

化 学 401 その1

(注意) 第1問から第3問の解答にあたっては、以下の注意事項に従うこと。

1. 数値は特に指示のない限り有効数字3桁で表せ。
2. 有機化合物の構造式は図1に示す例にならって表すこと。
3. 原子量は次の値を用いること。H: 1.00, C: 12.0, N: 14.0, O: 16.0, Na: 23.0, Cl: 35.5

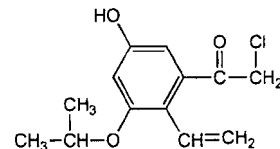


図1 構造式の例

第1問 次の文章を読み、下の問い(問1～5)に答えよ。

周期表第17族元素にはフッ素F、塩素Cl、臭素Brおよびヨウ素Iなどがあり、ハロゲンと総称される。これらの原子は、①その電子配置から、電子1個を取り入れて1価の陰イオンになりやすい。

ハロゲンの単体はいずれも二原子分子からなる。塩素Cl₂とヨウ素I₂について比較すると、融点や沸点はCl₂よりI₂の方が ア く、酸化力はCl₂よりI₂の方が イ い。

塩素Cl₂は、1774年、酸化マンガン(IV)に濃塩酸を作用させることによって単離され、後にそれが元素の単体であることが明らかになった。この反応式は次のように表される。



この反応では、マンガンの酸化数は+4から オ に変化している。現代では、Cl₂は ②塩化ナトリウム水溶液の電気分解によって工業的に製造されている。

ヨウ素I₂は、1811年に海藻灰から発見された元素である。常温ではI₂分子が カ 力によって結合した固体として存在し、キ 性を有するため液体を経ずに直接気体へと変化しやすい。I₂の水溶性は低いですが、過剰のヨウ化カリウムKIを共存させることにより、三ヨウ化物イオンI₃⁻として溶かすことができる。こうして調製した水溶液をヨウ素液という。ヨウ素液を ク (アミロースまたはアミロペクチン)の水溶液に加えると濃青色～赤紫色を呈する。この反応は鋭敏であり、ク の検出に用いられている。

ハロゲン化水素はすべて有毒で、強い刺激臭をもち、常温では無色の気体である。その水溶液は、フッ化水素HF以外は強い酸性を示す。③塩化水素HClの水溶液である塩酸は、中和滴定における標準溶液としてしばしば用いられる。

ハロゲン化物の塩は水に溶けやすいものが多い。しかし、銀塩は水に溶けにくい。たとえば、塩化銀AgClを水に溶かして飽和溶液を調製するとき、AgClの溶解度積*K*_{sp}を1.00×10⁻¹⁰ (mol/L)²とすると、この水溶液中の銀イオンAg⁺の濃度は ケ mol/Lとなる。この水溶液に、溶解後の濃度が0.100 mol/Lに相当する量の塩化カリウムKClを溶かしたとき、KCl添加による水溶液の体積変化が無視できるならば、AgClの コ 色沈殿が生成し、Ag⁺の濃度は サ mol/Lにまで減少する。このようなKClの効果を シ 効果という。

問1 問題文中の ア ～ シ に当てはまる適切な語句あるいは数値をそれぞれ答えよ。

問1	ア		イ		ウ		エ	
	オ		カ		キ		ク	
	ケ		コ		サ		シ	

(その2に続く)

受験番号	第	番
------	---	---

化 学 401 その2

(その1より続く)

問2 下線部(a)に関して、塩素 Cl の電子配置 (各電子殻に収容されている電子の個数) を答えよ。

問2	K 殻		L 殻		M 殻	
----	-----	--	-----	--	-----	--

問3 下線部(b)に関連して、0.100 mol/L の塩化ナトリウム水溶液を陽イオン交換膜で陽極室と陰極室とに分け、5.00 A の電流で 386 秒間電気分解したとする。このとき陽極室で発生する塩素 Cl_2 の体積は、温度 $3.00 \times 10^2 \text{ K}$ 、圧力 $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ のもとではいくらかになるか。解答に至るみちすじも示せ。ただし、 Cl_2 の挙動は理想気体の状態方程式に従うと仮定し、ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ 、気体定数 $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K})$ とする。

問3	答 _____ L
----	--

問4 問3において、陰極室中の溶液の体積を 1.00 L とすると、電気分解後、この溶液の pH はいくらかになるか。空気中からの二酸化炭素 CO_2 の混入は無視できるものとする。解答に至るみちすじも示せ。ただし、水のイオン積 K_w を $1.00 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ とする。必要ならば、 $\log_{10} 5 = 0.70$ あるいは $\log_{10} 2 = 0.30$ を用いよ。

