

化 学

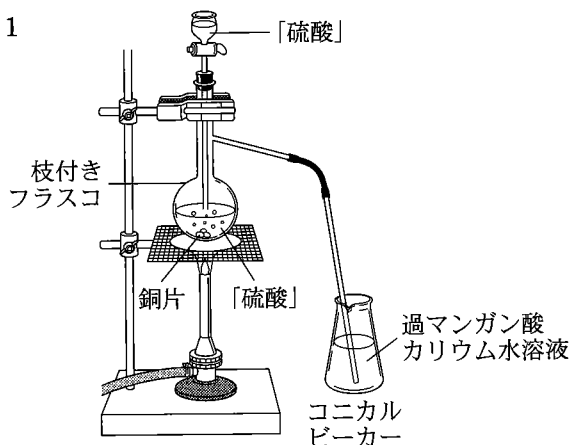
[問 1] 次の文章を読み、設問 (1)~(7) に答えよ。

気体 A は石油が燃焼するときに生じる硫黄化合物である。気体 A は ガスとも呼ばれる刺激臭の有毒気体であり大気汚染の原因となる。さらに、気体 A は大気中で酸化されると となり、これらが雨水に溶けると の原因になる。そこで、(a) 気体 A を含む排煙を消石灰と反応させて気体 A を 塩として除去する方法が用いられている。

実験室で硫黄化合物に関する実験 1~実験 4 を行った。

(実験 1) 図 1 のような装置を組み立てて「硫酸」と銅片を加熱して反応させ、生じた気体 A をコニカルビーカーに入れた 1.0×10^{-2} mol/L の過マンガン酸カリウム水溶液 70 mL に吸収させた。

図 1



(実験 2) 実験 1 の終了後、コニカルビーカーに「硫酸」を少量加え、バーナーで約 70°C に加熱してから、 2.0×10^{-2} mol/L のシュウ酸水溶液を滴下していったところ、12.5 mL 加えたところで溶液の色が変化した。

(実験 3) 二股試験管を用いて硫化鉄(II)に「硫酸」を加えて発生させた気体を水に溶解させた。(b) この水溶液に気体 A を吸収させると溶液が白濁した。

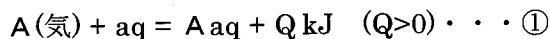
(実験 4) ジエチルエーテルを合成するため、図 1 の装置を組みなおしてエタノールと「硫酸」を反応させた。

設 問

- (1) , に適切な語句を, に適切な化学式を記入せよ。
- (2) 下線部 (a) と (b) の反応の反応式を書け。
- (3) 実験 1～実験 4 の「硫酸」は濃硫酸か希硫酸のいずれかである。実験 1～実験 4 を「硫酸」の代わりに塩酸を用いて実施しても同じ結果が得られる場合は○を, 得られない場合は×を記入し, その理由をそれぞれ説明せよ。
- (4) 実験 2 でコニカルビーカーを加熱する理由を説明せよ。
- (5) 実験 2 の結果から, 実験 1 で発生した気体 A の標準状態における体積を有効数字 2 桁で求めよ。計算の過程も記すこと。
- (6) 実験 4 では図 1 と同じ装置を組むだけでは不十分である。ジエチルエーテルを効率よく回収するために, さらに必要な器具や操作法として不適切なものを次の中から一つ選び, 記号で答えよ。また, その理由を説明せよ。
- 枝付きフラスコを油浴で加熱する。
 - シリコン栓を通して温度計を入れ, その球部の高さは枝付きフラスコの枝元に合わせる。
 - 枝付きフラスコの液体に沸騰石を入れておく。
 - 枝付きフラスコにリービッヒ冷却器を接続して発生した気体を通す。
 - ジエチルエーテルの捕集は, 口に綿をつめた空のコニカルビーカーを氷水で冷却しながら行う。
- (7) 生体を構成しているタンパク質も硫黄を含んでいる。水溶液中の硫黄を含むタンパク質の検出方法として最も適当なものを次の中から一つ選び, 記号で答えよ。また, その方法によって観察される変化を書け。
- 水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱し, 酢酸で中和後, 酢酸鉛(Ⅱ)水溶液を加える。
 - 水酸化ナトリウム水溶液と硫酸銅(Ⅱ)水溶液を加える。
 - 濃硝酸を加えて加熱し, 冷却後アンモニア水を加える。
 - ニンヒドリン水溶液を加えて加熱する。
 - 硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液を加えて加熱する。

