

[I] 次の(i)および(ii)に答えよ。

- (i) 下の(1)～(4)の文章は、次の元素群中のいずれかの元素について記述したものである。問1および問2の答えを解答欄に記入せよ。

元素群：アルゴン ナトリウム 塩素 酸素 炭素 窒素

- (1) この原子は、同じ原子と結合して2原子分子を形成する。この分子では、原子間に3組の からなる結合が形成されるため、原子間の は大きい。
- (2) この原子1個と水素原子が結合して形成する分子は、常温常圧で液体である。これは、この分子が次のような二つの特徴をもっていることから説明できる。一つは、分子内の水素原子とこの原子との結合は、 が大きいことである。もう一つは、分子内のこの原子には、水素原子との結合に参与しない2組の があることである。この二つの要因により、分子間に が形成され、沸点が高い。
- (3) この元素の の一つでは、各原子が隣り合う原子と結合し、 の網目構造を構成している。この結晶は電気を通さず、融点が極めて高く、また、非常にかたい。
- (4) この原子は、第一イオン化エネルギーが上の元素群の中では最も小さい。すなわち、 の非常に強い元素である。この性質は、この原子の の数が1個であることに起因している。

問 1 文中の A ~ I にあてはまる最も適当な語句を、次の (ア)~(ツ)からそれぞれ一つずつ選び、記号で答えよ。

- | | | |
|------------|-----------|-------------|
| (ア) イオン結合 | (イ) 陰 性 | (ウ) 価電子 |
| (エ) 共有電子対 | (オ) 極 性 | (カ) 結合エネルギー |
| (キ) 水素結合 | (ク) 正四面体形 | (ケ) 単 体 |
| (コ) 電気陰性度 | (サ) 電子親和力 | (シ) 同位体 |
| (ス) 内殻電子 | (セ) 配位結合 | (ソ) 配位子 |
| (タ) 非共有電子対 | (チ) 平面形 | (ツ) 陽 性 |

問 2 (1)~(4)の文章により記述される元素を、それぞれ元素記号で記せ。

- (ii) 次の文章を読み、問1～問5の答えを解答欄に記入せよ。計算結果は、符号に注意し、整数で答えよ。

ベンゼン(C_6H_6)では、6個の炭素原子が結合して正六角形の平面の環を形成している。その炭素原子間の結合はすべて同等である。ベンゼンの炭素原子間の結合エネルギーは、通常の炭素原子間の二重結合($C=C$ 二重結合)や単結合($C-C$ 単結合)と比べるとどのような大きさであろうか。実際のベンゼン(ここでは実在ベンゼンとよぶ)と、次のような仮想ベンゼンとを比較することによって考察してみよう。

仮想ベンゼンとは、「6個の炭素原子が結合して正六角形の平面の環を形成しているが、その炭素原子間の結合エネルギーは $C=C$ 二重結合と $C-C$ 単結合のちょうど中間の値(二つの結合エネルギーの平均値)である」と、仮定したものである。ただし、 $C-H$ 単結合の結合エネルギーは、実在ベンゼンと仮想ベンゼンとで等しいとする。

問1 $C=C$ 二重結合、 $C-C$ 単結合、 $C-H$ 単結合、 $H-H$ 単結合の結合エネルギーを、それぞれ e , f , g , h とする。次の(1)～(3)を e , f , g , h のうち必要なものを用いた式で表せ。

- (1) 仮想ベンゼン(気体)を構成する全結合の結合エネルギーの総和 X
- (2) シクロヘキサン(気体)を構成する全結合の結合エネルギーの総和 Y
- (3) 仮想ベンゼン(気体)に水素分子(気体)が付加してシクロヘキサン(気体)になる反応の反応熱(水素化熱) Q

問 2 問 1(3)で求めた式に、次の表に与えた e , f , g , h の値を代入して、仮想ベンゼン(気体)の水素化熱 Q [kJ/mol] を計算せよ。

結合の種類	結合エネルギー[kJ/mol]
C = C 二重結合(e)	610
C - C 単結合(f)	350
C - H 単結合(g)	410
H - H 単結合(h)	440

問 3 次の表に与えた各化合物の生成熱の値を用いて、実在ベンゼン(気体)がシクロヘキサン(気体)になる反応の反応熱(水素化熱) [kJ/mol] を計算せよ。

化合物	生成熱[kJ/mol]
実在ベンゼン(気体)	-82
シクロヘキサン(気体)	122

問 4 仮想ベンゼン(気体)が実在ベンゼン(気体)に変化する反応の反応熱 [kJ/mol] を計算せよ。

問 5 以上の考察から、実在ベンゼンにおける炭素原子間の結合エネルギーの説明として正しい文を、次の(a)~(c)から一つ選び、記号で答えよ。

- (a) C = C 二重結合と C - C 単結合の結合エネルギーのちょうど中間の値である。
- (b) C = C 二重結合と C - C 単結合の結合エネルギーの中間の値より大きい。
- (c) C = C 二重結合と C - C 単結合の結合エネルギーの中間の値より小さい。

