1 化 （炭酸ナトリウムの製法）

研究 〔1〕 塩化ナトリウムに不揮発性の酸である濃硫酸を加えて加熱すると，揮発性の酸である塩化水素が発生する。この反応では，通常，硫酸水素ナトリウムが生成するが(式(1))，さらに高温にすると，硫酸ナトリウムが生成することが知られている(式(2))。液体試薬が用いられ，加熱するので，発生装置はイが適する。

$NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + HCl$ (1)

$2NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2HCl$ (2)

石灰石に希塩酸を加えると，弱酸の遊離反応により，二酸化炭素が発生する。加熱しないので，発生装置はウ(キップの装置)が適する。

$CaCO_3 + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$

発生した塩化水素および二酸化炭素は，いずれも水に溶け，空気より重いので，下方置換で捕集する。

〔8〕ソルベー法の【反応 c】～【反応 g】を一つにまとめると，次の化学反応式で示される反応になる。

$2NaCl + CaCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + CaCl_2$

この式より，NaCl 2 mol(58.5×2 g)あたり Na_2CO_3 1 mol(106.0g)が得られるので，NaCl 12kg から得られる Na_2CO_3 の質量は，

$$12 \times \frac{106}{58.5 \times 2} \fallingdotseq 11\,(\mathrm{kg})$$

解答 〔1〕 塩化水素：⑥ 二酸化炭素：⑨

〔2〕 元素記号：S 反応前：+6 反応後：−2

〔3〕 あ：⑥ い：④ う：⑦ え：⑧ お：⑨

〔4〕 う：⑤ お：②

〔5〕 か：風解 き：潮解

〔6〕 水への溶解度が大きい NH_3 を先に溶解させると，水溶液が塩基性になり，酸性酸化物である CO_2 が溶解しやすくなるから。

〔7〕 ③ 〔8〕 ②

2 化 （硫黄，硫化水素の電離平衡，硫化物の溶解度積，モール法）

研究 〔4〕 ④の操作により，硫化鉛(Ⅱ)PbS の黒色沈殿が生じることで，硫黄元素の存在を確認する。

〔5〕 (i) $K_1 = \dfrac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]}$，$K_2 = \dfrac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]}$ より，

$$K_1K_2 = \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]}$$

硫黄を含む分子およびイオンのモル濃度の比は，

$[H_2S] : [HS^-] : [S^{2-}]$

$= 1 : \dfrac{K_1}{[H^+]} : \dfrac{K_1K_2}{[H^+]^2}$

$= [H^+]^2 : K_1[H^+] : K_1K_2$

よって，S^{2-} のモル濃度を表す式は，

$$[S^{2-}] = \frac{K_1K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}[H_2S]_{total}$$

(ii) pH4.0 において，$[H^+]^2 \gg K_1[H^+] \gg K_1K_2$ なので，上記の式から，次のように近似して求められる。

$$[S^{2-}] \fallingdotseq \frac{K_1K_2}{[H^+]^2}[H_2S]_{total}$$

$$= \frac{9.5 \times 10^{-8} \times 1.3 \times 10^{-14}}{(1.0 \times 10^{-4})^2} \times 0.10$$

$= 1.235 \times 10^{-14}\,(\mathrm{mol/L})$

(iii) 沈殿が生じないと仮定すると，金属イオン M^{2+} と S^{2-} のイオン積は，

$[M^{2+}][S^{2-}] = 0.10 \times 1.23 \times 10^{-14}$

$= 1.23 \times 10^{-15}\,(\mathrm{mol/L})^2$

であり，各硫化物の溶解度積 K_{MS} と比較すると，

$K_{CuS} < K_{NiS} < K_{ZnS} < 1.23 \times 10^{-15}\,(\mathrm{mol/L})^2 < K_{FeS}$

となるので，CuS，NiS，ZnS が沈殿する。

〔6〕 (i) ①酸性条件では，次の平衡が右に移動し，$[CrO_4^{2-}]$ が小さくなるため，不適当である。

$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O$

⑥塩基性条件では，酸化銀の沈殿が生じるため，不適当である。

$2Ag^+ + 2OH^- \longrightarrow Ag_2O + H_2O$

(ii) モール法では，滴定の終点で Ag^+ と Cl^- が過不足なく反応して塩化銀の沈殿を生じるとみなせる。

$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl$

よって，塩化ナトリウム水溶液のモル濃度を x〔mol/L〕とすると，

$$2.0 \times 10^{-2} \times \frac{21}{1000} = x \times \frac{10}{1000}$$

$\therefore\ x = 4.2 \times 10^{-2}$ mol/L

解答 〔1〕 ジスルフィド

〔2〕 $2H_2S + SO_2 \longrightarrow 3S + 2H_2O$

〔3〕 加硫 〔4〕 ④

〔5〕 (i) ⑤ (ii) 1.2×10^{-14} mol/L

(iii) ②，③，④

〔6〕 (i) ①，⑥ (ii) 4.2×10^{-2} mol/L

3 化 （水蒸気蒸留，芳香族化合物の構造決定）

研究 〔1〕 水蒸気蒸留では，有機化合物の蒸気および水蒸気の分圧はそれぞれの蒸気圧(飽和蒸気圧)と等しい。混合蒸気中の物質量比＝分圧比より，

$$\frac{n_X}{n_W} = \frac{P_X}{P_W}$$

〔2〕 $\dfrac{n_X}{n_W} = \dfrac{\frac{W_X}{M_X}}{\frac{W_W}{18}} = \dfrac{P_X}{P_W} \Leftrightarrow M_X = \dfrac{18W_XP_W}{W_WP_X}$

