

化 学

1 (配点 26点)

次のⅠ，Ⅱに答えよ。

Ⅰ 次の文を読み，問1～問4に答えよ。

周期表の17族に属するハロゲンの単体はいずれも二原子分子からなり，常温・常圧でフッ素は淡黄色の気体，塩素は 色の気体，臭素は赤褐色の ，ヨウ素は黒紫色の固体である。ハロゲンの単体には酸化力があり，種々の物質と反応して化合物をつくる。

塩素の単体は，実験室では (a)酸化マンガン(Ⅳ)と濃塩酸を反応させてつくられる。 塩素を水に溶かすと，塩素の一部が水と反応して，塩化水素と (b)次亜塩素酸が生じる。次亜塩素酸には強い酸化力があるため，塩素水は漂白剤や殺菌剤などに用いられる。

ハロゲンの単体と水素が反応するとハロゲン化水素が生成する。ハロゲン化水素の水溶液をハロゲン化水素酸という。(c)フッ化水素酸はガラスの主成分である二酸化ケイ素と反応するため，ガラス瓶ではなく，ポリエチレン製の容器に保存する。

問1 空欄 ， に適する語を，次の【語群】のうちからそれぞれ一つずつ選んで記せ。

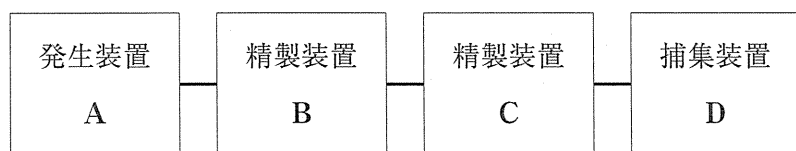
【語群】 無 淡青 黄緑 気体 液体 固体

問2 下線部(a)について，次の(1)，(2)に答えよ。

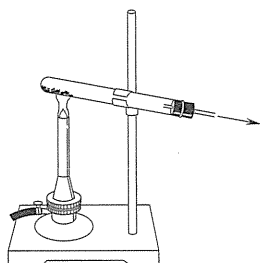
(1) 下線部(a)で起こる変化を化学反応式で記せ。(イオン反応式は不可)

(2) 実験室で乾燥した塩素を得るためには、次のように A ~ D の 4 つの装置をゴム管でつないだ装置を用いる。

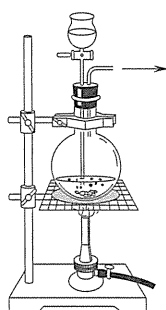
A ~ D に適する装置を、以下の (ア) ~ (ケ) のうちからそれぞれ一つずつ選び、その記号を記せ。ただし、装置 (ア) ~ (ケ) の図中の矢印(→)は気体が出る向きを表している。



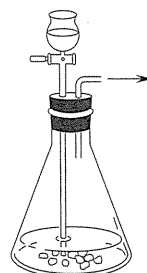
(ア)



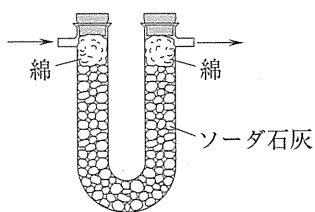
(イ)



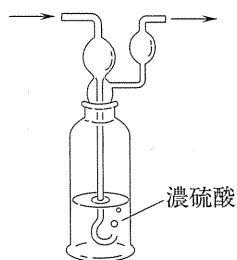
(ウ)



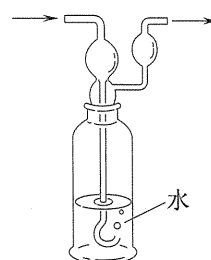
(エ)



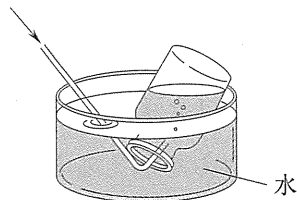
(オ)



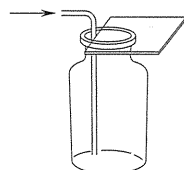
(カ)



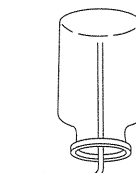
(キ)



(ク)



(ケ)



