

# 化 学

(注意) 必要であれば次の原子量と数値を用いなさい。

H = 1.00, Li = 6.94, C = 12.0, O = 16.0, Na = 23.0, Cl = 35.5, K = 39.1, Ca = 40.1, Fe = 55.8,

Rb = 85.5, Sr = 87.6, Ta = 180.9

気体定数:  $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K})$ , アボガドロ定数:  $N_A = 6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$

1. 次の文章を読み、 (ア)  には化学式、 (イ)  (カ)  (キ)  (ク)  には適切な語句、 (ウ)  (エ)  (オ)  (ケ)  (サ)  には有効数字 3 桁の数値、 (コ)  には整数を入れなさい。

- (1) 一般に、カルボン酸を炭酸水素ナトリウム水溶液に加えると気体  (ア)  が発生することが知られている。これは、酸の強弱を考えると、カルボン酸の酸性は  (ア)  の水溶液よりも  (イ)  からである。

分子量 122 の 1 価カルボン酸 **A** と分子量 116 の 2 価カルボン酸 **B** が物質質量 [mol] の比  $A : B = 3 : 2$  で混じり合った混合物 **C** がある。8.97 g の混合物 **C** に含まれる **A** の質量は  (ウ)  g である。また、8.97 g の混合物 **C** を 1.00 mol/L の炭酸水素ナトリウム水溶液 1.00 L に加える場合、発生する気体  (ア)  の体積は 27 °C、 $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$  において最大で  (エ)  L と予想される。ただし、発生する気体は理想気体と仮定し、水への溶解は無視できるものとする。

0.299 g の混合物 **C** を 100 mL の有機溶媒 **D** に加えた。**A** は完全に溶解したが、**B** は完全には溶解しなかった。溶けずに残った **B** を取り除いた溶液に、50.0 mL の 0.100 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を加え、ふり混ぜて静置すると、水層と有機溶媒層とが二層に分離し、すべてのカルボン酸は水層に移動した。なお、水層から有機溶媒層への物質の移動は起こらなかった。分液漏斗で水層と有機溶媒層を分離し、水層にフェノールフタレインを加えると赤く着色した。この水層を 0.100 mol/L 塩酸で滴定すると、30.4 mL で中和した。以上のことから、100 mL の有機溶媒 **D** に溶解した **B** の質量は  (オ)  g であることがわかった。

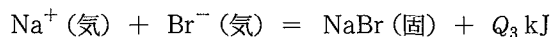
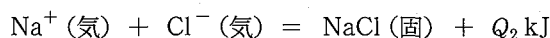
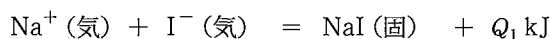
- (2) 塩化カルシウムを湿った空气中に放置すると、水分を吸収して表面がぬれた状態となった。このような現象を  (カ)  という。塩化カルシウムを加熱して得られた液体を電気分解すると、単体のカルシウムが得られた。このような金属の製造法を  (キ)  電解という。

30 °C のメタノール 100 mL に 0.957 g の純粋な塩化カルシウムを完全に溶かして溶液 **E** を調製した。この溶液 **E** の沸点を測定したところ、純粋なメタノールの沸点よりも 0.274 K 高くなった。このように沸点が上昇するのは、溶液の  (ク)  が純粋な溶媒の  (ク)  よりも低くなるためである。メタノールのモル沸点上昇は  $0.830 \text{ K} \cdot \text{kg} / \text{mol}$  であるから、溶液 **E** に溶解しているイオン全体の質量モル濃度は  (ケ)  mol/kg と計算される。ここで、希薄なメタノール溶液中では塩化カルシウムが完全に電離して溶解すると考えると、 (ケ)  mol/kg の計算値は溶液 **E** の塩化カルシウムの質量モル濃度の  (コ)  倍となる。したがって、30 °C のメタノールの密度は  (サ)  g/cm<sup>3</sup> と求められる。

2. 次の文章を読み、 $\boxed{\text{ア}}$  には質量数と原子番号を含めた元素記号、 $\boxed{\text{イ}}$   $\boxed{\text{エ}}$  には適切な語句、 $\boxed{\text{ウ}}$   $\boxed{\text{キ}}$   $\boxed{\text{ク}}$  には有効数字 3 桁の数値、 $\boxed{\text{オ}}$  には記号 ( $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $Q_3$  のいずれか 1 つ)、 $\boxed{\text{カ}}$  には元素記号、 $\boxed{\text{ケ}}$  には整数、 $\boxed{\text{コ}}$  には化学式、 $\boxed{\text{サ}}$  には小数第 2 位までの数値を入れなさい。