[問2] 次の文章を読み、設問(1)～(6)に答えよ。ただし、気体は全て理想気体としてふるまい、気体定数は $8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 、原子量は $\text{O} = 16$ 、 $\text{P} = 31$ とする。

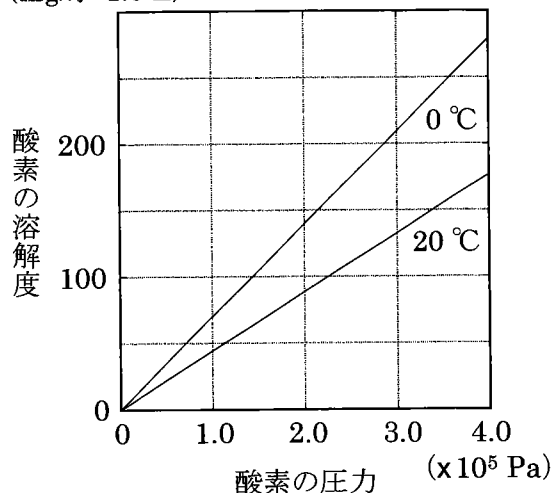
空間を飛んでいた気体分子Aが水に溶けるとき、気体分子の エネルギーは著しく減少してエネルギー的に安定になり、その減少したエネルギーは エネルギーに変換される。よって、気体分子Aが水と反応しない場合には、水に溶解するときの熱化学方程式は次のようになる。



式①より、(a) 一般に気体の水への溶解度は、温度が低いときほど大きくなることが推定できる。

水への溶解度が小さく、水と反応しない気体の溶解度は、水に接している気体の圧力(分圧)に比例する。この関係を の法則という。例えば、酸素の圧力(Pa)を横軸に、酸素の質量(mg)を縦軸に取り、水 1.0 L に対する酸素の溶解度を表すと図1のグラフのようになる。

図1 (mg/水 1.0 L)



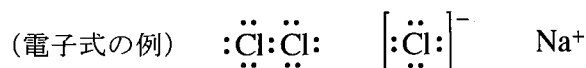
一方、水と反応する塩化水素やアンモニアの水への溶解度は大きい。これらの水溶液にそれぞれ存在する陽イオンの イオンやアンモニウムイオンはいずれも分子とイオンの 結合によって生成する。これらのイオンはいくら圧力を小さくしても元の気体に戻ることはできない。そのため、塩化水素やアンモニアなどのように水への溶解度の大きい気体では の法則はあてはまらない。

