

化 学

(注意) 必要であれば次の原子量と数値を用いなさい。なお、1. (3) 以外において気体はすべて理想気体とする。

H = 1.00, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0, Na = 23.0, S = 32.1, K = 39.1, Cu = 63.5, I = 127, Ba = 137

標準状態 (0 °C, 1.01×10^5 Pa) における気体のモル体積: 22.4 L/mol

1. 次の文章を読み、 (ア) (カ) (キ) (ク) (ケ) (サ) には適切な語句、 (イ) (ウ) には下の選択肢にある並びを表す ① から ⑥ までの記号、 (エ) (オ) には元素記号、 (コ) には式を入れなさい。

- (1) 金属のイオン化傾向の順番であるイオン化列には、各金属原子をイオン化エネルギー (E_1) の小さなものから並べた順番と異なる場合がある。これは、ヘスの法則を用いて考えると、イオン化列を決めるエネルギー変化には、 E_1 だけでなく、金属単体の昇華熱 (E_s)、および水溶液中で金属イオンがうける (ア) による安定化エネルギー (E_H) も含まれるためである。例えば Li, Na, K のイオン化列は Li, K, Na であるが、各原子をその E_1 の小さなものから並べた順番は (イ) である。これらの金属を E_s の大きなものから並べた順番 (ウ) は、融点について高いものから並べた順番と同じである。このため Li のイオン化傾向には (ア) の寄与が大きいことがわかる。

選択肢: ① Li, Na, K ② Na, K, Li ③ K, Li, Na ④ Li, K, Na ⑤ Na, Li, K ⑥ K, Na, Li

- (2) 二原子分子 XY に含まれる共有電子対の重心の位置は、X と Y の電気陰性度の差によって大きく変化する。このことを用いて、三原子分子 HOX の性質を、X が Na と Cl の場合について考える。O-X 間の共有電子対の重心がより X 側にあるのは X が (エ) のときである。このとき O のまわりの電子密度の減少を補うため、H-O 間の共有電子対の重心は (オ) 側に寄ることになり、HOX は酸性を示す。ハロゲンを含む酸の電離定数は、ハロゲンの原子番号が大きくなるほど、次亜ハロゲン酸では (カ) くなり、ハロゲン化水素では (キ) くなる。

- (3) ファンデルワールスの状態方程式 $(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$ は、1 mol の実在気体の圧力 P 、体積 V 、絶対温度 T 、および気体定数 R の間の関係だけでなく、気体が液化する現象も近似的に表す。ここで定数 a 、 b はどちらも正の値をもち、 a は分子間に働く (ク) の効果を、また b は分子の (ケ) が無視できない効果を表し、それぞれ理想気体からのずれに対して相反する性質を示す。この状態方程式は、 V が b に比べて十分大きな低圧条件下において、

$$\frac{PV}{RT} \doteq 1 - \frac{a}{RTV} + \frac{b}{V}$$

と近似できる。つまりこの式の右辺から、 T が特定の温度のとき、二つの相反する性質が打ち消されるため、この気体は見かけ上理想気体としてふるまうことがわかる。この特定の温度 T_B はボイル温度とよばれ、 a 、 b 、 R を用いて $T_B = \frac{a}{bR}$ と表される。 T_B 付近の高温領域において $\frac{1}{V}$ が P とともに単調に増加することをふまえて、この気体を高圧領域まで圧縮するときの $\frac{PV}{RT}$ の変化を考える。すると T_B より高い温度では、 $\frac{PV}{RT}$ は 1 から単調に増加するが、 T_B より低い温度では、1 から一旦減少するものの、やがて分子のもつ (ケ) の効果により増加に転じることになる。

さらに温度を下げながらファンデルワールスの状態方程式にしたがう P と V の間の関係を調べる。すると $T_C = \frac{8a}{27bR}$ 以下の温度では、 V の減少とともに、 P が単調に増加するだけでなく、気体が液化するふるまいを示すようになる。つまり T_C はこの物質の (サ) の温度を表す。

