

II

化 学

- (1) 問題は、次のページから書かれていて、I、II、IIIおよびIVの4題ある。4題すべてに解答せよ。
- (2) 解答は、答案紙の所定の欄に書き入れよ。文字や記号はまぎらわしくないように、はっきりとていねいに記せ。
- (3) 必要なときは次の値を用いよ。

原子量；H = 1.00, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0

Cr = 52.0, Fe = 55.8, Ni = 58.7

化学 問題 I

次の文章を読み、設問(1)~(4)に答えよ。ただし、気体は理想気体としてふるまい、水の蒸気圧、水銀の蒸気圧、空気の水または水溶液への溶解は無視できるものとする。また、水の密度は 1.0 g/mL 、水銀の密度は 13.6 g/mL 、大気圧 $p_0[\text{Pa}] = 760 \text{ mmHg}$ 、気体定数は $8.3 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ とする。

物質の分子量、式量は様々な実験によって測定することができる。分子量が比較的小さく、水に溶ける固体の物質や電解質の場合は、凝固点降下を利用して分子量、式量を求めるとよい。一方、分子量(平均分子量)が大きな高分子は浸透圧を用いて分子量を求めることができる。そこで、ある水溶性の高分子 A の平均分子量を求めるために、以下のように浸透圧を測定した。図 1 のように、水分子だけを通す半透膜で中央部が仕切られた U 字管を用意し、 $p_0[\text{Pa}]$ の大気圧下、温度 $T[^\circ\text{C}]$ で U 字管の a 側には 200 mL の水を、b 側には 200 mL の高分子 A の水溶液を加え、b 側の管の上部に物質の出入りが全くない栓を速やかに取り付けた。U 字管は太さが均一な管になっており、その断面積は 4.0 cm^2 、b 側の管上部の空気部分の体積は $V_0[\text{mL}]$ であった。さらに、b 側の管には水銀圧力計が取り付けられており、この時の水銀柱の高さの差は 76.0 cm であり、水銀柱の上部 c は真空であった。ただし、水銀圧力計部分の空気部分の体積は非常に小さく無視できるものとする。

温度を一定に保ち、その後十分に時間が経過すると、U 字管の a 側と b 側の液面の高さの差は $H[\text{cm}]$ となり、水銀圧力計における水銀柱の高さの差は 76.0 cm から $76.0 + h \text{ cm}$ へ変化した。この時、半透膜を移動した水の体積は H を用いて $\boxed{\text{ア}}$ $[\text{mL}]$ と表すことができる。a 側と b 側の液面の差 H から生じる圧力を $p_H[\text{Pa}]$ 、b 側上部の空気の圧力を $p_b[\text{Pa}]$ とし、U 字管の半透膜を介した圧力の釣り合いを考えると、この高分子 A の水溶液にかかる浸透圧 $\Pi[\text{Pa}]$ は p_0 、 p_b 、 p_H を用いて $\boxed{\text{イ}}$ と表すことができる。半透膜を通じた水の増減と b 側上部の空気部分の内容積の変化を考慮すると、 p_b は p_0 、 V_0 、 H を用いて $\boxed{\text{ウ}}$ で表すことができる。また、水の移動後の b 側における高分子 A の水溶液の密度が 1.03 g/mL であったとき、水銀柱を持ち上げる大気圧 p_0 との比較から、 p_H は、 p_0 、 H を用いて $\boxed{\text{エ}}$ と表すことができる。以上の実験と計算により浸透圧 Π や高分子 A の平均分子量を求めることができる。^①

