

化学基礎・化学 (4 問)

注 意 事 項

- 1 計算に必要な場合には、次の原子量をもちいよ。
H : 1.00 C : 12.0 N : 14.0 O : 16.0 Cl : 35.5
- 2 計算結果に無理数が生じた場合は平方根を残すこと。
- 3 計算問題を解答する場合には有効数字に注意し、必要ならば四捨五入すること。
- 4 字数制限のある設問については、句読点も含めた字数で答えること。

〔 I 〕 次の文章を読み、問 1 ～問 5 の答えを解答欄に記入せよ。

原子の最外電子殻から電子を一つ取りさって、原子を 1 価の陽イオンにするために必要なエネルギーを第一イオン化エネルギーという。また、この陽イオンからさらにもう一つ電子を取りさるのに必要なエネルギーを第二イオン化エネルギーという。一方、原子が電子を一つ受け取って陰イオンになるときに放出されるエネルギーを という。

塩化ナトリウム NaCl は、第一イオン化エネルギーが小さい Na 原子と が大きい Cl 原子がそれぞれ陽イオンと陰イオンとなり、これらのイオンが 力によって結びついたイオン結晶をつくる。イオン結晶は、陽イオンと陰イオンの大きさの違いなどによってさまざまな構造をとり、NaCl 型のイオン結晶では、陽イオンと陰イオンの配位数はいずれも 6 (個) である。イオン結晶になる化合物には、他にも、塩化セシウム CsCl、硫化亜鉛 ZnS などがあり、陽イオン、陰イオンの配位数は、CsCl は (個)、ZnS は (個) である。

ダイヤモンドは炭素原子が共有結合で結びついた共有結合結晶、銅や鉄は最外殻電子が自由電子となってすべての原子に共有された金属結晶、二酸化炭素やヨウ素は分子間力によって分子が弱く結合した分子結晶をつくる。

問 1 ～ に当てはまる最も適切な語句、または数字をそれぞれ記せ。

問 2 カルシウム Ca の第一イオン化エネルギーの値は 590 kJ/mol である。カリウム K、およびマグネシウム Mg それぞれの第一イオン化エネルギー、第二イオン化エネルギーとして最も適当な数値を、次の(あ)～(え)からそれぞれ一つ選び、記号で記せ。

- (あ) 419 kJ/mol (い) 738 kJ/mol (う) 1450 kJ/mol
(え) 3051 kJ/mol

問 3 下線部について、NaCl 型のイオン結晶では陽イオンと陰イオンが接しているが、陽イオンどうし、陰イオンどうしは接していない。仮に陽イオンの半径が減少しある値になると、陰イオンどうしが接するようになるため、NaCl 型イオン結晶は不安定になる。陰イオンの半径を r として、このときの陽イオンの半径を求めよ。

問 4 結晶に関する次の文章の中から正しい記述をすべて選び、記号を記せ。

- (あ) 分子結晶は電気を通さないものが多く、そのような物質は加熱して融解しても電気を通さない。
- (い) イオン結晶は電気伝導性がないものが多いが、加熱して融解すると電気伝導性が生じる。
- (う) 共有結合結晶は電気を通さないものが多いが、黒鉛のように電気伝導性を示すものがある。
- (え) 金属結晶は電気伝導性が高いが、熱伝導性は低い。

問 5 次の(i)~(iii)のそれぞれに示す三つの物質の中で、融点が最も高いものを一つずつ選び、記号を記せ。ただし、(i)の物質はすべて NaCl 型結晶である。

- (i) (あ) NaCl (い) AgCl (う) CaO
- (ii) (あ) Na (い) Al (う) Fe
- (iii) (あ) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
(い) $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
(う) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

〔Ⅱ〕 次の文章を読み、問1～問7の答えを解答欄に記入せよ。

溶解熱や液体中の反応熱を求めるために、液体の温度変化を測定する熱量計を使って、以下の実験①～④を行った。なお、この実験では、断熱材により熱量計と外部との熱のやり取りを遮断しているものとする。

実験① 塩化水素(HCl(気))を25.00℃の水1.00Lに溶かしたところ、水溶液の温度は3.60℃上がった。

実験② アンモニア(NH₃(気))を25.00℃の水1.00Lに溶かしたところ、水溶液の温度は1.80℃上がった。

実験③ 実験②でつくったアンモニア水溶液を 1.00×10^2 mL取り出し、塩酸で中和滴定した。0.100 mol/Lの塩酸 2.20×10^2 mLを加えたところ、中和点に達した。この中和反応による発熱量は1.26 kJであった。

