

化 学 (問題用紙 1)

必要があれば、次の値を使用せよ。

$$\text{アボガドロ定数 } N_A = 6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$$

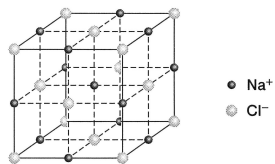
$$\text{気体定数 } R = 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$$

$$\text{原子量 } \text{H} = 1.0 \quad \text{C} = 12 \quad \text{O} = 16 \quad \text{Na} = 23 \quad \text{Cl} = 35.5$$

$$\sqrt{2} = 1.4 \quad \sqrt{3} = 1.7 \quad (2.9)^3 = 24.4 \quad (5.8)^3 = 1.95 \times 10^2 \quad 1 \text{ nm} = 10^{-7} \text{ cm}$$

I 次の問(1)と問(2)に答えよ。

問(1) 右図は塩化ナトリウムの単位格子を表している。ナトリウムイオン Na^+ と塩化物イオン Cl^- 間には静電気力(クーロン力)が働いていて、イオン結晶を作っている。 Na^+ は、希ガス元素のネオン原子、 Cl^- は、希ガス元素のアルゴン原子と同じ電子配置をとる。1 個の Na^+ に注目すると、1 個の Na^+ に最も接近している Cl^- の数、2 番目に接近している Na^+ の数、3 番目に接近している Cl^- の数、4 番目に接近している Na^+ の数はそれぞれ (ア) 個、(イ) 個、(ウ) 個、(エ) 個である。 NaCl 結晶を構成している Na^+ 、 Cl^- のイオン半径はそれぞれ 0.12 nm、0.17 nm であり、 Na^+ どうし、 Cl^- どうしは接せずに、 Na^+ に最も接近している Cl^- が接しているとする、最も近い Na^+ どうしの中心間距離は (オ) nm であり、この結晶の密度は (カ) g/cm^3 となる。



- (a) 下線部より、アルゴン原子と同じ電子配置を持つイオンは、 Cl^- の他に、 S^{2-} や K^+ がある。 Cl^- 、 S^{2-} 、 K^+ をイオン半径の小さい順に並べ替えよ。また、そのように並べた理由を簡潔に述べよ。
- (b) 文中の(ア)～(エ)に適する数値を答えよ。
- (c) 文中の(オ)、(カ)に適する数値を有効数字2桁で答えよ。
- (d) NaCl 結晶 1mol を分解して、 Na^+ と Cl^- の気体にするのに必要なエネルギーを NaCl (固)の格子エネルギーという。次の記述①～⑤の各反応熱を参考にし、 NaCl (固)の格子エネルギー Q [kJ/mol] の値を整数値で求めよ。ただし、 $Q > 0$ とする。

- ① Na (固)の昇華熱 : 89 kJ/mol
- ② Na (気)のイオン化エネルギー : 496 kJ/mol
- ③ Cl (気)の電子親和力 : 349 kJ/mol
- ④ Cl_2 (気)の結合エネルギー : 244 kJ/mol
- ⑤ NaCl (固)の生成熱 : 413 kJ/mol

化 学 (問題用紙 2)

問(2) 塩化ナトリウムは、食塩の主成分であり、家庭では調味料として使われているほか、医療現場でよく使われている生理食塩水は、血液・組織液と浸透圧の等しい①約 0.90%の食塩水であり、水分欠乏時の点滴、静脈内注射、注射薬の基剤や外用の洗浄剤として使用されている。また、工業的な資源としても重要で、塩酸や炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウムの原料として大量に消費されている。塩酸の溶質である塩化水素は、工業的には水素と塩素を直接反応させてつくられるが、実験室では、②濃硫酸に塩化ナトリウムを加えて加熱すると得られる。また、③炭酸ナトリウムは、原料である塩化ナトリウムを用い、工業的に製造することができる。その方法の工程を次に示す。

工程 I 塩化ナトリウムの飽和水溶液に、④ NH_3 を十分に吸収させてから、 CO_2 を吹き込むと、溶解度の小さい炭酸水素ナトリウムが沈殿し、副生成物として NH_4Cl が生成する。

工程 II 生成した炭酸水素ナトリウムの沈殿を焼いて炭酸ナトリウムを得ると同時に、工程 I で消費した CO_2 の半分量の CO_2 を回収する。

工程 III 石灰石を熱分解して、 CaO と工程 I に用いる半分量の CO_2 を補う。

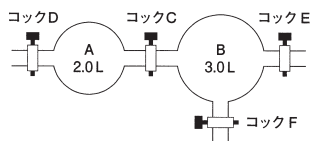
工程 IV 工程 III で生成する CaO は、水と反応させて Ca(OH)_2 とする。

工程 V 工程 IV で生成した Ca(OH)_2 と、工程 I で生成した NH_4Cl と反応させると、最初に使用した NH_3 の全量を回収することができる。

