墨汁は、炭素のコロイドにニカワを入れ、安定化させて作る。
- (へ) セッケン水は、白く濁っている。
- (と) 膜を用いた血液浄化では、血液中の老廃物を除去している。

3 次の I, II に答えよ。なお、構造式については記入例にならって示せ。

(記入例)



I 次の芳香族化合物に関する文章を読み、問 1～問 4 に答えよ。

エーテル溶液中の芳香族化合物 A, B, C, D を分離するための実験を行い、以下の結果を得た。ただし、分離は完全に行われたものとする(図 1)。

実験 1 試料溶液を分液漏斗に入れ、これに 2 mol/l 塩酸を加えた。よく振って静置し、上層のエーテル層(a1)と下層の水層(b1)に分離した。b1には化合物 A 由来の化合物 E が含まれていた。

実験 2 実験 1 のエーテル層(a1)に 3 mol/l 水酸化ナトリウム水溶液を加えた。よく振って静置し、上層のエーテル層(a2)と下層の水層(b2)に分離した。a2 中には化合物 D が含まれていた。

実験 3 実験 2 の水層(b2)に気体 X を十分通じた後、この水溶液にエーテルを加えた。よく振って静置し、上層のエーテル層(a3)と下層の水層(b3)に分離した。a3 には化合物 B が含まれていた。b3 には化合物 C 由来の化合物 F が含まれていた。

実験 4 実験 3 の水層(b3)に 2 mol/l 塩酸を少しずつ加え、生じた沈殿をろ過し、化合物 C とろ液を分離した。

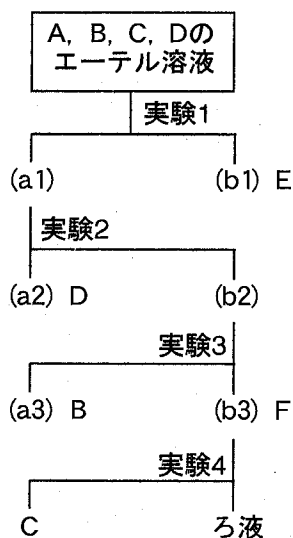


図 1

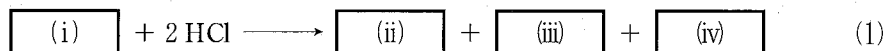
問 1 化合物 A~C は次の 5 個の化合物のうちのいずれかである。化合物 A~C の適切な構造式を示せ。

トルエン、フェノール、アニリン、安息香酸、ナフタレン

問 2 化合物 E, F の適切な構造式を示せ。

問 3 気体 X の実験室的発生方法を次の化学反応式(1)に示した。

~ に適切な化学式を記入し、化学反応式(1)を完成させよ。なお、 が気体 X である。



問 4 化合物 D (分子量は 150 以下) 1.34 mg を燃焼したところ、二酸化炭素 4.40 mg と水 1.26 mg が得られた。化合物 D の分子式を記せ。また、化合物 D として考えられる化合物の中で、不斉炭素原子をもつものの構造式を一つ示せ。

II 次の文章を読み、問1～問4に答えよ。

セルロースは植物により作られる天然高分子化合物で、 $(C_6H_{10}O_5)_n$ の分子式で示される。セルロースは 単位が直鎖状に連なった構造をもつ。セルロースは酵素により二糖類に分解され、さらに別の酵素により単糖である へ分解される。

一方、デンプンは、 単位で構成され、直鎖状の と枝分かかれのある の二種類の成分を含む。デンプンは という酵素により二糖類である に分解され、さらに という酵素で へ分解される。 は別の酵素の働きによりエタノールと二酸化炭素に分解される。

問1 文中の ～ にあてはまる物質名を記せ。

問2 文中の , にもっとも適する語句を下から選び、記号で答えよ。

(ア) α -グルコース

(イ) β -フルクトース

(ウ) β -ガラクトース

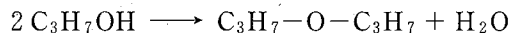
(エ) β -グルコース

(オ) ϵ -カプロラクタム

(カ) α -アミノ酸

問3 からエタノールを生成する反応式を記入例にならって記せ。

(記入例)



問4 セルロースから を経てエタノールを生成する反応が完全に進行した場合、324gのセルロースから得られるエタノールは何グラムか。有効数字3桁で答えよ。