実験④ 塩化アンモニウム(NH₄Cl(固))21.4 gを25.00℃の水1.00Lに溶かしたところ、水溶液の温度は1.40℃下がった。

実験①～④でもちいた水の量は、気体と固体の溶解量に対して、十分に多かった。水およびすべての水溶液の密度を1.00 g/mL、比熱を4.20 J/(g・K)とし、これらの値は温度、圧力によらず一定とする。水溶液の温度変化は、物質の溶解や中和反応による熱の出入りのみによって生じたものとする。

問1 HCl(気)の25.00℃の水への溶解熱は75.0 kJ/molである。実験①で水に溶解した塩化水素の物質質量[mol]を求め、有効数字2桁で記せ。

問2 NH₃(気)の25.00℃の水への溶解熱[kJ/mol]を、実験②と実験③の結果から求め、有効数字2桁で記せ。

問 3 下線部に関連して、実験③の中和滴定の指示薬をフェノールフタレイン(変色域, pH 8.2 ~ 9.8)とメチルオレンジ(変色域, pH 3.1 ~ 4.4)の二つから選択する場合、正しい記述を次の(あ)~(え)から一つ選び、記号で記せ。

- (あ) フェノールフタレインのみが適している。
- (い) メチルオレンジのみが適している。
- (う) フェノールフタレイン, メチルオレンジのどちらも適している。
- (え) フェノールフタレイン, メチルオレンジのどちらも適していない。

問 4 実験④の結果から、25.00 °Cにおける NH_4Cl (固)の水への溶解に対する熱化学方程式を記せ。ただし、熱量の値は有効数字2桁で記せ。

問 5 次の(あ)~(う)のそれぞれの物質を水に溶かしたとき、発熱するものには「発」を、吸熱するものには「吸」を記せ。

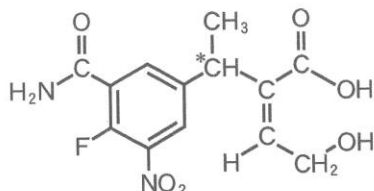
- (あ) 硫酸 (い) 水酸化ナトリウム (う) 硝酸アンモニウム

問 6 「反応熱の大きさは、反応の初めと終わりの状態だけで決まり、反応の経路には関係しない。」という法則を使って、関係する化学反応の反応熱と溶解熱を組み合わせることで、直接測定できない反応熱を求めることができる。この法則の名称を記せ。

問 7 HCl (気)は NH_3 (気)との反応によって、 NH_4Cl (固)の白煙を生成する。実験①~④の結果を使って、この反応の25.00 °Cにおける反応熱[kJ/mol]を求め、有効数字2桁で記せ。

- 〔Ⅲ〕 次の問1と問2の答えを解答欄に記入せよ。ただし、構造式および不斉炭素原子(C*)の表示を求められた場合は、例にならって記せ。鏡像異性体(光学異性体)が存在する場合、それらを区別して記す必要はない。

構造式の例：



- 問1 C₅H₁₀Oの分子式をもつ化合物群に関する以下の(i)~(iii)の問いに答えよ。ただし、いずれの化合物も環状構造をもたず、臭素と反応しなかった。
- (i) この化合物群のうち、不斉炭素原子を有する化合物の構造式を書き、不斉炭素原子に*印を記せ。
- (ii) この化合物群のうち、ヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて温めると黄色沈殿が生じるものはどれか。該当する化合物の構造式をすべて記せ。また、この反応の名称を記せ。
- (iii) この化合物群のうち、フェーリング液を加えて加熱すると赤色沈殿が生じるものはどれか。該当する化合物の構造式をすべて記せ。また、赤色沈殿となった物質の化学式を記せ。

問 2 化合物 A ~ C はいずれも 115 以下の分子量をもち、ベンゼンに二個の置換基が *o*- (オルト) 位についた化合物である。また、化合物 A ~ C は炭素、水素、酸素、窒素以外の元素を含んでおらず、(1)~(6)の性質を有していた。以下の(i)~(iii)の問いに答えよ。

- (1) 化合物 A ~ C を含むジエチルエーテル溶液に塩酸を加えて酸性にしたところ、化合物 B が水層に移動した。
 - (2) (1)のエーテル層を水酸化ナトリウム水溶液と混合したところ、化合物 A が水層に移動し、化合物 C はエーテル層に残った。
 - (3) 化合物 A ~ C をさらし粉の飽和水溶液と反応させたところ、化合物 B のみが呈色した。また、塩化鉄(Ⅲ)水溶液と反応させたところ、化合物 A および化合物 B が呈色した。
 - (4) 1 mol の化合物 A は、無水酢酸 2 mol と過不足なく反応して化合物 D を生じた。
 - (5) 1 mol の化合物 B を、無水酢酸 1 mol と反応させたところ化合物 E が生じ、無水酢酸 2 mol と反応させたところ化合物 F が生じた。化合物 E と化合物 F はいずれもさらし粉との呈色反応を示さなかった。
 - (6) 化合物 C を酸化したことで得られた化合物を加熱したところ、分子内で脱水反応が進行し、酸無水物 G の白色沈殿が得られた。
-
- (i) 化合物 A ~ C の構造式をそれぞれ記せ。
 - (ii) (4)において化合物 D が生成する際の化学反応式を記せ。
 - (iii) 化合物 E ~ G の構造式をそれぞれ記せ。

