

1 次の文章(I)と(II)を読み、問1から問8に答えよ。

(I) 純物質は、温度と圧力により固体、液体、気体のいずれかの状態をとる。この三態間の状態変化のうち、液体が気体になる変化を蒸発、逆に気体が液体になる変化を 、固体が気体になる変化を と呼ぶ。また固体が液体となることを といい、その変化に必要な熱量を 熱と呼ぶ。さらに液体が固体になる変化を凝固と呼び、凝固が起こる温度を凝固点という。

状態が変化するのに必要な熱量は、分子間力と密接に関連する。分子間力の種類や大きさは、物質の種類によって異なる。分子量がほぼ等しい物質では、極性の大きい物質ほど沸点や融点が なる傾向にある。これは極性が大きくなると分子間力が なるためである。一定の圧力下で物質を加熱したとき、固体が液体になるのに必要な熱量は、液体が気体になるのに必要な熱量に比べて、一般に 。

物質の状態変化は、物質の性質を調べる方法としても利用することができる。例えば、溶液の凝固点は純溶媒の凝固点より低い。これを凝固点降下という。分子量の異なる種々の非電解質を水に溶解させて、凝固点を測ったところ、実験結果は図1の実線3で表されることがわかった。また、電解質であるNaClまたはCaCl₂を溶解させた実験結果は、図の直線1から5のうち、NaClは直線 で、CaCl₂は直線 で表わされた。

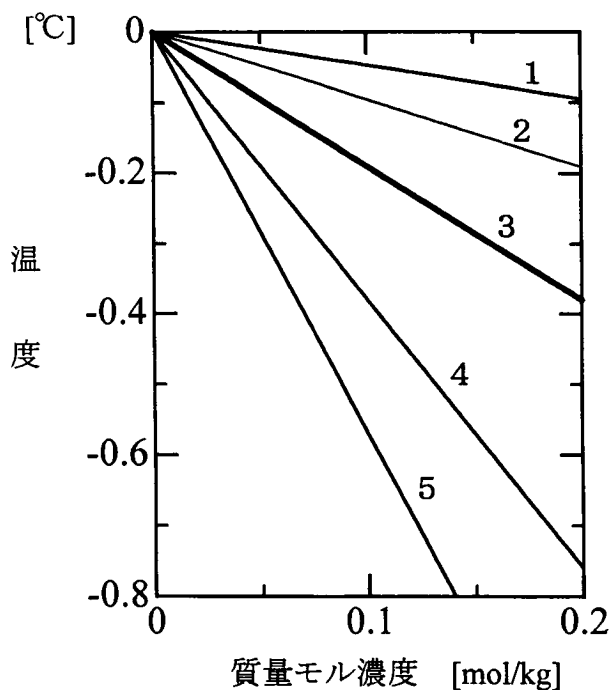


図1 種々の物質の凝固点と濃度の関係

問 1 文中の空欄 から に適する語句を入れよ。

問 2 次の物質のうち極性分子であるものをすべて選び、その分子式で示せ。

C_2H_6 , O_2 , N_2 , HCl , NO , CH_4 , CH_3OH , CO_2

問 3 空欄 と に入る数字は、それぞれ図1の直線1から5のいずれか。

問 4 ある非電解質 5.00 g を 1 kg の水に溶かして凝固点を測定したところ、凝固点は $0.30\text{ }^\circ\text{C}$ 降下した。図1の実線3は 1 mol/kg の濃度増加により $1.9\text{ }^\circ\text{C}$ 減少する直線である。この結果を用いて非電解質の分子量を有効数字2桁^{けた}で求めよ。またその計算過程も示せ。

(II) 気体の性質を調べるために、図2の装置を用いて、以下のような方法により、圧力を測定した。

まず、AとBの容器内を真空にした後コック1とコック2を閉じ、容器Aにコック3を通して気体を導入した。次にコック3を閉じて圧力 P_1 を測定した後、コック2を開いて気体を容器Bに導入し、圧力一定となつてからその圧力 P_2 を測定した。

