

第1問 次の問題A, Bに答えよ。

A. 火山から放出される噴気(以下, 火山ガス)には, いろいろな気体成分が含まれている。ここでは窒素, 酸素, 水蒸気, 二酸化炭素, 硫化水素, 二酸化硫黄のみが含まれる火山ガスの成分の濃度を求める。

火山ガスの採取は, 化学的に安定な特殊ゴム管をつけた注射器を用いて行った。注射器の中に 5 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液を 20.0 ml 充填して, 注射器の口を上に向け空気を抜いた(図1)。次に火山ガスの噴気孔に腐食に強いチタン管を差し込み, 水蒸気がチタン管の中で凝縮しないように約 150°C の噴気ガスで十分に加熱したのちに, 図2に示すようにゴム管とチタン管をつなぎ, 注射器をゆっくりと引き, 火山ガスを注射器内の水酸化ナトリウム水溶液を通して導入した。このとき, 過熱を防ぐために注射器はぬれタオルで冷却した。火山ガス採取後, 十分な時間放置し, 注射器を外気(0°C , 1 atm)と同じ状態にしたのちに, 注射器に入っている液体, 気体の体積を注射器の目盛りから測定した。その結果, 液体Aは 38.0 ml , 気体の体積は 50.0 ml となった。

以下の設問 I-IV に答えよ。標準状態 0°C , 1 atm においては気体の体積は 22.4 l とする。必要があれば原子量として以下の値を用いよ。

H : 1.0 C : 12.0 N : 14.0 O : 16.0 Na : 23.0 S : 32.1 Cl : 35.5
K : 39.1 Ba : 137.3

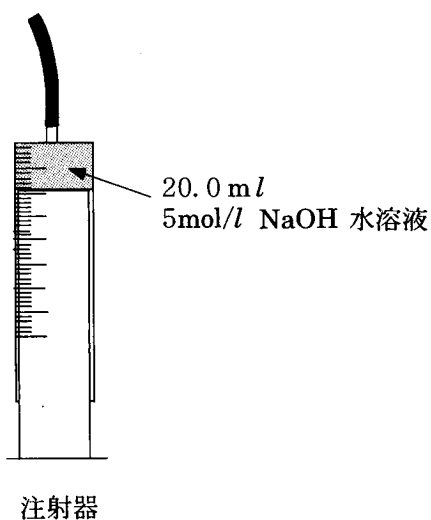


図1

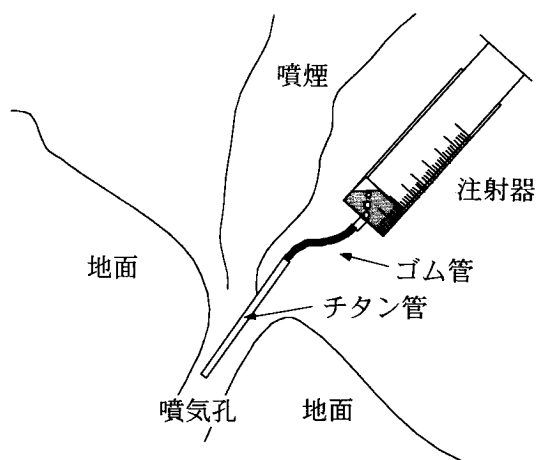


図2

〔問〕

I 窒素、酸素、水蒸気、二酸化炭素、硫化水素、二酸化硫黄のうち、3原子から構成される分子を挙げ、その構造式を書け。3原子が直線状に結合しているか、折れ曲がっているか、三角形状に結合しているかがわかるように示せ。

II 硫黄を含む気体成分(硫化水素と二酸化硫黄)の量を以下のように求めた。採取した 38.0 ml の液体Aから 10.0 ml を分け取り、酸化剤を加えて加熱して、溶液中のすべての硫黄化合物を硫酸イオンに酸化した。この液に希塩酸を加えて弱酸性にしたのちに、10% 塩化バリウム水溶液を 20.0 ml 加えて加熱したところ白色の沈殿が生成した。