- (a) 下線部①より、0.90%の食塩水の沸点を小数第 2 位まで求めよ。ただし、塩化ナトリウムは完全に電離しているものとし、水の沸点は 100.00°C 、水のモル沸点上昇 $K_b = 0.52 \text{ K}\cdot\text{kg/mol}$ とする。
- (b) 下線部②の反応を化学反応式で記せ。
- (c) 下線部③の炭酸ナトリウムの工業的製法を何とよいか。
- (d) 下線部④より、 CO_2 を NH_3 より先に吹き込むのではなく、 CO_2 より先に NH_3 を吸収させる理由を簡潔に述べよ。
- (e) 下線部③より、原料である塩化ナトリウムの 80%が炭酸ナトリウムになるとする。炭酸ナトリウム $1.0 \times 10^2 \text{ kg}$ を製造するために必要な塩化ナトリウムの質量を有効数字 2 桁で求めよ。

化 学 (問題用紙 3)

II 図に示すように、容器A (内容積 2.0 L) と容器B (内容積 3.0 L) がコックCによって連結されており、容器AにはさらにコックD、容器BにはコックE、コックFがそれぞれついている。操作前、容器A、B内は真空状態であり、すべてのコックは閉じている。また、容器A、B内の温度はいずれも 27℃である。容器A、Bは圧力により容積は変化せず、コックのある部分の容積は無視できるものとする。



気体はすべて理想気体とし、気体の溶解による水の体積変化は無視できるものとする。

次の各問いに有効数字 2 桁で答えよ

<操作 1>

コックDを開き、容器Aに 2 : 1 の体積比で混合したプロパンとアルゴンの混合気体を入れた後、コックDを閉じ、容器A内の圧力をはかると $3.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ であった。

<操作 2>

コックEを開き、容器Bに酸素を入れ、コックEを閉じた。

<操作 3>

コックCを開き、容器A、B内の気体が十分に混合された後、圧力をはかると、 $7.2 \times 10^4 \text{ Pa}$ であった。

<操作 4>

この混合気体に点火し、混合気体中のプロパンを完全燃焼させたのち、容器の温度を 27℃に保ったところ、水が存在していた。

<操作 5>

コックEから水を入れ、容器B内の 1.0 L 分を水で満たし (操作 4 により生成した水の体積は無視できるものとする)、容器B内から気体が逃げないようにコックEを閉じた。その後、温度を 27℃に保ちながら長時間放置すると、いくらかの二酸化炭素が溶解した。ここで、二酸化炭素以外の気体の水に対する溶解は考えないものとする。

<操作 6>

コックFから二酸化炭素が溶解した水溶液 250 mL を流し、その水溶液に 0.010 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を加えて完全に中和させたところ、400 mL を要した。

化 学 (問題用紙 4)

- (1) 操作 1 より、コック C を開く前の容器 A 内のプロパンの物質量を求めよ。
- (2) 操作 2 より、容器 B 内の酸素の圧力を求めよ。
- (3) 操作 4 より、燃焼後に、容器内に残った酸素の物質量を求めよ。
- (4) 操作 4 より、燃焼後の容器内の全圧を求めよ。ただし、全圧に対する水蒸気圧は無視できるものとする。
- (5) 操作 6 より、コック F から流した水溶液 250 mL に溶解していた二酸化炭素の物質量を求めよ。
- (6) 操作 5 より、操作 6 を行う直前における容器 B 内の気体の二酸化炭素の分圧を求めよ。

化 学 (問題用紙 5)

Ⅲ 次の問(1)と問(2)に答えよ。

問(1) 芳香族化合物 **A** を適当な条件で加水分解したところ、化合物 **B**、**C**、**D** が得られた。得られた化合物について調査したところ、次のようなことが判明した。

化合物 **B** について

化合物 **B** は酸性を示し、分子内で容易に脱水反応を起こし、化合物 **E** となった。この化合物 **E** は、酸化バナジウム(V)を触媒とし、ベンゼンを空気酸化することでも得られる。①化合物 **B** には、互いに幾何異性体の関係にある化合物 **F** が存在する。

化合物 **C** について

化合物 **C** は、次のような手順で合成される。

- i) ベンゼンとプロペンを反応させて得られる化合物 **G** を酸化し、酸によって分解することで、化合物 **H** を得た。このとき、副生成物として、ア も同時に生成した。
- ii) 得られた化合物 **H** に混酸を加えると、2種類の生成物 **C** と **I** が得られた。これらのベンゼン環上の水素原子1つを臭素に置換させた化合物に関して、**C** では2種類、**I** では4種類の異性体が考えられる。

