

化 学

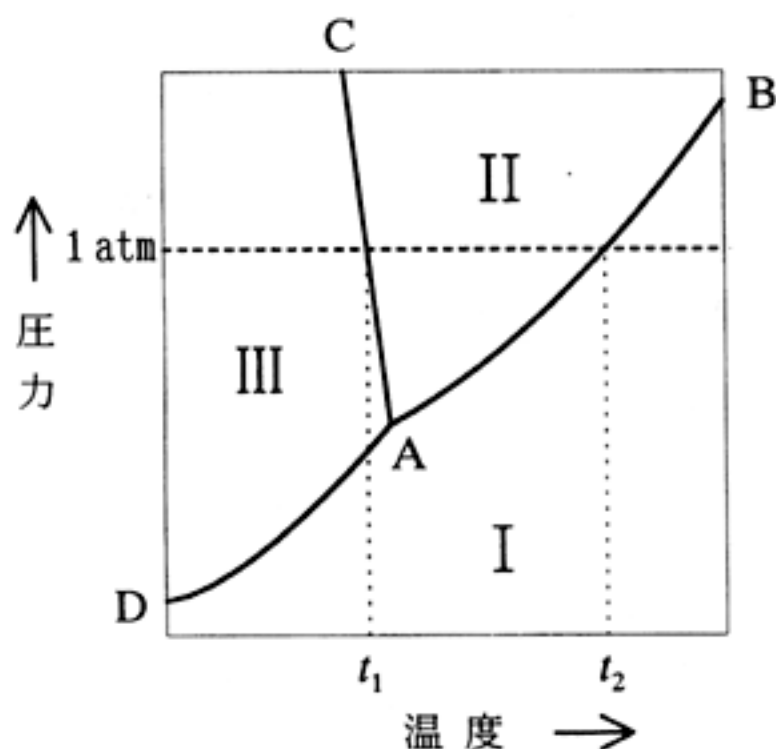
第 1 問 (30点)

次の問1と問2に答えよ。

問1 物質は、固体・液体・気体の状態をとり、圧力や温度を変えると状態が変化する。

次の説明文を読み、(1)～(4)の問いに答えよ。

右図は、水がどのような状態にあるかを表している。曲線 AB は、蒸気圧曲線とよばれ、状態 I と状態 II が共存するときの圧力（蒸気圧）と温度の関係を示す。同様に、曲線 AC は状態 II と状態 III が共存し、また曲線 AD は状態 III と状態 I が共存するときの圧力と温度の関係を示す。外圧が 1 atm のとき、水の凝固点は t_1 、沸点は t_2 となる。



- (1) 状態 I, II, III の状態名を書け。
- (2) 状態 I から状態 II, 状態 III から状態 II, 状態 III から状態 I への状態変化を何とよぶか。
- (3) 外圧が低くなると、水の凝固点と沸点はそれぞれどのように変化するか。
- (4) 不揮発性の物質を水に溶かした溶液の蒸気圧曲線はどのようになるか、その概形を描け。また、1 atm のもとでのこの溶液の沸点を作図によって図中に示せ。

問2 ベンゼン溶液の凝固点降下に関して、次の文章中の と に適当な数値を、 と に適当な語句を入れよ。

溶液の凝固点は、純溶媒の凝固点よりも低くなり、その差を凝固点降下度という。希薄溶液の凝固点降下度は、溶質の種類にかかわらず、一定質量の溶媒に溶けている溶質粒子の物質量に比例する。このときの比例定数は、溶媒 1 kg 中に 1 mol の溶質粒子が存在するときの溶液の凝固点降下度に相当し、この比例定数を凝固点降下定数とよぶ。