白色沈殿を乾燥してその重量を秤量したところ、0.30 g であった。注射器に採取した火山ガスに含まれる硫黄原子のモル数を有効数字2桁で求めよ。また、注射器に採取した火山ガスに含まれていた硫化水素、二酸化硫黄の標準状態での合計体積を有効数字2桁で求めよ。解答に至った経過も記すこと。

Ⅲ 二酸化炭素の量を以下のように分析した。二つのシャーレ B, C を用意し、シャーレ B には火山ガス成分を吸収した液体 A を 1.0 ml とり、さらに 2.0 mol/l の硫酸を 1.0 ml 加えた。もう一方のシャーレ C には 5.0×10^{-2} mol/l の水酸化バリウム水溶液を 2.0 ml 入れ、両シャーレをすばやく密閉容器に入れ、半日放置した(図 3)。シャーレ B には不揮発性の強酸が加えられたため、シャーレ B からすべての二酸化炭素が放出され、シャーレ C の水酸化バリウム水溶液に吸収された。半日経過後にシャーレ C の水溶液をビュレットを用いて 0.20 mol/l の塩酸で中和滴定を行った。その結果、塩酸を 0.67 ml 加えたところで滴定の終点となった。注射器に採取した火山ガスに含まれる二酸化炭素の標準状態での体積を有効数字 2 桁で求めよ。解答に至った経過も記すこと。また、二酸化炭素が水酸化バリウム水溶液に吸収されるとき化学反応式を記せ。

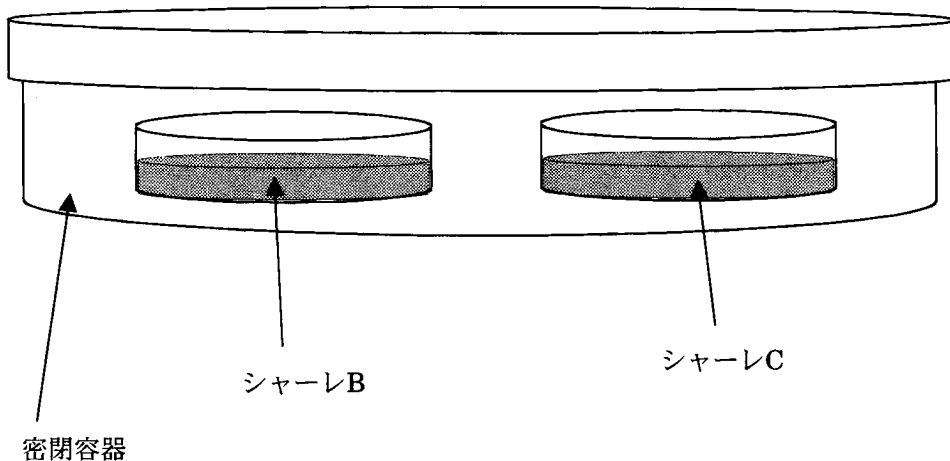
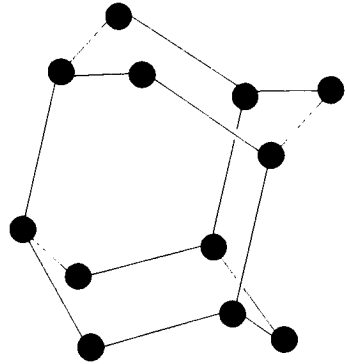
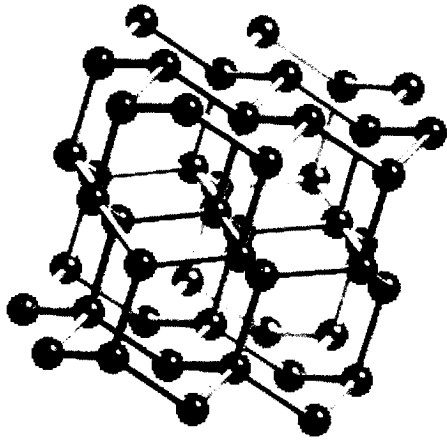