問 3 下線部 (b) について、次亜塩素酸の分子式を記せ。また、次亜塩素酸の塩素原子の酸化数を記せ。

問 4 下線部 (c) について、二酸化ケイ素とフッ化水素酸の反応を化学反応式で記せ。

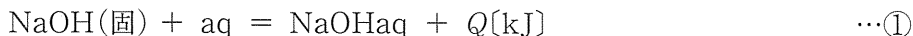
II 次の文を読み、問5～問7に答えよ。ただし、原子量はH=1.0、O=16、Na=23とする。

次の表は、純水150 mLに固体の水酸化ナトリウムNaOHを加えるとき、加える水酸化ナトリウムの質量[g]と発生する熱量[kJ]の関係を表したものである。

表

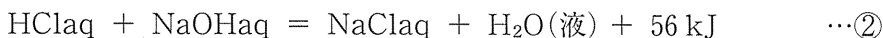
NaOHの質量[g]	0.40	0.80	1.20	1.60
発生する熱量[kJ]	0.44	0.88	1.32	1.76

固体の水酸化ナトリウムの水への溶解を熱化学方程式で表すと、次の①式のようになる。



問5 ①式の反応熱Qは何kJか。四捨五入により整数で記せ。

問6 塩酸と水酸化ナトリウム水溶液の中和反応の熱化学方程式は次の②式で表される。これについて、次の(1)、(2)に答えよ。



(1) 25.0℃の0.10 mol/Lの塩酸150 mLと、25.0℃の0.40 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液100 mLを混合したときに発生する熱量は何kJか。四捨五入により有効数字2桁で記せ。

(2) (1)で発生する熱量がすべて水溶液の温度上昇に使われるものとする、混合後の水溶液の温度は何℃になるか。四捨五入により小数第1位まで記せ。ただし、水および水溶液の密度はいずれも1.0 g/cm³であり、水および水溶液1 gの温度を1 K上昇させるのに必要な熱量はいずれも4.2 Jとする。

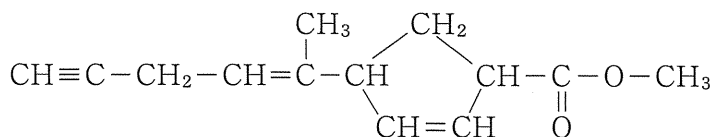
問7 0.10 mol/Lの塩酸150 mLに固体の水酸化ナトリウムを加えるとき、加える水酸化ナトリウムの質量 w [g]と発生する熱量 q [kJ]の関係を表すグラフを、 $0 \text{ g} \leq w \leq 1.60 \text{ g}$ の範囲で解答用紙に実線で描け。

化学の問題は次のページに続く。

2 (配点 28点)

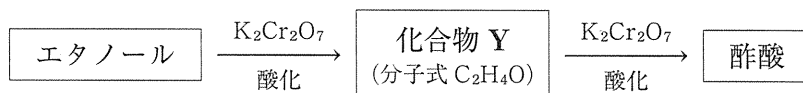
次の I, II に答えよ。ただし、構造式は次の【例】にならって記せ。

【例】



I 次の文を読み、問 1～問 5 に答えよ。

分子式が $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ で表される化合物には、エタノールと化合物 X がある。エタノールは 基をもつため、金属ナトリウムと反応して気体 が発生する。また、エタノールを硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液で酸化すると、化合物 Y (分子式 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) を経て、酢酸が生じる。



問 1 空欄 に適する官能基の名称、空欄 に適する化学式をそれぞれ記せ。

問 2 エタノールと化合物 X について、次の (1), (2) に答えよ。

(1) 化合物 X の名称と構造式を記せ。

(2) エタノールの沸点は 78°C であり、化合物 X の沸点は -25°C である。このように、エタノールの沸点は X の沸点よりも著しく高い。その理由を述べた次の文中の空欄に適する語句を 15 字以内で記せ。

エタノールは から。

問 3 化合物 Y の構造式を記せ。

問4 酢酸に関する次の(ア)～(エ)の記述のうちから誤りを含むものを一つ選び、その記号を記せ。

(ア) 水にもジエチルエーテルにもよく溶ける。

(イ) 炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると、二酸化炭素が発生する。

(ウ) 適当な脱水剤とともに加熱すると、酸無水物が得られる。

(エ) 酢酸カルシウムを乾留(空気を遮断した熱分解)すると、メタンが得られる。

問5 分子式 $C_4H_6O_2$ で表されるエステル Z を加水分解すると、酢酸と化合物 Y が得られた。エステル Z の構造式を記せ。

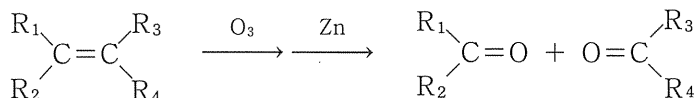
II 次の文を読み、問6～問9に答えよ。

分子式が C_6H_{10} で表される化合物 **A** と **B** がある。

A は環状の炭素骨格をもち、炭素原子間の二重結合を一つもつ。**A** をオゾン分解^(注)すると、直鎖状の炭素骨格をもつ化合物 **C** のみが得られた。**C** を硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液で酸化すると、ジカルボン酸 **D** が得られた。