(1) 宇宙からの放射線によって生じる中性子が地球の大気上層部で  $^{14}_7\text{N}$  と反応して、 $\boxed{\text{ア}}$  が絶えず生じている。大気中では  $\boxed{\text{ア}}$  が生じる量と壊変する量がつり合っている。植物は外界から  $\boxed{\text{ア}}$  を取り込んで生育しているが、枯れると取り込みが途絶え、植物中の  $\boxed{\text{ア}}$  は壊変して減り続ける。 $\boxed{\text{ア}}$  のように原子番号は同じでも、質量数が異なり、かつ、放射線を放って他の原子に変化する原子を  $\boxed{\text{イ}}$  という。 $\boxed{\text{ア}}$  が壊変してその濃度が半分になる時間は  $5.73 \times 10^3$  年であるので、 $\boxed{\text{ア}}$  の濃度が生存時の 12.5 % になった植物は  $\boxed{\text{ウ}}$  年前に枯れたと推定できる。

(2) NaI, NaCl および NaBr はいずれも塩化ナトリウム型の結晶構造をもつイオン結晶である。これらのイオン結晶では、陽イオンと陰イオンはそれぞれ  $\boxed{\text{エ}}$  格子を形成するように配列し、両イオンは静電的引力により互いに引き合って結びついている。したがって、以下の反応熱  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $Q_3$  を比較すると、最も小さいものは  $\boxed{\text{オ}}$  である。

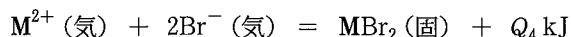


(3) 元素  $\text{M}$  の固体は室温で六方最密構造をとり、延性を示し、アルミニウムと合金を形成する。元素  $\text{M}$  の固体は室温の水とはほとんど反応しないが、熱水（沸騰水）とは徐々に反応して水素を発生する。以上のことから、元素  $\text{M}$  は周期表の 2 族に属する  $\boxed{\text{カ}}$  である。

H—H および H—Br の結合エネルギーはそれぞれ 436 kJ/mol および 366 kJ/mol である。気体の  $\text{H}_2$  と気体の  $\text{Br}_2$  から 1 mol の気体の HBr が生成するときの熱量（生成熱）は 52.0 kJ/mol である。これらのデータより、Br—Br の結合エネルギーは  $\boxed{\text{キ}}$  kJ/mol と計算される。

固体の  $\text{M}$  と液体の  $\text{Br}_2$  から 1 mol の固体の  $\text{MBr}_2$  が生成するときの熱量（生成熱）は 524 kJ/mol である。固体の  $\text{M}$  の昇華熱は 148 kJ/mol、気体の  $\text{M}$  から気体の  $\text{M}^{2+}$  へのイオン化エネルギーは  $2.19 \times 10^3$  kJ/mol、液体の  $\text{Br}_2$  の蒸発熱は 31.0 kJ/mol、気体の Br の電子親和力は 331 kJ/mol である。

以上のデータを用いると、下記の反応熱  $Q_4$  は  $\boxed{\text{ク}}$  kJ と求められる。



(4) 金属イオン  $\text{A}^+$  と  $\text{Ta}^{5+}$  からなる酸化物  $\text{X}$  はイオン結晶である。この単位格子では、立方体の各頂点に  $\text{A}^+$ 、立方体の中心に  $\text{Ta}^{5+}$ 、各面の中心に  $\text{O}^{2-}$  が位置する。 $\text{Ta}^{5+}$  に最も近接している  $\text{O}^{2-}$  の個数は 6 であるのに対し、 $\text{A}^+$  に最も近接している  $\text{O}^{2-}$  の個数は  $\boxed{\text{ケ}}$  である。この酸化物  $\text{X}$  の密度は  $7.01 \text{ g/cm}^3$  であり、単位格子の体積は  $6.35 \times 10^{-2} \text{ nm}^3$  であることから、元素  $\text{A}$  の原子量が決定できる。したがって、酸化物  $\text{X}$  の化学式は  $\boxed{\text{コ}}$  である。