図 3

Ⅳ 採取した火山ガスに含まれる水蒸気の体積の割合は何パーセントか。有効数字 2 桁で求めよ。解答に至った経過も記すこと。ただし、注射器に入れた水酸化ナトリウム水溶液は、水蒸気以外の気体成分の吸収によって体積は変化せず、また実験の過程で常に密度が 1.0 g/ml で一定であったと仮定する。

B. 1 atm, 0 °Cにおける氷の結晶は、図4のような構造をしている。水分子同士が、水素原子と酸素原子の水素結合を介して結びつき、酸素原子の配置は正四面体形である。ただし、図4の構造における酸素原子の配置は、同様な正四面体形結合で構成されるダイヤモンドの構造とは異なっている。

①



(a) 氷の構造(酸素原子のみを球で表している。水素原子は酸素原子間を結ぶ線上にある。)

(b) 氷の構造の基本単位の拡大図(酸素原子のみを黒丸で表し、水素原子は省略している。)

図4

[問]

- V 図4の構造において、1つの水分子は何個の水分子と水素結合をしているかを答えよ。
- VI 水の融解熱は6.0 kJ/molであり、水素結合(O \cdots H)の結合エネルギーは23 kJ/molである。融解熱がすべて水素結合の切断に費やされるとして、0℃における水では氷の場合に比較して何%の水素結合が切断されているかを有効数字2桁で答えよ。途中の計算過程も記せ。
- VII 氷が水に浮く理由を、構造の観点から50~100字で述べよ。
- VIII ダイヤモンドの構造(下線部①)を図示せよ。書き方は図4(b)にならい、12個の黒丸原子を用いること。その際、6個の黒丸原子からできる環の構造に着目せよ。
- IX ショ糖は水によく溶ける。この理由を「電解質」または「非電解質」という用語を用いて、50~100字で述べよ。

第2問 次の問題A, Bに答えよ。

A. 以下は、レーリーとラムゼーによって1895年に発表された「大気中の新成分、アルゴン」と題する論文の抜粋である。これを読んで以下の問に答えよ。ここでは気体は理想気体の状態方程式に従い、標準状態(0℃, 1 atm)で1 molの気体の占める体積は22.4 lであるとしてよい。必要があれば、今日知られている以下の大気組成・原子量を参照せよ。

乾燥大気の標準組成		原子量	
成分	体積%	元素	原子量
窒素	78.08	H(水素)	1.008
酸素	20.95	N(窒素)	14.01
アルゴン	0.9325	O(酸素)	16.00
二酸化炭素	0.035	Ar(アルゴン)	39.95

以前の報告において、我々は、窒素化合物から化学反応により合成した窒素(以下「化学窒素」と呼ぶ)が大気より抽出した窒素(以下「大気窒素」と呼ぶ)より約0.5%軽いことを述べた。

容積一定のガラス製の秤量球に充填して測定した気体の重量の平均値は、「化学窒素」(以下の方法で合成した)については

NOの赤熱鉄(Fe)による還元 2.3001 g

^b N₂Oの赤熱鉄による還元 2.2990 g

^c 亜硝酸アンモニウム(NH₄NO₂)の加熱 2.2987 g

であり、一方、「大気窒素」(大気から水蒸気と二酸化炭素を除去した後、以下の方法で酸素を除去した)については

赤熱銅(Cu)による除去 2.3103 g
^d 赤熱鉄による除去 2.3100 g
鉄(II)塩による除去 2.3102 g

} e

である。

(中略)

平均値で言えば、標準状態における 1 l 当りの気体の重量は

化学窒素	1.2511 g
^f 大気窒素	1.2572 g

^g となる。

(中略)