2. 次の文章を読み、〔ア〕〔イ〕〔サ〕には適切な語句、〔ウ〕には化学反応式、〔エ〕〔オ〕〔カ〕〔キ〕〔ク〕〔コ〕には有効数字 3 桁の数値、〔ケ〕には化学式を入れなさい。なお、硫酸 H_2SO_4 は水溶液中で完全に電離し、水の電離ならびに溶解・沈殿などに伴う水溶液の体積変化は無視できるものとする。

(1) H_2SO_4 は、石油精製の際に得られる単体の〔ア〕を原料として工業的には次のように製造される。〔ア〕を燃焼させて二酸化硫黄とし、さらに酸化バナジウム(V) V_2O_5 を〔イ〕として三酸化硫黄を得て、これを濃硫酸に吸収させて発煙硫酸とした後に希硫酸で濃度を調整して濃硫酸を得る。この〔ア〕から H_2SO_4 を合成する一連の反応を 1 つの化学反応式にまとめると〔ウ〕となる。0.100 mol の H_2SO_4 を 25.0 $^{\circ}\text{C}$ の水 200 g に加えて希釈するとき、 H_2SO_4 の溶解熱を 95.0 kJ/mol、水の比熱を 4.20 J/(g \cdot K)、溶解熱が全て水の温度変化に使われるとすると、水溶液の温度は〔エ〕 $^{\circ}\text{C}$ となる。

(2)(i) 0.500 mol/L の希硫酸を 80.0 mL 用意し、気体のアンモニア NH_3 を完全に吸収させ、残った希硫酸を 0.500 mol/L の水酸化ナトリウム NaOH 水溶液で中和滴定すると 20.0 mL 要した。このとき、吸収した NH_3 の体積は標準状態で〔オ〕L である。

(ii) pH = 2 の希硫酸に硫酸バリウムの粉末を溶け残りが生じるまで加えたとき、硫酸バリウムの溶解度積を $9.10 \times 10^{-11} (\text{mol/L})^2$ とすると、溶解しているバリウムイオン濃度は〔カ〕mol/L となる。

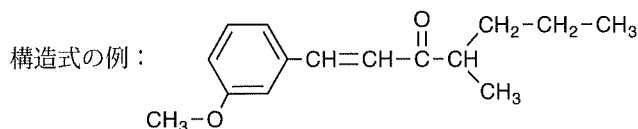
(iii) 0.100 g の銅 Cu 粉末を熱濃硫酸とともに反応させ、発生した気体を全て過剰量のヨウ化カリウム KI 水溶液に吸収させた。この水溶液を、常温でデンプンを指示薬として 0.100 mol/L のチオ硫酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液によって酸化還元滴定したところ、終点までに 24.0 mL 要した。このとき、はじめに用意した Cu 粉末の〔キ〕% が反応したことになる。

(3) 濃硫酸は有機化合物と様々な反応をおこす。

(i) 脱水作用を利用し、1.00 g のスクロース $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ を濃硫酸と完全に反応させると、水と〔ク〕g の〔ケ〕が生じる。

(ii) エステル化の反応を利用し、2.00 g の 1-ドデカノールと濃硫酸を完全に反応させて対応する硫酸エステルを得た。得られた硫酸水素ドデシルを中和するには 0.500 mol/L の NaOH 水溶液〔コ〕mL が必要である。この中和によって得られた塩の陰イオンは親水基と疎水基をあわせもっており、このような分子の構造により水の表面張力を下げることのできる物質を〔サ〕という。

3. 次の文章を読み、(ア)(ウ)(オ)(カ)(ケ)(シ)(ス)(セ)には構造式、(イ)(ク)(サ)には整数、(エ)には化学式、(キ)には適切な語句、(コ)には有効数字2桁の数値を入れなさい。
- なお、構造式は例にならって書きなさい。