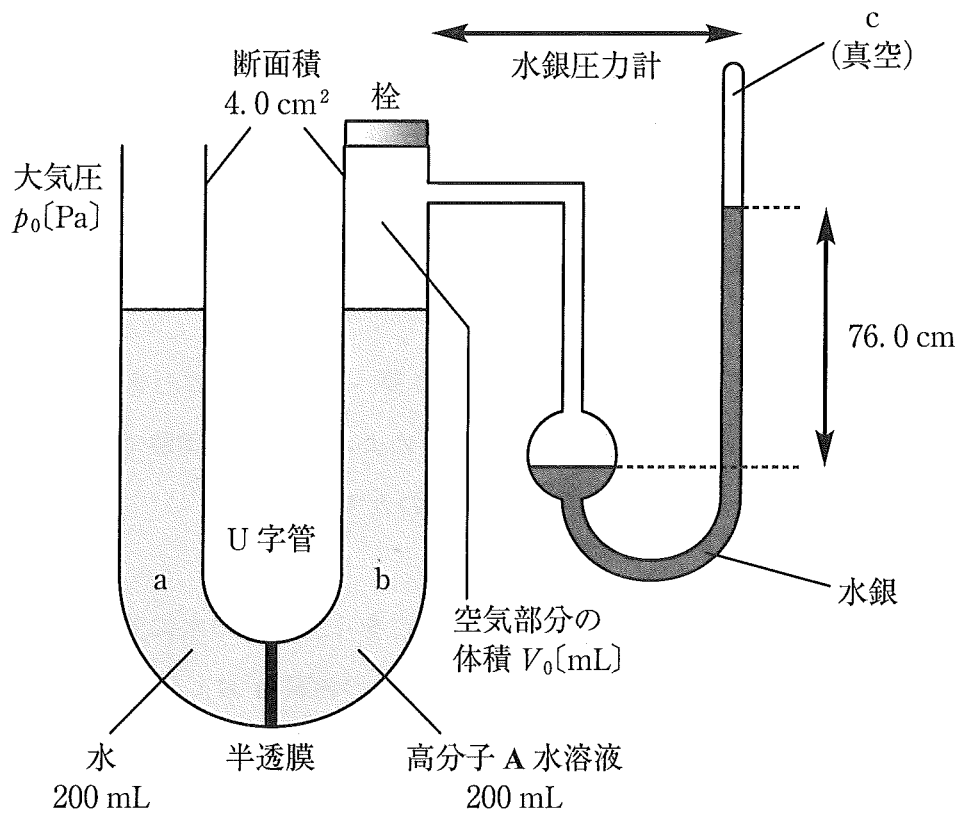


図 1

(次頁に続く)

設問(1)：文中の空欄 ア ~ エ にあてはまる最も適切な数式を，文中で指定された記号を用いて記せ。ただし，数値部分は有効数字2桁で求めよ。

設問(2)：下線①について， $H = 1.00 \text{ cm}$ ， $p_0 = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ ， $V_0 = 50 \text{ mL}$ であったとする。このとき， $\Pi[\text{Pa}]$ と $h[\text{cm}]$ をそれぞれ有効数字2桁で求めよ。

設問(3)：下線①について，設問(2)の条件，および， $T = 30^\circ\text{C}$ のとき，高分子Aの平均分子量 $[\text{g/mol}]$ を有効数字2桁で求めよ。ただし，実験で用いた水溶液には6.06 gの高分子Aが溶けているものとする。

設問(4)：45.0 gの物質Bおよび53.0 gの物質Cを1.00 kgの水に溶かした水溶液の凝固点は -3.04°C であり，一方，30.0 gの物質Bおよび53.0 gの物質Cを1.00 kgの水に溶かした水溶液の凝固点は -2.66°C であった。このとき，物質Bと物質Cとして最も適しているものを，以下(a)~(f)の記号でそれぞれ一つ記せ。ただし，全ての物質は水に完全に溶けているものとし，電解質の場合は水溶液中で完全に電離しているものとする。また，水のモル凝固点降下は $1.90 \text{ K}\cdot\text{kg/mol}$ とする。また，以下(a)~(f)の括弧内の数字はそれぞれの物質の式量または分子量を表す。