問4	答 pH = _____
----	--

問5 下線部(c)に関連して、水酸化ナトリウム NaOH と炭酸ナトリウム Na_2CO_3 の混合水溶液 20.00 mL を、0.100 mol/L 塩酸標準溶液を用いて滴定したとする。まず、フェノールフタレイン (変色域 pH 8.0~9.8) を指示薬として加え、液の色が赤色から無色に変化するまで滴定したとき、これに要した 0.100 mol/L 塩酸標準溶液の体積は 16.00 mL であった。次に、この液にメチルオレンジ (変色域 pH 3.1~4.4) を加え、液の色が黄色から赤色に変わるまでさらに滴定したとき、要した 0.100 mol/L 塩酸標準溶液の体積 (さらに要した体積) は 4.00 mL であった。これらの結果より、混合水溶液中の NaOH と Na_2CO_3 のモル濃度をそれぞれ求めよ。解答に至るみちすじも示せ。

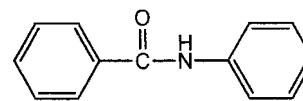
問5	答 NaOH の濃度: _____ mol/L, Na_2CO_3 の濃度: _____ mol/L
----	---

小 計	
-----	--

化 学 401 その4

第3問 次の文章を読み、下の問い（問1～4）に答えよ。

ベンズアニリド（右の構造式の化合物）3.94 gに水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱した。加水分解反応が50.0%進行し、残りは未反応のベンズアニリドであったとする。この反応溶液を用いて、以下の分離操作を行った。



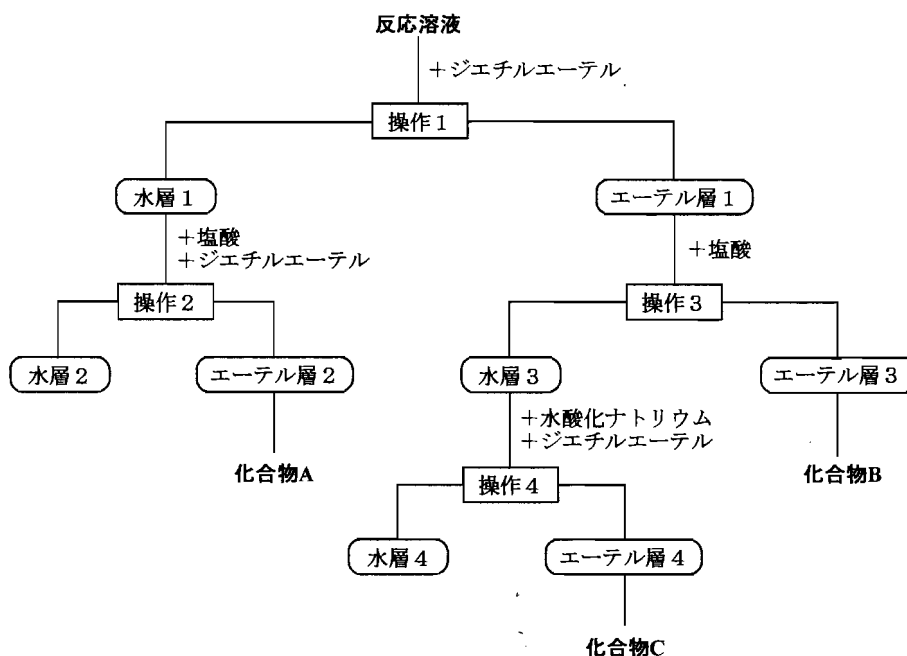
ベンズアニリドの構造式

〔操作1〕 アルカリ性の反応溶液を冷却後、ジエチルエーテルを加えてよく混ぜ、静置して2層に分けた（それぞれ水層1、エーテル層1とする）。

〔操作2〕 水層1に、酸性になるまで塩酸を加えた後、ジエチルエーテルを加えてよく混ぜ、静置して2層に分けた（それぞれ水層2、エーテル層2とする）。エーテル層2を他の試験管に移し、ジエチルエーテルを除くと純粋な化合物Aを得た。

〔操作3〕 エーテル層1に塩酸を加えてよく混ぜ、静置して2層に分けた（それぞれ水層3、エーテル層3とする）。エーテル層3を他の試験管に移し、ジエチルエーテルを除くと純粋な化合物Bを得た。

〔操作4〕 水層3に、アルカリ性になるまで水酸化ナトリウム水溶液を加えた後、ジエチルエーテルを加えてよく混ぜ、静置して2層に分けた（それぞれ水層4、エーテル層4とする）。エーテル層4を他の試験管に移し、ジエチルエーテルを除くと純粋な化合物Cを得た。



問1 操作1の下線部の方法で化合物を分離する操作の名称をかけ。

問1	
----	--

（その5に続く）

小 計	
-----	--

受験番号	第	番
------	---	---

化 学 4 0 1 その5

(その4より続く)

問2 化合物 A, B, C の構造式と名称をかけ。

問2		化合物 A	化合物 B	化合物 C
	構造式			
	名称			

問3 化合物 C は, 操作1を行うとエーテル層に移るが, 操作3の後には水層に移る。その理由を説明せよ。

問3	
----	--

問4 化合物 A, B, C の収量をそれぞれ求めよ。解答に至るみちすじも示せ。

問 4						
	化合物 A	g	化合物 B	g	化合物 C	g

小 計	
-----	--