B は ^(a)アルキンであり、炭素原子間の三重結合を一つもつ。**B** 1分子に水素1分子を付加させると、化合物 **E** が得られた。**E** にはシス-トランス異性体が存在する。**E** をオゾン分解すると、化合物 **F** と **G** が得られた。**F** と **G** にそれぞれフェーリング液を加えて加熱すると、いずれも ^(b)赤色沈殿が生じた。また、**F** と **G** にそれぞれヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱すると、**F** のみから ^(c)黄色沈殿が生じた。**G** は分子内のすべての炭素原子を同時に同一平面上に配置することができない。

(注) オゾン分解とは、炭素原子間の二重結合をもつ化合物をオゾンと反応させたのち、亜鉛などの還元剤で処理するとカルボニル化合物が生成する反応である。



($R_1 \sim R_4$ は炭化水素基または水素原子)

問6 化合物 **A** とジカルボン酸 **D** の構造式をそれぞれ記せ。

問7 下線部 (a) について、分子式が C_6H_{10} で表される構造異性体のうち、アルキンは **B** を含めて何種類あるか。その数を記せ。

問8 下線部 (b) の赤色沈殿と下線部 (c) の黄色沈殿の化学式をそれぞれ記せ。

問9 化合物 **B** の構造式を記せ。

化学の問題は次のページに続く。

3 (配点 23点)

次の I, II に答えよ。ただし、気体はすべて理想気体の状態方程式に従うものとし、気体定数は $R=8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ とする。

I 図1のようなピストン付きの容器を用いて、【操作1～4】を行った。これについて、問1～問4に答えよ。ただし、液体の体積、および窒素の水への溶解は無視できるものとする。必要があれば、図2の水の蒸気圧曲線を用いよ。

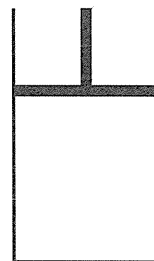


図1

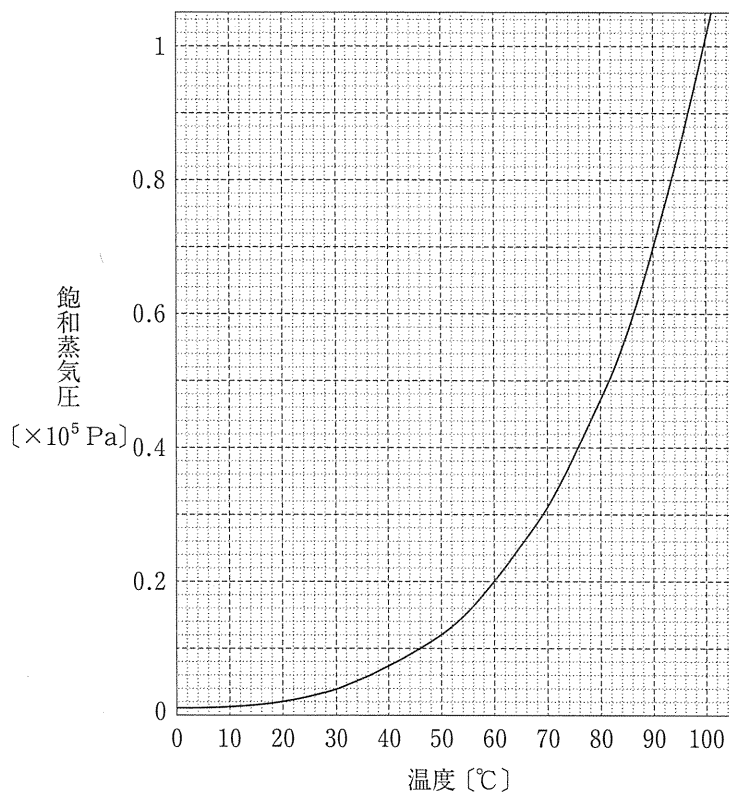


図2 水の蒸気圧曲線

【操作 1】 容器内に 0.20 mol の窒素を封入し、温度を 67°C 、容積を 8.3 L に保った (状態 A)。

【操作 2】 次に、温度を 67°C 、容積を 8.3 L に保ってピストンを固定し、容器内に 0.050 mol の水を加えたところ、水はすべて気体になった (状態 B)。