- | | | |
|-----------------------------------|--|------------------------------------|
| (a) KBr (119) | (b) NaI (150) | (c) Na_2SO_4 (142) |
| (d) K_3PO_4 (212) | (e) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (342) | (f) スクロース (342) |

化学 問題Ⅱ

次の文章を読んで、設問(1)～(8)に答えよ。

鉄 Fe は古くから人類の生活を支えてきた金属であり、、ケイ素 Si、アルミニウム Al に次いで地殻中に 4 番目に多く存在する元素である。Fe は、コークスや石灰石とともに赤鉄鉱 Fe_2O_3 や磁鉄鉱 などの鉄鉱石を高炉に入れ、コークスから発生する一酸化炭素 CO で還元してつくられる。^① 高炉で得られる Fe は銑鉄と呼ばれ、約 4 % の を含む。近年、水素 H_2 ガスを用いた還元による製鉄技術が考案されている。これは鉄鉱石とともに H_2 を高炉に吹き込み、製鉄により発生する二酸化炭素 CO_2 ガスを削減することが目的である。^② 日常で用いられる Fe は、およそ 2 % 以下の を含む鋼である。大気圧における単体の Fe の結晶構造は常温で体心立方格子であるが、温度を上げると面心立方格子に変化する。^③ 温度の変化に伴う結晶構造の違いを利用して、Fe や鋼の強さを大きく変化させることができる。これが、Fe や鋼が建築物などの多様な構造体に用いられる理由である。しかし、Fe は空気中で錆びやすい。これを防ぐために Fe に をめっきしたものがトタンである。また、Fe に遷移元素であるクロム Cr とニッケル Ni を添加した合金はステンレス鋼と呼ばれ、^④ 錆びにくく、台所用品などに用いられる。

Al は軽量かつ展性や延性に優れた金属であり、主に 、マグネシウム Mg、マンガン Mn が添加された Al の合金であるジュラルミンは高い強度をもつため、航空機の部材などに用いられている。Al は酸とも強塩基とも反応し、そのような性質を^⑤ という。また、Al の粉末を Fe_2O_3 の粉末と混ぜて点火すると、^⑥ 激しく反応し、融解した Fe が生じる。この反応はテルミット反応とよばれ、鉄道のレールの溶接などに利用される。

設問(1)：文中の空欄 と ～ にあてはまる最も適切な元素を、それぞれ元素記号で記せ。文中の空欄 にあてはまる最も適切な物質の化学式を記せ。また、文中の空欄 にあてはまる最も適切な語句を記せ。

設問(2)：文中の下線①について，赤鉄鉱の場合に起こる主反応を化学反応式で記せ。

設問(3)：文中の下線②に関連して，すべて赤鉄鉱である鉄鉱石を H_2 で還元する場合を考える。 H_2 のみを用いて 558 g の Fe を生成する際，発生する水蒸気の重さ [g] を整数値で求めよ。

設問(4)：単体の Fe をある温度まで加熱すると，その体積は収縮する。これは，文中の下線③に関連するように結晶構造の変化に起因する。加熱後完全に収縮した単体の Fe の体積は加熱前の体積の何%になるかを計算し，有効数字 3 桁で求めよ。ただし，体心立方格子の単位格子の一辺の長さは $2.905 \times 10^{-10} \text{ m}$ ，面心立方格子の単位格子の一辺の長さは $3.646 \times 10^{-10} \text{ m}$ とする。また， $2.905^3 = 24.52$ ， $3.646^3 = 48.47$ として計算せよ。

設問(5)：文中の下線④に関連して，Cr と Ni を添加した Fe の合金の作製を考える。全物質質量に対する各成分の物質質量の割合はモル分率と定義され，固体中の物質質量にも適用される。このとき，モル分率 0.200 の Cr とモル分率 0.300 の Ni を含んだ Fe の合金を 1000 g 作製する場合，必要とされる Cr と Ni の質量 [g] を計算し，整数値で示せ。