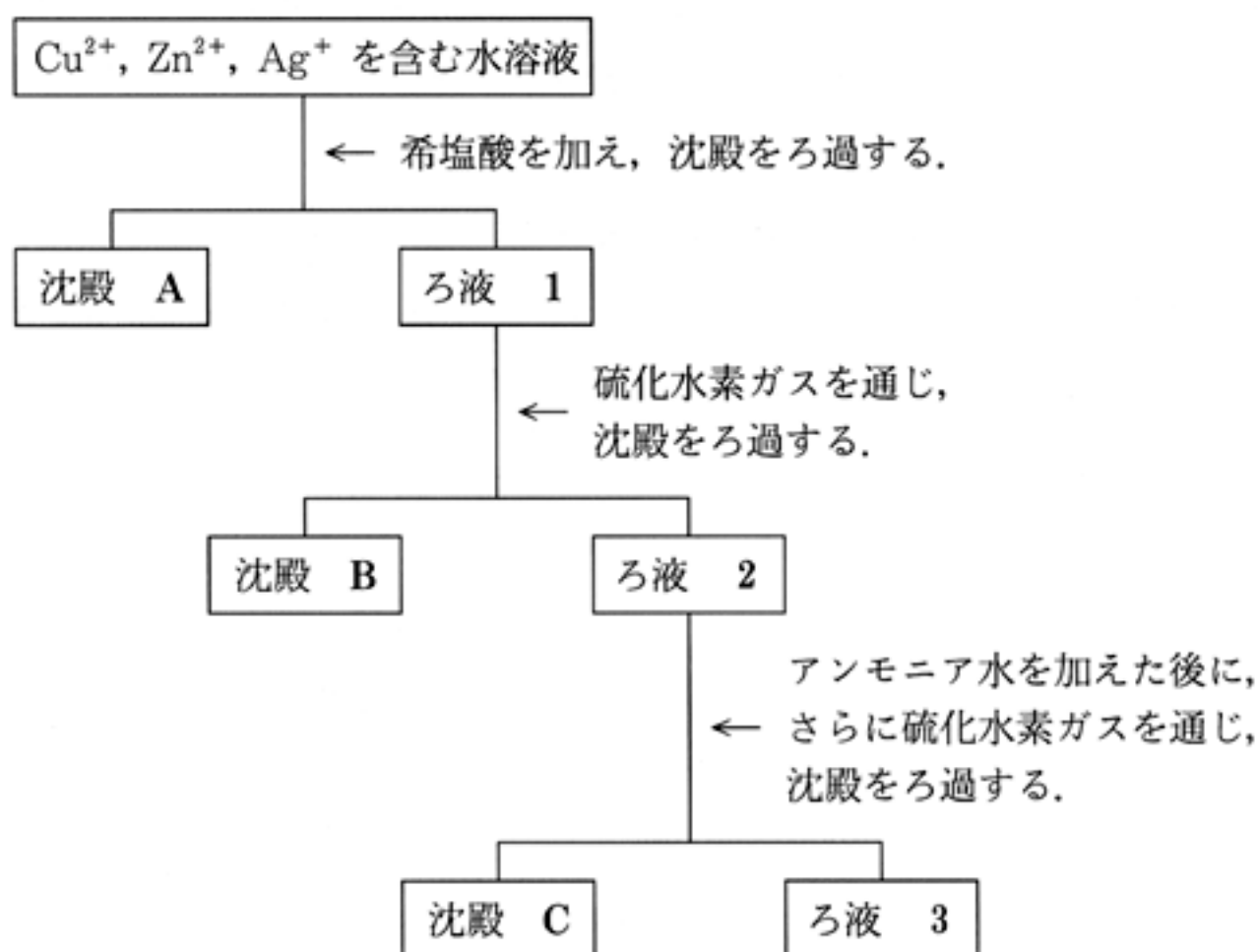
純粋なベンゼンの凝固点は 5.53°C 、ベンゼンの凝固点降下定数は $5.04\text{K}\cdot\text{kg}/\text{mol}$ である。1.00 kg のベンゼン中に 0.500 mol の溶質粒子が存在するときの溶液の凝固点は、 $^{\circ}\text{C}$ である。しかし、0.500 mol の酢酸を 1.00 kg のベンゼンに溶かした溶液の凝固点は、 4.27°C であった。酢酸のベンゼン溶液の凝固点降下度から、ベンゼン 1.00 kg 中の溶質粒子の物質量は mol と計算される。これらのことから、ベンゼン溶液中の酢酸は、分子間の 結合により を形成していることがわかる。

化 学

第 2 問 (35点)

次の問 1 と問 2 に答えよ。

問 1 下図に示した操作によって、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ag^+ を含む水溶液から、それぞれの金属イオンを分離して、沈殿 A、B、C を得た。(1)～(3)の問いに答えよ。



- (1) 沈殿 A、B、C の化学式を書け。
- (2) A に過剰のアンモニア水を加えると、A は錯イオン D となって溶解した。B を少量の濃硝酸に溶かした後、濃アンモニア水を加えると、B は錯イオン E となって深青色を呈した。D と E の化学式と形の名称を書け。形の名称の記入例：正三角形
- (3) 上図の操作によって、ろ液 1 に含まれる 2 種類の金属イオンを、B と C の沈殿として分離できたのはなぜか。硫化水素の電離平衡を式で書き、この電離平衡と、B および C の溶解平衡に基づいて、分離できた理由を説明せよ。