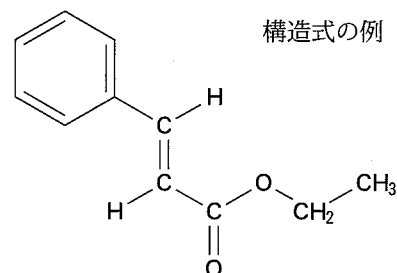
(5)  $\text{SrFeO}_3$ <sup>[注1]</sup> を作製しようとしたところ、酸化が不十分で  $\text{Sr} : \text{Fe} : \text{O} = 1 : 1 : (3-x)$  という物質質量 [mol] の比をもつ酸化物が得られた<sup>[注2]</sup>。この酸化物 94.5 mg を  $\text{H}_2$  と Ar の混合気体中で加熱して分解したところ、 $\text{SrO}$  と  $\text{FeO}$  の混合物が 87.7 mg 得られた。以上のことから  $x = \boxed{\text{サ}}$  と求められる。

[注 1] 鉄は  $\text{SrFeO}_3$  のように +4 の酸化数を示すことがある。

[注 2] 化合物の中には、構成する元素の物質質量の比が整数の比にならないものがある。 $\text{SrFeO}_3$  結晶中の酸素がところどころ存在しないと、物質質量 [mol] の比は  $\text{Sr} : \text{Fe} : \text{O} = 1 : 1 : (3-x)$  となる。

3. 次の文章を読み、(ア)には分子式、(イ)(キ)(ケ)には有効数字3桁の数値、(ウ)～(カ)(ク)(コ)には構造式、(サ)には化学式を入れなさい。なお、構造式は例にならって書きなさい。

- (1) 1個の不斉炭素原子をもつ化合物 A は炭素、水素、酸素だけからなる分子量 252 のエステルである。1 mol の化合物 A を触媒の存在下、 $H_2$  と反応させたところ、2 mol の  $H_2$  が消費され、1 個の不斉炭素原子をもつ化合物 B が 1 mol 得られた。また、1 mol の化合物 A を完全に加水分解したところ、アルコール C、アルコール D、およびカルボン酸 E が 1 mol ずつ得られた。アルコール C は 1 個の不斉炭素原子をもっていた。



- (i) アルコール C とアルコール D は同一の分子式をもつ。アルコール C 12.9 mg を完全燃焼させたところ、二酸化炭素 33.0 mg と水 13.5 mg を生じた。この結果より、アルコール C の分子式は (ア) であることがわかった。したがって、カルボン酸 E の分子量は (イ) である。
- (ii) アルコール C を硫酸酸性の二クロム酸カリウム溶液で酸化したところ、化合物 F が得られた。アルコール D を同様に酸化したところ、化合物 G が得られた。化合物 F および G にそれぞれ炭酸水素ナトリウム水溶液を加えたところ、化合物 F は気体を発生しながら溶けたが、化合物 G はほとんど溶けなかった。これらの結果から、アルコール C の構造は (ウ)、アルコール D の構造は (エ) である。
- (iii) カルボン酸 E を加熱したところ、分子内で脱水が起こった。したがって、カルボン酸 E の構造は (オ) である。
- (iv) 以上の結果から、化合物 A の構造は (カ) である。
- (2) ビニロンは日本で開発された合成繊維であり、ポリビニルアルコールをホルムアルデヒドで処理することによって得られる。ポリビニルアルコール中の 40.0% のヒドロキシ基がホルムアルデヒドと反応した場合、ポリビニルアルコール 3.52 kg から (キ) kg のビニロンが得られる。ポリビニルアルコールは、構造上はビニルアルコールの付加重合体である。しかし、ビニルアルコールは不安定であり容易に (ク) に変わるために、ビニルアルコールをモノマーとして使うことはできない。そのため、酢酸ビニルを付加重合してポリ酢酸ビニルとした後、塩基を用いた加水分解によってポリビニルアルコールを合成する。ここで、6.02 kg のポリ酢酸ビニルを完全に加水分解するためには、(ケ) kg の水酸化ナトリウムが必要である。酢酸ビニルは、触媒の存在下 (コ) と酢酸から合成される。(コ) はメタンやナフサの熱分解によって得られるが、実験室では (サ) に水を加えることで合成できる。