(次頁に続く)

設問(6)：遷移元素に関する次の(a)～(e)の文章のうち誤っているものをすべて選び、記号で答えよ。

- (a) 遷移元素は周期表で3～11族に属しており、その種類は元素全体のおよそ4割を占める。
- (b) 遷移元素は、すべて金属元素である。
- (c) 遷移元素は、原子番号の増加とともに最外殻に電子が収容されていく特徴をもつ。
- (d) 遷移元素の単体は、典型金属元素よりも融点や沸点は低く、密度が大きいものが多い。
- (e) 遷移元素のイオンは有色のものが多く、錯イオンをつくりやすい。

設問(7)：文中の下線⑤について、強塩基が水酸化ナトリウム水溶液の場合の化学反応式を記せ。

設問(8)：単体のAlの酸化による Al_2O_3 の生成熱は1676 kJ/mol、単体のFeの酸化による Fe_2O_3 の生成熱は824 kJ/molである。文中の下線⑥について、テルミット反応によって1 molのFeが生成する反応熱[kJ]を計算し、整数値で示せ。

化学 問題Ⅲ

次の文章を読んで、設問(1)～(4)に答えよ。

化合物 **A** と **B** は、分子式 $C_{12}H_{14}O_2$ で表され、ア 異性体の関係にある。さらに化合物 **B** には、二つの幾何異性体が存在する。化合物 **A** と **B** を加水分解すると、いずれからもカルボキシ基をもつ化合物 **C** とともに、不安定な中間生成物を経て生じる化合物 **D** が得られた。化合物 **C** を過マンガン酸カリウム $KMnO_4$ 水溶液で酸化した後、酸性にすると、化合物 **E** が得られた。この化合物 **E** は、イ との縮合重合により、ペットボトルに用いられる合成高分子化合物を与える。化合物 **D** に塩基性条件下でヨウ素 I_2 を作用させると、特有の臭気をもつ黄色沈殿としてウ が生じた。化合物 **A** と **B** は不斉炭素原子をもたないが、適切な触媒を用いて水素を付加させると、いずれからも分子式 $C_{12}H_{16}O_2$ で表される化合物 **F** のみを得られ、化合物 **F** は芳香環と不斉炭素原子をもっていた。

設問(1)：文中の空欄 ア ～ ウ にあてはまる最も適切な語句を記せ。ただし、空欄 イ と ウ には物質の名称を記せ。

設問(2)：図 1 にならって化合物 **A**、**C**、および **E** の構造式を記せ。

設問(3)：図 1 にならって化合物 **B** の二つの幾何異性体の構造式を記せ。

設問(4)：図 2 にならって化合物 **F** の二つの鏡像異性体の構造式を記せ。ただし、くさび形で表された結合の実線は紙面の手前側へ、破線は紙面の向こう側へ向かう結合を示す。

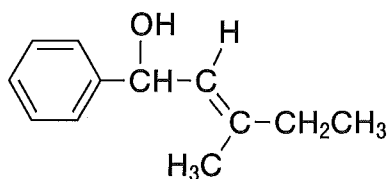


図 1

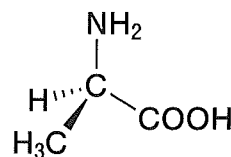


図 2

化学 問題IV

問1 フェノール樹脂に関する次の文章を読んで、設問(1)~(4)に答えよ。

フェノール樹脂は、酸あるいは塩基を触媒として、次のような反応が連続的に進行して生成する。まずフェノール C_6H_5OH がホルムアルデヒド $HCHO$ に付加^①し、続いてこの付加物が別のフェノールと縮合する。用いる触媒の違いにより、液体である 、あるいは柔らかい固体である という2種類の低重合度の中間生成物が生じる。 と は分子量や構造が異なり、 は加熱すると、 は硬化剤を加えて加熱すると、どちらも硬化してフェノール樹脂になる。