- (1)(i) カルボン酸である化合物 A は、C、H、O から構成され、分子量が 90、炭素原子数および酸素原子数が各々 3、不斉炭素原子数が 1 であることから、構造は (ア) である。化合物 A が重合した化合物は、生分解性プラスチックに分類される。化合物 A を、減圧下 120℃で 2 時間反応させたところ、主成分として、3 分子の化合物 A が脱水縮合した、酸無水物ではない分子量 234 の安定な化合物 B が得られた。化合物 B の溶液に過マンガン酸カリウム水溶液を加えたところ、不斉炭素が (イ) 個である化合物が生成した。一方、化合物 B に希硫酸を加えて加熱し加水分解すると、元の化合物 A が得られた。
- (ii) 石油のナフサ（粗製ガソリン）の熱分解によって得られるエチレンは、多様な化学製品の原料として用いられている。エチレンを、銀を担持したアルミナの存在下、高温で酸素と反応させることにより、分子式が C_2H_4O である化合物 C が得られる。化合物 C の構造は (ウ) である。化合物 C に (エ) を 1 分子付加するとエチレングリコールが得られる。一方、エチレンを、塩化パラジウム(II)を用いて酸素と反応させることにより、化合物 D が得られる。化合物 D は、硫酸水銀(II)存在下、アセチレンに水を付加させて生じる不安定なアルコール化合物 E を経ても得られる。化合物 D の構造は (オ)、化合物 E の構造は (カ) である。化合物 C、D および E は、互いに (キ) 異性体である。
- (2)(i) 植物のカテキン関連成分として見出され、様々な生体物質の骨格構造の一部として知られる化合物 F は、C、H、O から構成され、分子量が 110 の、ベンゼン環を含む化合物である。化合物 F 1.0 mol は、水酸化ナトリウム 2.0 mol と水溶液中で過不足なく反応した。得られたナトリウム塩を含む水溶液に、二酸化炭素を十分に通じると化合物 F が遊離した。以上より、化合物 F として考えられる異性体は、(ク) 種類である。化合物 F のベンゼン環の置換基は互いにオルト位であったことから、化合物 F の構造は (ケ) である。
- (ii) 植物由来の化合物 G は、蛍光を示し、六員環の糖と芳香環を含む構造をもつ。穏やかな酸性条件で加水分解したところ 1ヶ所の結合が切れ、糖 X と芳香族化合物 H を得た。糖 X は、アミロースの酵素分解により得られる単糖と同じ物質であった。一方、化合物 G 1.0 mol に対して、無水酢酸を過不足なく反応するように (コ) mol 用いて完全にアセチル化した後に、穏やかな酸性条件で加水分解を行ったところ、1ヶ所以外の全ての OH 基がアセチル化された環状の糖誘導体 Y と、化合物 H の 1 つの官能基がアセチル化された化合物 I を得た。糖誘導体 Y にアンモニア性硝酸銀溶液を加えて穏やかに加熱すると銀が析出したことから、糖誘導体 Y の (サ) 位の OH 基はアセチル化されていないことがわかった。糖誘導体 Y の構造は (シ) である。
- 化合物 H は、化合物 F の構造を骨格構造として含む、分子式 $C_9H_6O_4$ で示される二環式の化合物である。化合物 H を水酸化ナトリウム水溶液中で加水分解することにより、化合物 J のナトリウム塩が生成した。化合物 J の分子式は $C_9H_8O_5$ であり、J とナトリウムのモル比は 1 : 4 であった。化合物 J の四ナトリウム塩水溶液に、二酸化炭素を十分に通じると、化合物 J とナトリウムのモル比が 1 : 1 の塩が得られた。化合物 J において、ベンゼン環の全ての置換基のパラ位には置換基が存在する。化合物 J にパラジウム存在下、水素を付加することにより、不斉炭素をもたない $C_9H_{10}O_5$ の化合物 L を得た。化合物 L の構造は (ス) である。また、化合物 H は構造が (セ) であり、蛍光を示した。