窒素が赤熱したマグネシウム (Mg) と容易に反応し、除去されることがわ
^h かったので、空気から水蒸気、二酸化炭素、及び酸素を除いたあとの気体について、そのなかの窒素を除去する実験を行った。(中略)上のマグネシウム法でつくったアルゴンの水への溶解度は 13.9℃、分圧 1 atm において水 100 l につき 4.05 l であった。すなわち、アルゴンは窒素より 2.5 倍水への溶解度が大きく、酸素と同程度である。

アルゴンが窒素よりいっそう溶けやすいという事実から、雨水中の溶存気
体においてはアルゴンの比率が大きくなっているであろうと予想された。ⁱ

(日本化学会編「化学の原典」より抜粋、一部修正)

〔問〕

I 下線部 **g** の結果は、**e** に示されている 3 つの測定値の平均として得られたものである。下線部 **a** の秤量球の容積を有効数字 3 桁で求めよ。ただし、**e** の測定は 0°C 、 1 atm で行われたものであるとする。

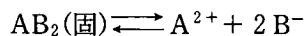
II 下線部 **b** では酸化鉄(III)が、下線部 **d** では酸化銅(II)が生成するとして、それぞれの化学反応式を示せ。

III 下線部 **c** と **h** の化学反応式を示せ。

IV 下線部 **g** の結果は、大気から慎重に水蒸気、二酸化炭素を除去した後、酸素を除去することによって得られた結果である。また下線部 **f** は純粋な窒素であると考えられる。この結果から著者は、大気中に、当時は未知であった成分「アルゴン」があると推定した。この推論の妥当性を、現在知られている大気組成とアルゴンの原子量から検証せよ。

V 下線部 **i** の仮説から、著者らは、アルゴンが大気中に存在することをさらに確かめるため、雨水中の溶存気体を調べた。100 l の雨水に溶けていた気体から、水蒸気・二酸化炭素・酸素を除去した後の気体の 1 atm 、 13.9°C における体積、さらにこれから窒素を除去した後の気体の 1 atm 、 13.9°C における体積、はいくらであったと予想されるか。有効数字 2 桁で答えよ。ヘンリーの法則が成立するとし、雨水への大気の溶解は 13.9°C 、全圧 1 atm で完全に平衡に達したとする。また、大気中の水蒸気は無視してよい。

B. 化合物 AB_2 が溶媒に溶解すると AB_2 は溶液中に化学種 A^{2+} および B^- として溶解し、 AB_2 飽和溶液は溶液中で次の化学平衡が成立する。



溶液中の A^{2+} および B^- のモル濃度 (mol/l) をそれぞれ $[A]$ および $[B]$ とすると、 $K = [A][B]^2$ は質量作用の法則より一定となる。このとき、 K を溶解度積とよぶ。

25℃ の溶媒 1 l に化合物 AB_2 を 0.2 mol 以上添加したとき固体 AB_2 が一部残った。このとき得られた AB_2 飽和溶液を α とする。

また、化合物 AB_2 を 0.1 mol 含む 1 l の溶液に、さらに化学種 A^{2+} を加えていくと、0.7 mol 添加するまでは全て溶解したが、 A^{2+} を 0.7 mol 以上添加すると溶液から固体 AB_2 が析出した。この飽和溶液を β とする。

以下の問に答えよ。すべての問について答に至る過程を示せ。ただし、化学種 A^{2+} あるいは B^- を溶液に添加しても溶液の体積や温度、溶解度積の変化はないものとし、生成する固体は AB_2 のみであると仮定する。

(問)