以上の実験を温度一定の条件下で、気体の種類を変え、種々の圧力に対して行ったところ、圧力が低い場合には圧力比 P_1/P_2 は気体の種類によらず一定となつた。^(a)この場合、容器Aの容積 V_A と容器Bの容積 V_B の比は、 $V_A/V_B =$ から求めることができる。

図2の測定装置を用いると、容器Aと容器Bに別々の気体を導入することができる。実験では、容器Aに圧力0.800 atmの気体Xを導入し、一方容器Bには圧力0.400 atmの別の気体Yを導入した。コック1とコック3を閉じたまま、コック2を開いてしばらく放置し、気体Xと気体Yを完全に混合させた。二つの気体は混合しても反応しなかった。この混合気体の圧力の測定結果は、理想気体を仮定して計算した結果と一致した。^(b)

問5 理想気体を仮定して空欄 の中を適当な式で埋めよ。

問6 圧力の高い条件で測定を行うと、下線(a)の結果は理想気体からの予想とは異なつた。そのずれ方は、温度や気体の種類によって異なつていた。このように実在気体の挙動が理想気体からずれる原因を2つ述べよ。

問7 下線部(b)の混合気体の圧力を $V_A/V_B = 1.5$ として有効数字2桁^{けた}で求めよ。またその計算過程も示せ。

問8 問7の混合気体中における気体Xの分圧を有効数字2桁^{けた}で計算せよ。またその計算過程も示せ。

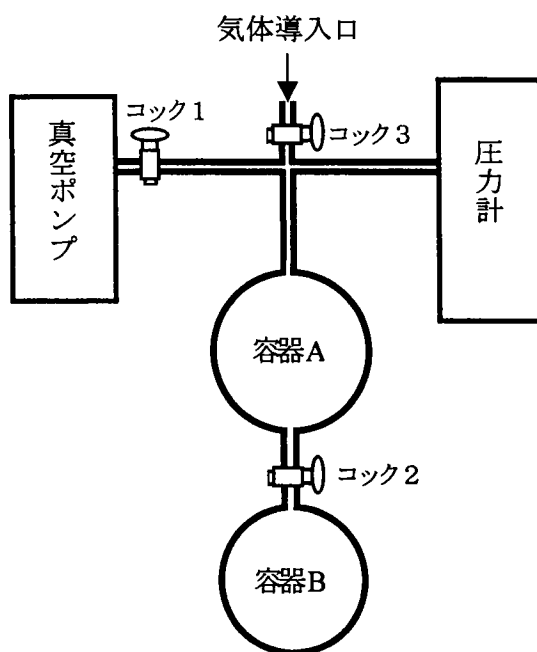


図2 圧力測定装置

2 次の文章(I)および(II)を読み、問1から問8に答えよ。計算値は有効数字2桁^{けた}で示せ。

(I) 塩素の単体は化学的に活性であり、いろいろな物質と反応する。この性質を利用して、さまざまな物質を合成することができる。塩素を実験室で発生させる方法のひとつに、過マンガン酸カリウムと濃塩酸との反応^(a)がある。この反応では過マンガン酸イオンは濃塩酸の塩化物イオンを酸化し、その結果マンガンの酸化数は反応後には反応前よりも5だけ小さくなる。

このようにして発生させた塩素は微量の不純物を含んでいる。そこで、まず水の入った洗気びんを通して不純物である塩化水素ガスを除いた後、十酸化四リンを詰めたガラス管を通して **ア** を除いてから、以下の実験に使用した。

実験1 塩素をガラスびんに満たし、その中にカリウムを入れたところ激しく反応し、白色の固体として **イ** が生成した。

実験2 塩素をガラスびんに満たし、その中に加熱した銅線を入れたところ、激しく反応し、黄褐色の固体が生成した。この固体を取り出して水にと^(b)かし、大量のアンモニア水を加えると、深青色の溶液が得られた。