設問(1)：下線①の付加反応に関連し、塩基を触媒として1分子のフェノールが1分子のホルムアルデヒドに付加して生成する主な二つの異性体の構造式を、図1にならって記せ。ただし、この反応条件では、フェノールのベンゼン環のオルト位またはパラ位で付加する。

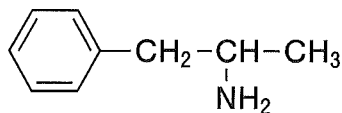


図1

設問(2)：文中の空欄 と にあてはまる最も適切な中間生成物の名称を記せ。

設問(3)：次の(A)～(E)の文章のうち、正しいものをすべて選び、記号で答えよ。

- (A) を加熱すると、水が脱離し縮合する。
- (B) の平均分子量は の平均分子量より大きい。
- (C) フェノール樹脂は、主にエーテル結合によりベンゼン環が架橋された立体網目構造をとる。
- (D) フェノール樹脂は、ヨウ素を添加すると銅に近い導電性を示す。
- (E) フェノール樹脂は、電気絶縁性に優れる。

設問(4)：下線②について、 を加熱するだけではフェノール樹脂は生成しない。 に存在し、 には存在しない置換基について言及し、以下の【】内の語句をすべて用いてその理由を簡潔に記せ。ただし、「 は」で始まる文章で記せ。なお、置換基は例のように記してもよい。 例： $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COCH}_3$

【縮合反応， 立体網目構造】

問2 セルロースを原料とする繊維に関する次の文章を読んで、設問(1)～(3)に答えよ。

セルロースは強い繊維状の物質であり、セルロースを原料とする化学繊維にはアセテートやレーヨンがある。アセテートは、セルロースをアセチル化して得られるトリアセチルセルロースをジアセチルセルロースへと変換し、紡糸することにより得られる。また、レーヨンは、セルロースを適切な溶媒に溶かして紡糸することにより得られる。^③化学繊維は製法の違いから 繊維、 繊維および合成繊維に分類され、アセテートは 繊維に、レーヨンは 繊維に分類される。

設問(1)：文中の空欄 と にあてはまる最も適切な語句を記せ。

(次頁に続く)

設問(2)：下線③に関連し、レーヨンの一種であるビスコースレーヨンの一般的な製法を以下に示す。下線④～⑧について正しいものには○を記し、誤っているものには以下の の(F)～(Q)から最も適切なものを選び、記号で答えよ。ただし、同じ記号を繰り返し選んでもよい。

セルロースを濃い塩酸に浸したのち、二酸化硫黄 SO_2 に浸す。このように処理したセルロースを薄い塩化ナトリウム水溶液に溶かすと、ビスコースと呼ばれる深青色のコロイド溶液が得られる。ビスコースを細孔からジエチルエーテル中に押し出すとビスコースレーヨンが得られる。

- | | |
|-----------------------------------|-------------------------|
| (F) 淡緑色 | (G) 赤褐色 |
| (H) 無色 | (I) 塩化ナトリウム水溶液 |
| (J) 水酸化ナトリウム水溶液 | (K) 炭酸ナトリウム水溶液 |
| (L) 硫酸ナトリウム水溶液 | (M) 希硫酸 |
| (N) 銅アンモニア溶液(シュワイツァーまたはシュバイツァー試薬) | |
| (O) 純水 | (P) 二硫化炭素 CS_2 |
| (Q) 二酸化炭素 CO_2 | |

設問(3)：トリアセチルセルロースのエステル結合を部分的に加水分解して、化合物 A を得た。化合物 A を完全燃焼させたところ、二酸化炭素(分子量 44.0)と水(分子量 18.0)を 77.0 : 23.0 の質量比で得た。化合物 A には、セルロース $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ の繰り返し単位あたりに平均でいくつのアセチル基が結合しているかを有効数字 2 桁で求めよ。ただし、セルロースの末端の構造については考えなくてよい。