〔IV〕 次の問1と問2の答えを解答欄に記入せよ。

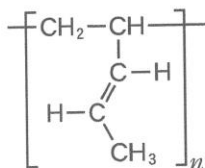
問1 次の文章を読み、以下の(i)~(v)の問いに答えよ。

私たちの日常生活はさまざまな高分子化合物により支えられている。高分子化合物は、分子量の小さい1種類または数種類の化合物が共有結合で多数つながった大きな分子である。ゴムノキの樹液から得られる天然ゴム(生ゴム)は、2-メチル-1,3-ブタジエン(イソプレン)が ^(a) 重合したポリイソプレンの構造を有する。生ゴムに数%の硫黄を加えて加熱し弾性を向上させると、有用なゴム材料が得られる。 ^(b)

イソプレンやイソプレンに構造が類似した1,3-ブタジエンや2-クロロ-1,3-ブタジエン(クロロプレン)を 重合させると合成ゴムが得られる。最も生産量の多い合成ゴムは、スチレンと1,3-ブタジエンとの 重合により得られるスチレン-ブタジエンゴム(SBR)である。アクリロニトリルと1,3-ブタジエンとの ^(c) 重合により得られるアクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)は、耐油性に優れた合成ゴムとして工業用品・自動車部品に使用されている。NBR中 ^(d) のブタジエンに由来する炭素-炭素二重結合を水素化すると耐熱性・耐候性に優れた合成ゴムが得られる。

- (i) , に当てはまる最も適切な語句をそれぞれ記せ。
(ii) 下線部(a)の構造式を、シス-トランス異性体の違いがわかるように、例にならって記せ。

構造式の例：



- (iii) 下線部(b)について、この操作の名称を記せ。また、硫黄によりゴムの弾性が向上する理由を、“硫黄が”ではじめて30字以内で記せ。

- (iv) 下線部(c)について、質量で 14.00 % の窒素を含有する NBR 100.0 g を合成するために必要なアクリロニトリルと 1,3-ブタジエンの物質量 [mol] を有効数字 3 桁で求めよ。なお、アクリロニトリルと 1,3-ブタジエンの組成式は C_3H_3N と C_4H_6 である。
- (v) 下線部(d)について、(iv)の NBR 100.0 g に含まれる炭素-炭素二重結合を完全に水素化するために必要な水素分子 (H_2) の標準状態 ($0^\circ C$, $1.013 \times 10^5 Pa$) における体積 [L] を有効数字 3 桁で求めよ。ただし、水素は理想気体とする。

問 2 次の文章を読み、以下の(i)~(iv)の問いに答えよ。

ヒトのタンパク質を構成する物質は、アミノ基と 基が同一の炭素原子に結合している α -アミノ酸^(e)である。このうち、硫黄原子を含むシステインおよびメチオニンは、水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱した後に酢酸鉛(II)水溶液を加えると 色沈殿を生じる。毛髪は、システインを多く含む繊維状タンパク質からなり、分子のところどころが 結合で結ばれ一定の形を保っている。パーマ(パーマメントウェーブ)は、毛髪にいくつかの化学的^(f)な処理を順番に施すことで、毛髪を好みの形状にする技術である。

- (i) , に当てはまる最も適切な語句をそれぞれ記せ。
- (ii) に当てはまる最も適切な語句を(あ)~(え)から一つ選び、記号を記せ。
- (あ) 赤 (い) 黄 (う) 黒 (え) 青
- (iii) 下線部(e)に関連して、以下の(1)と(2)の問いに答えよ。
- (1) α -アミノ酸が水溶液中で電離平衡にあるとき、グリシン(組成式, $C_2H_5NO_2$)の陽イオン、双性(両性)イオン、陰イオンの構造式を、それぞれ記せ。
- (2) 等電点が6.0のグリシンを、pH 8の水溶液中で電気泳動させると、グリシンは、陽極側または陰極側のどちらへ移動するかを記せ。また、その理由を20字以内で説明せよ。
- (iv) 下線部(f)に関連して、パーマには酸化剤(臭素酸ナトリウムなど)と還元剤(チオグリコール酸アンモニウムなど)が使用される。最初に使用されるのは酸化剤または還元剤のどちらかを記せ。

このページは白紙です。

このページは白紙です。