実験3 塩素を臭化ナトリウム水溶液に通したところ、水溶液は赤褐色になった。この水溶液に四塩化炭素を加え振り混ぜたところ、赤褐色の物質は四塩化炭素に抽出された。この赤褐色の物質は **ウ** である。

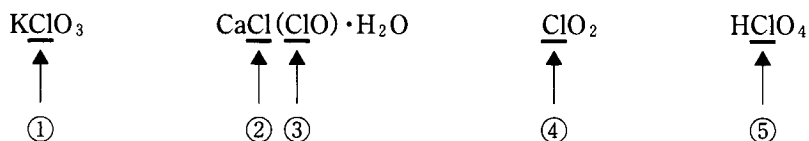
実験4 ベンゼンに鉄粉を触媒として加えたものに、塩素を暗所でベンゼンと同じ物質量だけ通したところ **エ** が生成した。**エ** はベンゼンより沸点の高い無色の液体である。

問 1 文中の空欄 ア に適当な語句を，空欄 イ に適当な組成式を，また空欄 ウ および エ に適当な分子式を入れよ。

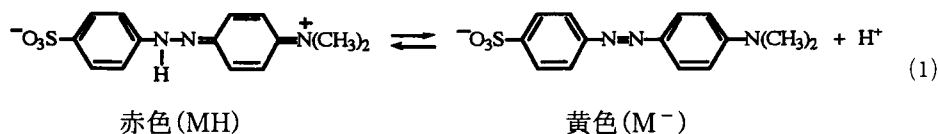
問 2 下線部(a)および(b)の変化を化学反応式で示せ。

問 3 下線部(a)の反応で 0.50 mol の塩素を発生させるのに必要な過マンガン酸カリウムは何グラムか。計算過程も示せ。ただし十分な量の濃塩酸を用い，過マンガン酸カリウムは下線部(a)の反応によってすべて反応するとして計算せよ。

問 4 塩素はいろいろな酸化数をとることが知られている。以下の塩素化合物中の下線を付した塩素(①から⑤)の酸化数を答えよ。



(II) 中和滴定に用いる指示薬は、水溶液の pH の変化にともないその色を変える。これは、指示薬の多くが弱酸あるいは弱塩基であって、水溶液中では電離平衡状態にあるためである。たとえば、メチルオレンジは(1)式で示した電離平衡状態にある。

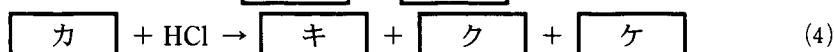


(1)式中の赤色のイオンを MH, 黄色のイオンを M^- で表す。MH と M^- のモル濃度をそれぞれ $[MH]$, $[M^-]$ で表し、水素イオン濃度 $[H^+]$ を用いて、電離定数 K は(2)式のように表される。

$$K = \frac{[M^-][H^+]}{[MH]} \quad (2)$$

$K = 3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ とすると、水溶液の pH が のときに $[MH]$ と $[M^-]$ が等しくなる。この pH の前後では $[MH]$ と $[M^-]$ の大小関係が逆転し、それにともな^(c)って水溶液の色は著しく変化する。

強塩基と弱酸の塩である炭酸ナトリウムを水にとかすと、その水溶液は塩基性を示す。この水溶液に塩酸水溶液を加えていくと、(3)式と(4)式で示した中和反応がこの順に段階的に起こり、滴定曲線は 2 段階になる。



(3)式と(4)式の反応の中和点の pH は異なるので、変色域の異なる指示薬を用いて滴定すると、それぞれの中和反応の終点を知ることができる。(3)式の反応の終点を知るための指示薬としてはフェノールフタレインが用いられ、^(d)また(4)式の反応の終点を知るためにはメチルオレンジが用いられる。