- Ⅵ 化学種 B^- を 0.1 mol 含む溶液 1 l に化学種 A^{2+} を添加する実験を行った。固体 AB_2 を析出させるのに A^{2+} は何モル必要か計算せよ。このとき得られる飽和溶液を γ とする。
- Ⅶ 1 l の溶液 α に A^{2+} を 0.7 mol 添加したところ、固体 AB_2 が新たに析出した。 AB_2 の析出量と得られた溶液中の B^- の濃度を求めよ。
- Ⅷ 飽和溶液 γ に化学種 B^- を加え AB_2 を析出させる反応を利用して溶液 β を作る場合、何モルの B^- を加えればよいか計算せよ。
- Ⅸ 同体積の溶液 α と溶液 γ を混合すると固体 AB_2 は析出するか。
- X 液体の温度を 40°C に上げると、化合物 AB_2 の溶解度は 0.4 mol/l に増大することがわかった。溶液 β と同じ濃度の溶液 1 l を 40°C に昇温し、 AB_2 を 0.1 mol 添加した場合、固体 AB_2 は析出するか。

第3問 次の問題A, Bに答えよ。

A. 以下の文章を読んで、各設問に答えよ。

ベンゼンに鉄粉を触媒として塩素を反応させたところ、化合物A, B, Cが得られた。これらの化合物の元素分析を行ったところ、Aは炭素64.00%、水素4.44%、塩素31.56%を含み、B, Cはどちらも炭素48.98%、水素2.72%、塩素48.30%を含むことが分かった。

さらに、化合物B, Cを濃硫酸で処理して1つの水素原子をスルホ基で置換すると、Bからは2種、Cからは1種の異性体を得られた。

一方、ベンゼン0.78gに光を照射しながら塩素を反応させたところ、0℃、1atm(標準状態)で672mlの塩素を消費して、化合物Dが異性体の混合物として得られた。

ただし、気体定数は $0.082 \text{ atm} \cdot \text{l}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 、原子量はC:12, H:1.0, Cl:35.5とする。

[問]

- I 化合物B, Cの分子式を求めよ。また、答に至る過程も示せ。
- II 下線部の反応において、化合物B, Cが生成する化学反応式を書け。ただし、触媒は考慮しなくてよい。また、化合物B, Cは分子式で表記せよ。
- III 化合物B, Cの各々の構造式を書け。
- IV 下線部の反応において、触媒として加えた鉄粉に起こる化学変化を反応式で示せ。

V 分子式が化合物B, Cと同じで, 五員環(5つの炭素原子から成る環状の構造)をもつ化合物群がある。このうち化合物E, F, Gは, 水素原子を1つだけ臭素原子に置き換えたとすると, 2種の異性体を与える。化合物E, F, Gの構造式を書け。ただし, 図5の構造式にならって記すこと。

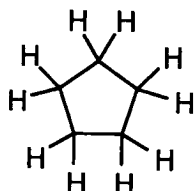


図5

VI 化合物Dの構造式を書け。ただし, 生成した異性体の区別はしなくてよい。また, 答に至る過程も示せ。

VII 化合物Dの立体異性体のなかで, 光学異性体をもたない化合物の構造式を4つ書け。ただし, 化合物の立体的な構造が分かるように, 図6の構造式にならって記すこと。

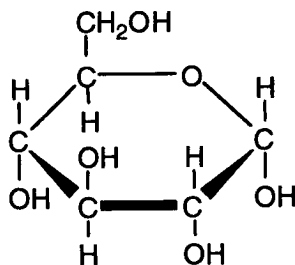


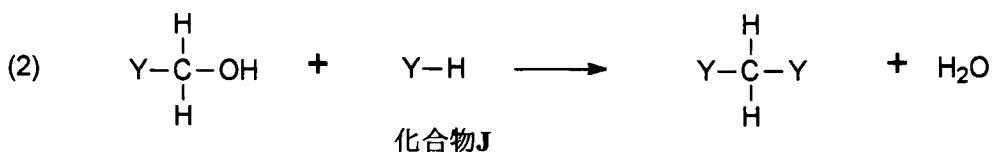
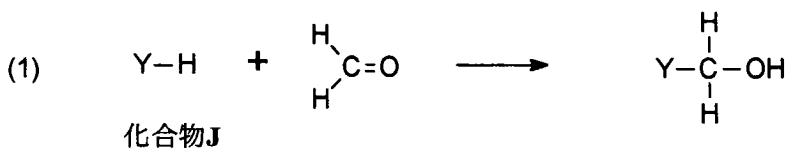
図6