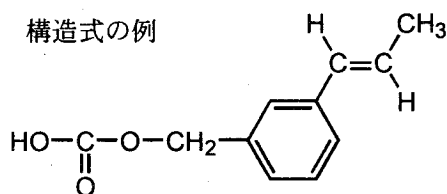
〔Ⅱ〕 次の(1)～(5)の文を読み、問1～問8の答えを解答欄に記入せよ。

- (1) 硫酸を加えて酸性に調整した二クロム酸カリウム水溶液に、A の水溶液を加えてあたためたところ、二酸化炭素が発生し、水溶液の色は、赤橙色から暗緑色に変化した。^(a)
- (2) B の飽和水溶液に息を吹き込むと、生成した C により水溶液は白濁した。さらに、白濁した水溶液に息を吹き込み続けたところ、無色透明の水溶液に変化した。この水溶液を加熱したところ、再び白濁した。
- (3) D の無水物にソーダ石灰を混合して加熱したところ、気体生成物として E が発生した。発生した E を捕集して、完全に燃焼させたところ、二酸化炭素と水蒸気が生成し、これらの燃焼生成物の質量はあわせて5.0gであった。^(c)
- (4) B と F を混合して加熱した。このときに発生した気体を乾燥剤に通じた後、丸底フラスコに捕集した。このフラスコの口に、先を細くしたガラス管と水を入れたスポイトを取り付けたゴム栓をしっかりと差し込んだ。フラスコを倒立させ、フラスコの外にのびたガラス管の先をフェノールフタレインを添加した蒸留水に浸した。スポイトの水をフラスコ内に押し出したところ、フラスコ中のガラス管の先端から赤色の噴水が生じた。^(d)
- (5) G に酸化マンガン(Ⅳ)を少量混合して加熱したところ、気体生成物として H が発生した。この気体を捕集して、その気体中で無声放電したのち、水でしめらせたヨウ化カリウムデンプン紙を近づけたところ、その試験紙が青紫色に変色した。^(e)

問1 文中の A ～ H に最も適当な物質を、次の(ア)～(シ)のうちからそれぞれ一つずつ選び、記号で答えよ。

- | | | |
|-------------|-------------|--------------|
| (ア) 塩素酸カリウム | (イ) ヨウ化カリウム | (ウ) 塩化アンモニウム |
| (エ) 酢酸ナトリウム | (オ) 塩化ナトリウム | (カ) 水酸化カルシウム |
| (キ) 炭酸カルシウム | (ク) シュウ酸 | (ケ) 窒素 |
| (コ) 酸素 | (サ) メタン | (シ) エタン |

〔Ⅲ〕 次の文を読み、問1～問7の答えを解答欄に記入せよ。ただし、構造式は例にならない簡略化して記せ。



化合物AとBは、炭素、水素、酸素から構成され、いずれもエステル結合をもつ。また、どちらも200から250の間の分子量をもち、お互いに異性体の関係にある。反応物も生成物も他の異性体に変化しない反応条件下で、化合物Aを完全に加水分解したところ、化合物Cと化合物Dが得られた。

化合物Cはジカルボン酸(2価カルボン酸)であり、その組成は質量パーセントで炭素41.4%、水素3.4%、酸素55.2%であった。化合物Cを150℃に加熱したところ、1分子あたり水1分子の脱水が見られ、それに伴い分子量が15.5%少ない化合物Eが生成した。この化合物Eを水に加えたところ、室温でゆっくりと化合物Cに戻った。また、化合物Cを水溶液中で長時間加熱したところ、ゆっくりとその幾何異性体である化合物Fに変化した。

化合物Dは分子量が100以下であり、111mgの化合物Dを完全に燃焼させたところ、二酸化炭素264mgと水135mgが生成した。化合物Dは、過マンガン酸カリウムと反応させると、酸素原子が一つ多く水素原子が二つ少ない化合物Gに変化した。また、このような酸化を受ける可能性のある構造異性体のうち、化合物Dは、炭素骨格に枝分かれを最も多くもつ構造をしていた。

一方、化合物Bは構造上、化合物Cの異性体である化合物Hと、化合物Dの異性体である化合物Iとのエステルと見なすことができる。化合物Hはジカルボン酸であり、化合物Fとは異なっている。また、化合物Iは、酸化されにくい構造をしている。化合物DとIの構造異性体である化合物Jは、不斉炭素原子をもっている。

問 1 化合物 C の分子式を求めよ。

問 2 化合物 C と H の構造式をそれぞれ記せ。

問 3 化合物 D の分子式を求めよ。

問 4 化合物 D と I の構造式をそれぞれ記せ。

問 5 化合物 A と B の構造式をそれぞれ記せ。

問 6 化合物 C と H のそれぞれの炭素間不飽和結合に、(1) H_2 、(2) Br_2 、(3) H_2O を付加させるとき、構造的に考えられるすべての生成物としては、次の(ア)～(ウ)のいずれかの場合がある。化合物 C と H のそれぞれについて、(1)～(3)の付加反応の生成物に関する記述として最も適当なものを(ア)～(ウ)から選び、記号で答えよ。

(ア) 1 種類の生成物が考えられる。

(イ) 構造異性体の関係にある 2 種類以上の生成物が考えられる。

(ウ) 立体異性体の関係にある 2 種類以上の生成物が考えられる。

問 7 化合物 D、G および J のそれぞれについて、次の(ア)～(エ)から正しい記述をすべて選び、記号で答えよ。ただし、あてはまるものがない場合は、解答欄に「なし」と記せ。

(ア) ヨウ素を含む水酸化ナトリウム水溶液中で加熱すると反応し、特異な臭気をもつ黄色結晶が析出する。

(イ) フェーリング液と加熱すると反応し、赤色沈殿が生じる。

(ウ) 炭酸ナトリウムと反応し、塩が生成する。

(エ) 分子量のよく似た炭化水素に比べて、沸点が高い。