【操作 3】 続いて、温度を 67°C に保ったまま、ピストンを自由に動けるようにして容積を可変とし、容器内の圧力を $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ にした (状態 C)。このとき、容器内に液体は存在しなかった。

【操作 4】 ついで、状態 C から容器内の圧力を $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ に保ったまま温度を下げていくと、 $t[^{\circ}\text{C}]$ になったところで、容器内に液体が生じ始めた。さらに温度を下げ、 46°C に保った (状態 D)。

問 1 状態 A における容器内の圧力は何 Pa か。四捨五入により有効数字 2 桁で記せ。

問 2 状態 B における容器内の圧力は何 Pa か。四捨五入により有効数字 2 桁で記せ。

問 3 【操作 4】における温度 t は何 $^{\circ}\text{C}$ か。四捨五入により整数で記せ。

問 4 状態 D について、次の (1), (2) に答えよ。答の数値は四捨五入により有効数字 2 桁で記せ。

(1) 容積は何 L か。

(2) 容器内に存在する液体の水の物質量は、容器内に存在する水の全物質量の何 % か。

II 次の文を読み、問5～問7に答えよ。

温度が一定のとき、一定量の溶媒に溶ける気体の物質量(または質量)は、その気体の圧力に比例する。これを あ の法則という。

ピストン付きの容器を用い、温度を T_1 [K] に保って、以下の【操作】を行った。ただし、二酸化炭素 CO_2 の水に対する溶解については あ の法則が成り立ち、水の蒸気圧や CO_2 の溶解による水溶液の体積変化は無視できるものとする。必要があれば、次の数値を用いよ。

T_1 [K] で CO_2 の分圧が 1.0×10^5 Pa のとき、

水 1.0 L に溶解する CO_2 の物質量 : 6.0×10^{-2} mol

気体定数 R と絶対温度 T_1 の積 : $RT_1 = 2.3 \times 10^6$ Pa·L/mol

【操作】 図3のように、容器内に水 2.0 L とある量の二酸化炭素 CO_2 を封入し、容器内の圧力を 5.5×10^4 Pa に保ったところ、気体の体積は 4.6 L になり、水中に n_1 [mol] の CO_2 が溶解していた(状態 a)。

次に、ピストンを下げて、気体の体積を 2.3 L に保ったところ、容器内の圧力は p [Pa] になり、水中に n_2 [mol] の CO_2 が溶解していた(状態 b)。

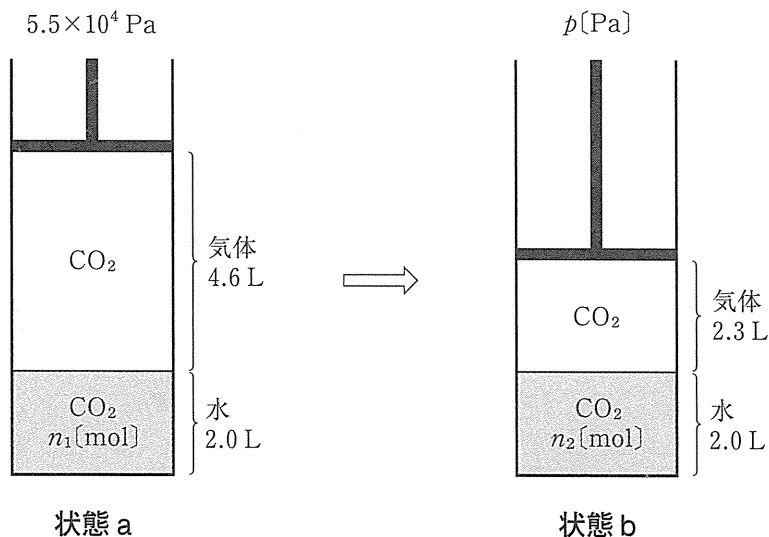


図3

問5 空欄 あ に適する人名を次の(ア)～(エ)のうちから一つ選び、その記号を記せ。

(ア) アボガドロ (イ) ファントホッフ (ウ) ヘス (エ) ヘンリー

問6 状態 a において、 n_1 は何 mol か。四捨五入により有効数字 2 桁で記せ。

問7 状態 b において、 p は何 Pa か。四捨五入により有効数字 2 桁で記せ。

4 (配点 23点)