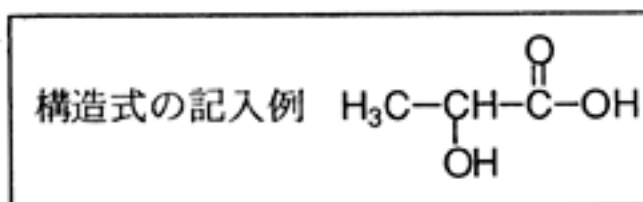
問2 鉛蓄電池は、電解液である希硫酸に、鉛 Pb と酸化鉛(IV) PbO_2 を電極として浸した二次電池である。(1)～(5)の問いに答えよ。

- (1) 鉛蓄電池の構成を表す式を、負極を左側、正極を右側にして書け。
- (2) 電解液である希硫酸の質量パーセント濃度は25%で、その密度は 1.2g/cm^3 である。希硫酸のモル濃度を求めよ。原子量には次の数値を用いよ。
 $\text{H} = 1, \text{O} = 16, \text{S} = 32$
- (3) 放電時に PbO_2 極で起こる反応を、電子を含むイオン反応式で示せ。
- (4) 鉛蓄電池の Pb 極の鉛を、銅に取り替えた電池 A と、亜鉛に取り替えた電池 B を作った。放電時に、電池 A の銅極および電池 B の亜鉛極で起こる反応を、電子を含むイオン反応式で示せ。また、電池 A と電池 B の起電力はどちらが大きいかを示し、その理由を述べよ。
- (5) 鉛蓄電池の Pb 極では、放電時に、生じた Pb^{2+} が難溶性の塩となって電極表面に析出し、充電時には、その逆の反応が起こるとみなせる。難溶性の塩の名称を書き、その塩の生成が鉛蓄電池の起電力の大きさにどのように関わっているかを、平衡移動の原理に基づいて説明せよ。

化 学

第 3 問 (35点)

次の文章を読み、問1～問5に答えよ。なお、化合物の構造式は右の例のように簡略化してもよい。



先生 分子式 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ で表される化合物には、化合物 A, B, C の3つの構造異性体があり、沸点はそれぞれ 97°C , 82°C , 7°C です。取り扱いやすい A と B の性質を調べましょう。試験管1に A を、試験管2に B をとり、それぞれに金属ナトリウムの小片を加えて下さい。安全のために、必ず、防護メガネをかけて、ドラフトの中で実験して下さい。

生徒 どちらの試験管からもガスが発生しています。

先生 それは水素ガスです。次に、先端をらせん状にした銅線をガスバーナーで赤熱し、炎から遠ざけて下さい。

生徒 銅線の表面が黒くなりました。これは表面に が生成したからですか。

先生 そうです。試験管3に A を、試験管4に B をとって、湯浴で加温します。黒くなった銅線を2本用意し、熱いうちに試験管3と4にそれぞれ差し入れて下さい。

生徒 どちらの銅線の表面も元の金属銅の色になりました。

先生 黒くなった銅線を数回差し入れてから、試験管3と4の中に何が生成したのかを調べましょう。ここに、フェーリング液が入った試験管が2本あります。試験管3と4の溶液の一部をそれぞれに加えて、おだやかに加熱して下さい。フェーリング液は銅(II)の錯イオンを含んでいます。

生徒 試験管3の溶液を加えたほうだけに赤色沈殿が生じました。

先生 このことは A から化合物 D ができたことを意味します。この赤色沈殿は です。次に、少量のヨウ素を含む水酸化ナトリウム水溶液が入った試験管を2本用意し、試験管3と4の溶液の一部をそれぞれに加え、かき混ぜて下さい。