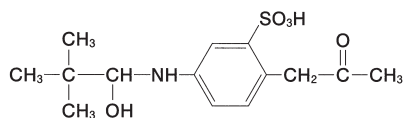
化合物 **D** について

化合物 **D** を元素分析したところ、成分元素の質量百分率は、炭素 40.0%、水素 6.7%、酸素 53.3%であり、分子量は 100 以下であることが判明した。また、化合物 **D** は②光学異性体を持つことがわかった。

また、条件を変えて化合物 **A** の加水分解を行ったところ、選択的に1箇所だけ加水分解され、2種類の化合物が得られた。そのうち、分子量の大きな化合物には、光学異性体の存在は確認されなかった。

- (a) 化合物 **A**、**B**、**C**、**D** の構造式を例にならって示せ。ただし、化合物 **B** の構造式については、化合物 **F** との違いがはっきり分かるように記すこと。

【例】構造式の示し方



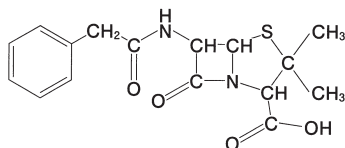
- (b) 下線部①に関して、化合物 **B** と **F** の融点を比較すると、片方が 130°C なのに対し、もう一方は 200°C と大きく異なる。どちらの沸点が高くなるのか。その理由も合わせて以下の語句の中から適切なものを選び、簡潔に述べよ。

[電気陰性度 電子親和力 水素結合 ファンデルワールス力 分子内 分子間 分子量]

化 学 (問題用紙 6)

(c) ア に該当する副生成物の名称を答えよ。

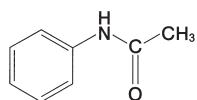
(d) 下線部②に関して、このような異性体を生じるために必要な炭素原子の名称を答えよ。また、下図の構造式で表される有機化合物（ペニシリン）には、その炭素原子が何個存在しているか。



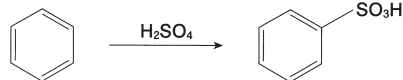
(e) 芳香族化合物は、様々な医薬品の原料にも利用されている。下図のアセトアニリドも、解熱作用や鎮痛作用をもつ物質として、かつては医薬品として利用されていた。ベンゼンを原料とし、アセトアニリドを合成するときの合成経路を 4 段階で示せ。ただし、必要な試薬は次の中から選び、答案の書き方は、例を参照すること。また、溶液の濃度については、解答用紙に表示する必要はない。

【試薬】 NaOH NH₃ HCl HNO₃ H₂SO₄ Zn Sn Na CH₃COOH (CH₃CO)₂O

【例】 反応式の示し方



アセトアニリド



化 学 (問題用紙7)

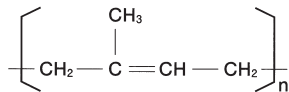
問(2) 次の文章は、合成高分子に関する記述である。

- i) ペットボトルの原料として利用されている は、エチレングリコールとテレフタル酸を縮重合させて合成される高分子化合物であり、分子内にエステル結合を有する。加熱によって軟化するため、熱可塑性樹脂とよばれる。
- ii) ポリアミド系合成繊維の代表である は、アジピン酸ジクロリドとヘキサメチレンジアミンを重合させることによって合成される。また、同様の性質をもつ合成繊維として、カプロラクタムを開環重合させることで得られる繊維も知られている。
- iii) 日本で開発された合成繊維のひとつとして が挙げられる。この合成繊維は、次の4段階 (①～④) により合成される。
- ① アセチレンに酢酸を付加させて酢酸ビニルを合成する。
 - ② 酢酸ビニルを付加重合させ、ポリ酢酸ビニルを合成する。
 - ③ ポリ酢酸ビニルを水酸化ナトリウム水溶液でけん化して、ポリビニルアルコールを合成する。
 - ④ ポリビニルアルコールをホルムアルデヒドでアセタール化することで、 が合成される。

(a) ～ に入る適切な語句を答えよ。

(b) と の構造式を、下の例にならって示せ。

【例】構造式の示し方



(c) を合成するとき、反応容器に加えると反応の効率や収率が大きくなるものはどれか。次の中から一つ選び、番号で答えよ。

- ① 濃硫酸 ② 水酸化ナトリウム ③ 酸化マンガン(IV) ④ 酸化鉄(III)

(d) 下線部のポリビニルアルコールは、ビニルアルコールが付加重合した分子構造をもつ。しかし、ビニルアルコールから直接ポリビニルアルコールを合成することはできず、上記で示した合成経路で合成されている。なぜビニルアルコールを直接付加重合させることができないのか。その理由を簡潔に述べよ。

(e) 10 t のアセチレンを原料とし を合成した。ポリビニルアルコールを合成するまでの各段階それぞれの収率が80%であったと仮定し、最後のアセタール化によって、ヒドロキシ基の40%が反応したとする。得られる の質量を有効数字2桁で求めよ。