次の文を読み、問1～問4に答えよ。ただし、温度は25℃で一定であり、水および水溶液の密度はいずれも1.0 g/cm³であるとする。また、水の電離によって生じる水素イオン濃度は無視できるものとする。必要があれば、 $\log_{10}2.0=0.30$ を用いよ。

塩化水素は1価の強酸であり、水溶液中で完全に電離するため、 C [mol/L] の塩酸の水素イオン濃度 $[H^+]$ は、 $[H^+]=C$ となる。

一方、酢酸は1価の弱酸であり、水溶液中でその一部が電離して平衡状態になる。

ある1価の弱酸 HA は、水溶液中でその一部が①式のように電離し、その電離定数 K_a は、平衡状態におけるモル濃度 $[HA]$ 、 $[A^-]$ 、 $[H^+]$ を用いて、次の②式で表される。



$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad \dots\text{②}$$

C [mol/L] の HA の水溶液では、 C と $[HA]$ 、 $[A^-]$ 、 $[H^+]$ の間には次の③式および④式が成り立つ。

$$[HA] + [A^-] = C \quad \dots\text{③}$$

$$[H^+] = [A^-] \quad \dots\text{④}$$

水溶液中における HA の電離度 α を $\alpha = \frac{[A^-]}{C}$ と定義すると、 $[HA]$ は、 C と α を用いて、次の⑤式のように表される。

$$[HA] = \boxed{\text{あ}} \quad \dots\text{⑤}$$

α が1に比べて十分に小さい場合、 $[HA] \doteq C$ と近似できるので、 $[H^+]$ および α は、 C と K_a を用いて、それぞれ次のように表すことができる。

$$[H^+] = \boxed{\text{い}}$$

$$\alpha = \boxed{\text{う}}$$

一方、 $[HA] \approx C$ の近似ができない場合には、次のようにして $[H^+]$ を求める。まず、

②式を変形した $[HA] = \frac{[H^+][A^-]}{K_a}$ を③式に代入して整理すると、 $[A^-]$ は、 C 、 K_a 、

$[H^+]$ を用いて、次の⑥式のように表すことができる。

$$[A^-] = \boxed{\text{え}} \quad \dots \text{⑥}$$

⑥式と④式より、 $[H^+]$ は、 C と K_a を用いて、次の⑦式のように表される。

$$[H^+] = \boxed{\text{お}} \quad \dots \text{⑦}$$

問1 塩酸について、次の(1)、(2)に答えよ。

(1) 0.20 mol/L の塩酸の pH はいくらか。四捨五入により小数第1位まで記せ。

(2) 0.20 mol/L の塩酸 50 mL に、0.10 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を 50 mL 加えた水溶液の pH はいくらか。四捨五入により小数第1位まで記せ。

問2 空欄 $\boxed{\text{あ}}$ ~ $\boxed{\text{お}}$ に適する式をそれぞれ記せ。

問3 酢酸について、次の(1)、(2)に答えよ。ただし、酢酸の電離定数は $K_a = 2.0 \times 10^{-5}$ mol/L とする。

(1) 0.20 mol/L の酢酸水溶液の pH はいくらか。四捨五入により小数第1位まで記せ。ただし、この水溶液中の酢酸の電離度は1に比べて十分に小さいものとする。

(2) 0.20 mol/L の酢酸水溶液 50 mL と 0.10 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 50 mL を混合すると中和反応が起こり、酢酸と酢酸ナトリウムの混合水溶液になる。この混合水溶液の pH はいくらか。四捨五入により小数第1位まで記せ。ただし、この混合水溶液中では酢酸はほとんど電離していないとしてよい。

問4 トリクロロ酢酸 CCl_3COOH の電離定数は $K_a = 0.20$ mol/L であり、トリクロロ酢酸は酢酸よりも強い酸である。0.20 mol/L のトリクロロ酢酸水溶液の水素イオン濃度 $[H^+]$ は何 mol/L か。四捨五入により有効数字2桁で記せ。ただし、このトリクロロ酢酸水溶液では、 $[CCl_3COOH] \approx 0.20$ mol/L の近似が成り立たないことに注意せよ。必要があれば、 $\sqrt{5} = 2.24$ を用いよ。