生徒 試験管4の溶液を加えたほうだけに淡黄色の沈殿が生じました。

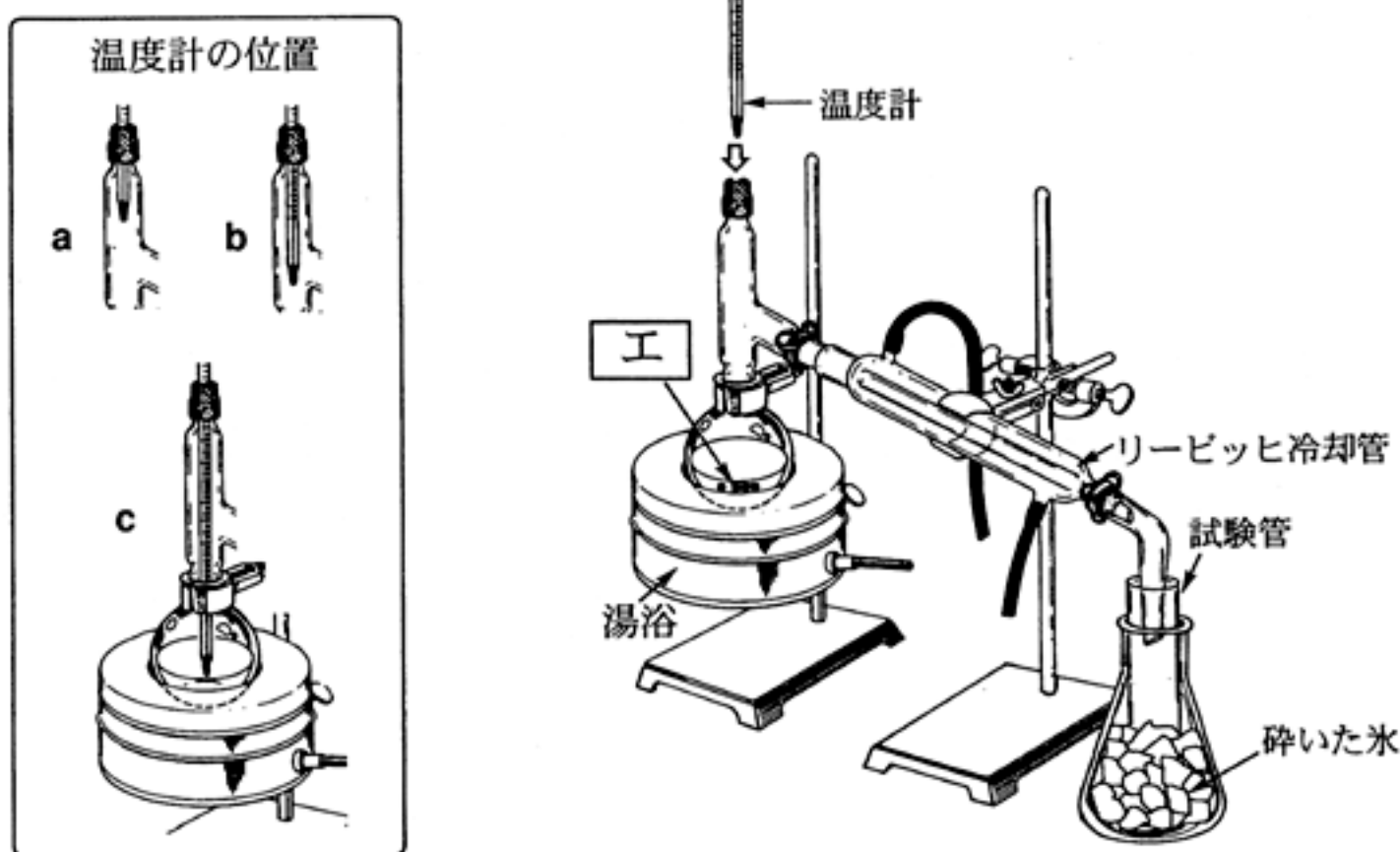
先生 このことから、B から化合物 E ができたことがわかります。このヨードホルム反応は次の化学反応式で表されます。



先生 今度は、A や B と同じ官能基をもつ化合物 F について実験をします。F は分子式が $C_5H_{12}O$ で、A や B に比べて酸化されにくい性質があり、沸点は $102^\circ C$ で、不斉炭素原子をもちません。まず、丸底フラスコに水 12 ml を入れ、水浴につけてかき混ぜながら、濃硫酸 6 ml をゆっくりと加えて、希釈して下さい。冷やしながら、できた希硫酸に F 10 g を少しずつ加えます。よく混ぜると、F から水と分子式 C_5H_{10} で表される 2 種類のアルケン G と H ができます。この反応は、



と表されます。丸底フラスコには、G と H 以外に、未反応の F、水、硫酸が混ざっているのです。下図の装置を使って、生成物を分離します。突発的な沸騰を防ぐために、丸底フラスコに を入れて下さい。温度計は の位置にして下さい。



生徒 $37^\circ C$ で液体が出はじめました。

先生 この液体は G と H の混合物です。G と H は沸点の差が小さいので、この装置では分離できません。G と H のどちらにもシス・トランス異性体は存在しません。

問1 文章中の , に適当な化学式を入れ、 の化合物名を書け。

問2 文章中の に適当な名称を入れ、 にあてはまるものを図中の a ~ c から一つ選べ。また、温度計を の位置にする理由を述べよ。

問3 A ~ H の構造式を書け。

問4 下線部の手順で希硫酸を調製するのは、危険を避けるためである。この手順で希釈することにより、危険が避けられる理由を述べよ。

問5 F の沸点が G や H よりも高い理由を述べよ。