〔3〕 (i) $1.013 \times 10^5 - 5.78 \times 10^4 = 4.35 \times 10^4$(Pa)

(ii) $M_X = \dfrac{18 \times 79.4 \times 5.78 \times 10^4}{(100 - 79.4) \times 4.35 \times 10^4} \fallingdotseq 92$

〔4〕 98.5℃ での A の蒸気圧は，

$1.013 \times 10^5 - 9.63 \times 10^4 = 0.50 \times 10^4$(Pa)

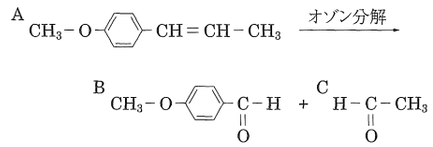
得られた A の質量を W_A〔g〕とすると，A の分子量について，次式が成り立つ。

$$\frac{18 \times W_A \times 9.63 \times 10^4}{(25.7 - W_A) \times 0.50 \times 10^4} = 148$$

$\therefore\ W_A = 7.68$g

〔5〕 C は酸化され，また，ヨードホルム反応を示すので，選択肢より，②アセトアルデヒドとわかる。

〔6〕 A は C，H，O からなり，分子量 148 から考えられる分子式は $C_{10}H_{12}O$ や $C_9H_8O_2$ である。A はベンゼンのパラ二置換体であり，A のオゾン分解で C とともに生成する B もアルデヒドであるから，A は ●−C_6H_4−■−CH＝$CHCH_3$，●−C_6H_4CH＝$CHCH_3$ のいずれかの構造をもつ。また，A はナトリウムと反応しなかったので，ヒドロキシ基−OH をもたない。以上より，A は分子式 $C_{10}H_{12}O$ の次の構造に決まる。

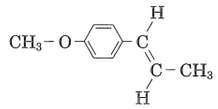


解答 〔1〕 $\dfrac{P_X}{P_W}$ 〔2〕 ①

〔3〕 (i) 4.35×10^4 Pa (ii) ③

〔4〕 7.7g 〔5〕 ②

〔6〕



4 化 （C_3H_6O の異性体，高吸水性樹脂）

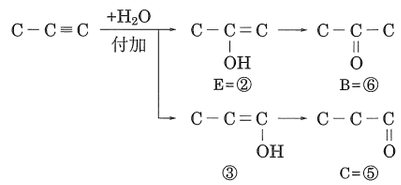
研究 〔1〕～〔5〕 分子式 C_3H_6O の鎖式化合物としては，次の①～⑥の構造異性体がある。

① $CH_2=CH-CH_2-OH$ ② $CH_2=C(OH)-CH_3$

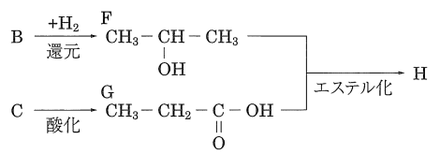
③ $CH_3-CH=CH-OH$ ④ $CH_2=CH-O-CH_3$

⑤ $CH_3-CH_2-C(=O)-H$ ⑥ $CH_3-C(=O)-CH_3$

沸点が最も高い A は分子間で水素結合を形成する①のアルコール，沸点が最も低い D は④のエーテルである。B，C はカルボニル化合物であり，銀鏡反応を示さない B は⑥のアセトン，銀鏡反応を示す C は⑤のプロピオンアルデヒドである。なお，②，③は不安定なエノール形の構造で，②⇌⑥，③⇌⑤の平衡は，いずれも右にかたよっている。

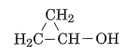


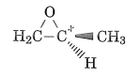
また，F～H は以下の化合物である。

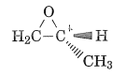


〔6〕 次の 4 種類が考えられる。なお，③，④は互いに鏡像異性体である(不斉炭素原子に＊を付記)。

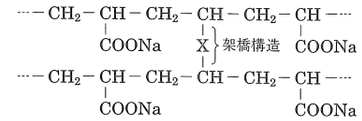
①

② 

③ 

④ 

〔7〕 A を酸化して得たアクリル酸を NaOH で中和したアクリル酸ナトリウム $CH_2=CHCOONa$ を，適当な架橋剤 $CH_2=CH-X-CH=CH_2$ とともに共重合させることで，高吸水性樹脂のポリアクリル酸ナトリウムがつくられる。

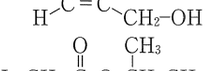
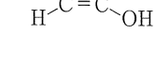


解答 〔1〕 あ：④

〔2〕 い：① う：③

〔3〕 え：カルボニル

〔4〕 お：Ag_2O

〔5〕 A：  E： 

H：

〔6〕 4 種類 〔7〕 ② 〔8〕 ③