設 問

(1) ～ に適切な語句を記入せよ。

(2) 下線部(a)についてその理由を説明せよ。

(3) 水中でアンモニウムイオンが生成する反応を例のような電子式を用いた反応式で表せ。

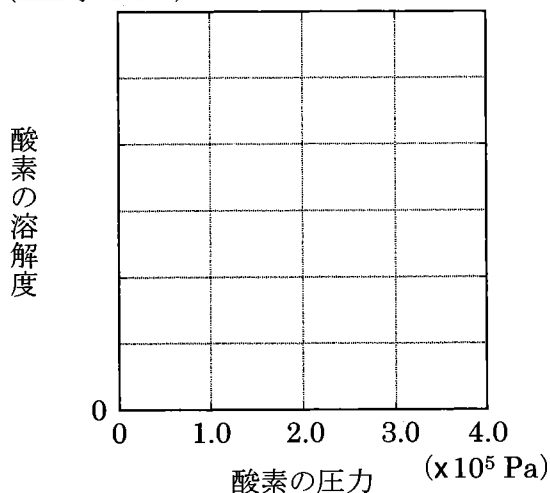


(4) 図1のグラフから正しいと思われる記述をすべて選び、記号で答えよ。

- 一定温度では、水に溶解する酸素の物質量は水に接している酸素の圧力に比例する。
- 一定温度では、水に溶解する酸素を標準状態に換算したとき、その体積は水に接している酸素の圧力に比例する。
- 一定圧力では、水に溶解する酸素を標準状態に換算したとき、その体積は温度にかかわらず一定になる。
- 一定圧力では、水に溶解する酸素の体積は温度にかかわらず一定になる。
- 一定圧力では、酸素の水への溶解度は温度に反比例する。

(5) 酸素の圧力 (Pa) を横軸に、その圧力下における酸素の体積 (mL) を縦軸にとり、20 °C の水 1.0 L に対する酸素の溶解度を示すグラフを図2に書け。縦軸の目盛りに適当な数値を記入すること。

図2 (mL/水 1.0 L)



(6) 容積が 3.0 L の容器に 0.10 mol の空気を入れ、その中で (b)赤リン 0.124 g を燃焼させたのち、水を 1.0 L 加えた。この容器を 20 °C に保ちしばらく放置した。

(i) 下線部 (b) の反応式を書け。

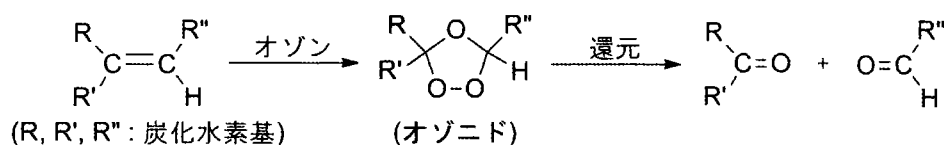
(ii) 容器内の酸素の分圧 (Pa) を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、空気は窒素と酸素が体積比 4 : 1 の割合で混合された気体で、水の体積は変化しないものとする。

〔問3〕 次の文章を読み、設問(1)～(5)に答えよ。

分子式 $C_5H_{12}O$ の構造異性体 **A**, **B**, **C**, **D**, **E** がある。**A**～**E** の構造を決定するため以下に示す実験1～実験4を行った。

- (実験1) 単体のナトリウムの小片を加えると、いずれも気体が発生した。
- (実験2) **A**, **B** に二クロム酸カリウムの希硫酸水溶液を加えて穏やかに加熱すると、いずれもアルデヒドが生成した。
- (実験3) 濃硫酸を加えて加熱したところ、**A** は変化しなかったが、**B** からはアルケン **F** が、**C** からはアルケン **F** と **G** が、**D** からはアルケン **G** と **H** が、**E** からはアルケン **I**, **J**, **K** が得られた。なお、アルケン **J** と **K** は互いに立体異性体の関係にあった。
- (実験4) **H** をオゾン分解すると、2種類のアルデヒドが生成した。なお、アルケンにオゾン作用させて還元すると、図1に示すようにオゾニドを経てアルデヒドまたはケトンが生成する。この一連の反応はオゾン分解とよばれている。

図1



設問

- (1) 次の文章の ～ にあてはまる数字を記せ。

分子式 $C_5H_{12}O$ の構造異性体のなかで、実験1の結果にあてはまる化合物は 種類存在し、その中で不斉炭素原子をもつものは 種類存在する。さらに、二クロム酸カリウムの希硫酸水溶液を加えて加熱しても不斉炭素原子をもつものは 種類存在する。

- (2) 構造が明確に区別できるように **J** と **K** の構造式を書け。
- (3) 実験3で生成したアルケンのなかで、すべての炭素原子が同一平面上に存在するアルケンはどれか、その記号と構造式を書け。
- (4) **H** をオゾン分解したときに得られた2つの化合物の構造式を書け。
- (5) **A**～**E** の構造式を書け。