問 5 空欄 に適当な数値を入れよ。また空欄 から に適当な化合物の化学式を入れ、化学反応式を完成させよ。

問 6 下線部(c)で、 $[MH]$ と $[M^-]$ の比が0.1から10となるpHの範囲をメチルオレンジの変色域としたとき、その範囲を記せ。「pH 1.5~9.0」のように答えよ。また計算過程も記せ。

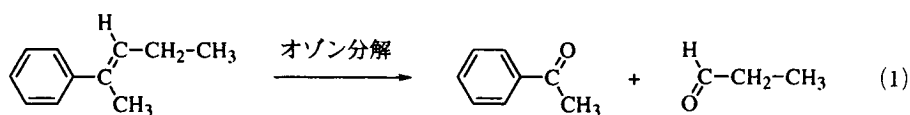
問 7 次のAからFの化合物をそれぞれ純水にとかし、そこへ少量のメチルオレンジ溶液を加えたとき、水溶液が赤色を呈すると予想されるものはどれか。記号で答えよ

- | | |
|------------|------------|
| A) 二酸化窒素 | B) 硫酸ナトリウム |
| C) 酸化カルシウム | D) ヨウ化カリウム |
| E) 三酸化硫黄 | F) 酢酸ナトリウム |

問 8 未知濃度の炭酸ナトリウム水溶液 X を用い、下線部(d)を参考にして以下の滴定を行った。この水溶液 20 ml をとり、メチルオレンジを指示薬として加え、0.10 mol/l 塩酸水溶液を滴下した。溶液の色が変化するのに必要な 0.10 mol/l 塩酸水溶液の量は 16 ml であった。水溶液 X 中の炭酸ナトリウムのモル濃度はいくらか。計算過程も示せ。

- 3 オゾン分解について説明した以下の文章と、分子式 $C_{20}H_{22}$ の炭化水素 **A** について行った実験 1 から実験 6 の結果に基づき、問 1 から問 8 に答えよ。構造式は (1) 式の中に示した例にならって書け。ただし、光学異性体は区別しなくてよい。

オゾンを用いると、炭素-炭素二重結合を切断し、ケトンあるいはアルデヒドを得ることができる。これをオゾン分解と呼び、古くから有機化合物の構造決定に用いられてきた。通常、ベンゼン環は反応せずに残る。(1) 式にその例を示す。



実験 1 白金触媒を用いて **A** と水素を反応させると化合物 **B** が得られた。**B** の分子式は $C_{20}H_{26}$ であった。

実験 2 **A** に対してオゾン分解を行うと化合物 **C** と **D** が得られた。分子式は **C** が C_8H_8O 、**D** が $C_4H_6O_2$ であった。

実験 3 フェーリング液に **C** を加えて加熱すると赤褐色の沈殿が生じた。
(a)

実験 4 過マンガン酸カリウムを用いて **C** を酸化すると化合物 **E** になった。**E** は *p*-キシレンからも合成することができる。また、**E** をエチレングリコールと縮合重合させると衣料品などによく用いられるポリエステルになる。

実験 5 ガラス製の試験管に入れたアンモニア性硝酸銀溶液に **D** を加えて加熱すると試験管の内側が鏡のようになった。

実験 6 **D** の溶液に水酸化ナトリウム水溶液とヨウ素を加えると特有のにおいのある黄色沈殿を生じた。
(b)

問 1 下線部(a)の沈殿は何か，化学式で示せ。

問 2 E の構造式を書け。

問 3 C の構造式を書け。

問 4 下線部(b)の沈殿は何か，化学式で示せ。

問 5 D の構造式を書け。

問 6 A の構造として可能なものはいくつあるか。また，そのうち一つの構造式を書け。

問 7 B の構造式を書け。

問 8 A から E のうち，不斉炭素原子を持つ化合物はどれか，記号で答えよ。