VIII 化合物Dの立体異性体のなかで, 光学異性体をもつ化合物の構造式を1つ書け。ただし, 化合物の立体的な構造が分かるように, 図6の構造式にならって記すこと。

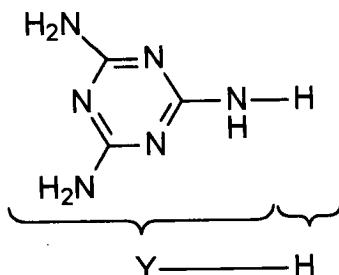
B. 以下の文章を読んで、各設問に答えよ。

ホルムアルデヒドは、アセトアルデヒドやアセトンなどと同様に、a 基を有する化合物であり、尿素樹脂、メラミン樹脂、ピニロン、フェノール樹脂などの高分子の合成によく用いられる。これらの合成過程におけるホルムアルデヒドの反応の仕方はよく似ており、ホルムアルデヒドと化合物 J との反応を例とすると、下に示す 2 つの過程(1)、(2)として示すことができる。

過程(1)は、a 基への b 反応である。化合物 J の窒素原子あるいは酸素原子が有する c が、ホルムアルデヒドの a 基の炭素原子に与えられ、新しい結合を生成する。ベンゼン環の炭素と a 基の炭素原子が結合する場合は、ベンゼン環の不飽和結合の電子が c と同様の役割を果たす。過程(2)は、d 反応であり、これによりもう 1 分子の化合物 J との結合が生成し、1 分子のホルムアルデヒドと 2 分子の化合物 J との反応が完結する。



なお、メラミンを例として化合物 J を示すと、次のようになる。



[問]

IX から に適当な語句を入れよ。

X 尿素樹脂の合成過程で、まず1分子のホルムアルデヒドと2分子の尿素が反応する。生成する化合物の構造式を書け。

XI ビニロンは、ポリビニルアルコールのヒドロキシル基をホルムアルデヒドと反応させて得られる高分子である。ホルムアルデヒドの代わりにプロパナール($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$)を用いた場合、生成する高分子の部分構造式を書け。

XII プロパナールの構造異性体のうちヨードホルム反応に陽性な化合物1分子と、フェノール2分子が反応して生成する化合物の構造式を書け。ただし、フェノールはヒドロキシル基のパラ位で反応する。

XIII 水中でホルムアルデヒド1分子は水1分子と反応し付加物を与える。同様に、カルボニル化合物は一般に水中で水の付加物を与える。その付加物の生成定数 K を次のように定めるとき、 K の値は化合物の構造に大きく影響されることが知られている。次表には、(ア)から(キ)までの化合物について K の値を示した。

$$K = \frac{\text{水の付加物のモル濃度}}{\text{水の付加していない化合物のモル濃度}}$$

カルボニル化合物	K (水中, 25°C)
(ア) CH_2O	2.3×10^3
(イ) CH_3CHO	1.1
(ウ) CF_3CHO	2.9×10^4
(エ) CH_3COCH_3	1.4×10^{-3}
(オ) $\text{ClCH}_2\text{COCH}_3$	0.11
(カ) CF_3COCH_3	35
(キ) CF_3COCF_3	1.2×10^6

ホルムアルデヒドの水の付加物の構造式を書け。また、カルボニル化合物の構造と K の大きさとの間にはどのような関係が見られるか。化合物(ア)~(キ)を用いて例示しながら、その関係が成り立つ理由を含めて5行程度で簡潔に説明せよ。