

第 1 問 (31点)

次の問 1 と問 2 に答えよ。

問 1 次の文章を読み、(1)～(5)の問いに答えよ。

操作 1 酸化マンガンの(IV) (二酸化マンガンの)に濃塩酸を加えて加熱すると、塩素が発生する。

(1) このとき起こる反応を、化学反応式で示せ。

操作 2 操作 1 で得られた気体には、塩素の他に塩化水素と水蒸気が含まれる。そこで、純粋な塩素を得るために、発生した気体をまず水に通し塩化水素を取り除く。

(2) この操作で塩化水素が取り除かれる理由を述べよ。

(3) 純粋な塩素を水に通すと塩素は少し水に溶け、溶けた塩素の一部が水と反応する。このとき起こる反応を化学反応式で示せ。

(4) 操作 2 では、実際には塩素はほとんど水と反応せず、この操作での塩素の損失は非常にわずかである。その理由を述べよ。

操作 3 操作 2 の後、得られた気体を濃硫酸に通して、乾燥した塩素を得た。この塩素を、ヨウ化カリウムとデンプンを含む水溶液に通したところ、溶液は青紫色に変化した。

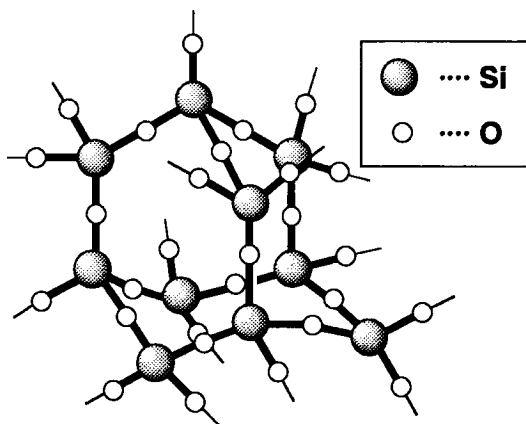
(5) この溶液が青紫色に変化した理由を述べよ。

問2 14族の元素である炭素とケイ素に関する次の文章を読み、(1)～(4)の問いに答えよ。

天然には、炭素の単体として①いくつかの安定な同素体がある。一方、ケイ素は地殻中の成分元素として ア について2番目に多く存在するが、②単体としては天然に存在せず、石英のような鉱物の構成成分として③二酸化ケイ素などの形で存在する。

- (1) 下線部①の炭素の同素体を2つ書け。また、ア に適切な元素名を書け。
- (2) 互いに同素体の関係にあるものを次の(a)～(g)の中からすべて選び、記号で答えよ。
(a) 五酸化二リンと黄リン (b) シクロヘキサンとヘキサン (c) オゾンと酸素
(d) ^{35}Cl と ^{37}Cl (e) 斜方硫黄と単斜硫黄 (f) 硫化水素と水 (g) メタンとエタン
- (3) 下線部②のケイ素の単体は、二酸化ケイ素をコークスで還元することによって人工的に得られる。この反応の化学反応式を書け。

- (4) 下線部③の二酸化ケイ素の構造を右図に示す。この二酸化ケイ素の結晶は硬いが、二酸化炭素の結晶であるドライアイスはやや柔らかい。二酸化ケイ素の結晶とドライアイスの硬さがなぜ異なるのか、その理由を図の構造を参考にして説明せよ。



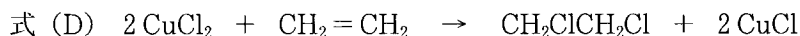
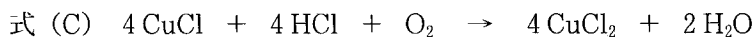
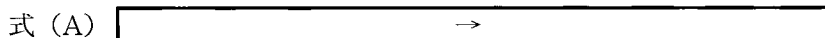
化 学

第 2 問 (36点)

次の問1と問2に答えよ。

問1 次の文章を読み、(1)～(3)の問いに答えよ。

現代の衣や住のなかで、合成高分子である合成繊維やプラスチックのしめる割合は格段に大きくなっている。合成高分子には炭素-炭素結合で重合した高分子と、アミド結合やエステル結合などで重合した高分子がある。ポリエチレンやポリ塩化ビニルは、エチレンや塩化ビニルを付加重合させて作る。エチレンはアセチレンと同様に脂肪族不飽和炭化水素に分類される化合物である。これらは水、塩化水素、臭素などと反応し、付加生成物に変化する。反応式(A)と(B)で表されるように、エチレンと塩素が反応してできる生成物を熱分解すると、塩化ビニルと塩化水素が生成する。化学工場では、反応式(A)～(D)で表されるように、塩化ビニルと同時に生成する塩化水素を塩化銅を用いてすべて利用している。



科学技術の進歩と共に石油や天然ガスからエチレンが安価に得られるようになるまでは、塩化ビニルは石炭を原料にして作られていた。すなわち、コークスと生石灰を加熱して得られる炭化カルシウムからアセチレンを作り、ついで塩化ビニルが作られていた。

(1) 次の(a)～(c)の中から、炭素-炭素結合、アミド結合、エステル結合で高分子化した化合物の製品を選び、それらの記号を解答欄に書け。

(a) 食品包装用ラップ (b) ナイロン製ストッキング (c) PET ボトル

(2) 反応式(A)と(B)を書け。また、下線部の反応式を書け。

(3) 化学工場でエチレンから1 molの塩化ビニルを生産するのに必要なすべての気体の名称と、必要な物質質量を書け。ただし、(A)～(D)の反応は完全に進行するものとする。

問2 有機化合物の構造決定に関する次の文章を読み、(1)～(4)の問いに答えよ。なお、化合物の構造式は解答欄の例のように簡略化してもよい。

組成式・分子式の決定 炭素、水素、酸素のみからなる芳香族化合物 **A** (分子量 300) を 300 mg 完全燃焼させたところ、704 mg の二酸化炭素と 108 mg の水が生じた。300 mg の **A** に含まれる各成分元素の質量は、炭素 mg, 水素 mg, 酸素 mg と計算され、これらの質量から各元素の原子数の比が求められる。**A** の分子量が 300 であることから、分子式は で表される。

A の性質と反応 水酸化ナトリウム水溶液に 300 mg の **A** を加え、よくかき混ぜると **A** は溶けた。この水溶液をおだやかに沸騰させた後、室温まで冷却した。反応混合物の pH を希硫酸で 3 にすると、無色の沈殿が生じた。ろ過により、この沈殿を集めると、276 mg の化合物 **B** (分子量 138) が得られた。また、ろ液からは食酢のにおいがした。

B の性質と反応 水酸化ナトリウム水溶液にも、炭酸水素ナトリウム水溶液にも、**B** は溶けた。 試験管に **B** をとり、水を加えてよくふり混ぜてから、塩化鉄(III)水溶液を加えると、 色に変化した。これらのことから、**B** には 2 種類の官能基が存在することがわかる。また、2 つの官能基の位置の違いによって、**B** の他に 2 つの構造異性体が存在する。これらの融点を比較すると、**B** の融点 (158 °C) が一番低い。これは、2 種類の官能基の間でつくられる水素結合が、分子間ではなく分子内の水素結合になるからである。別の乾いた試験管に **B** とメタノールをとり、これに濃硫酸を加え、沸騰石を入れ、おだやかに沸騰させた。室温まで冷却した後、反応混合物を炭酸水素ナトリウム水溶液に注ぎ入れると、強い芳香を持つ油状の化合物 **C** が遊離した。

- (1) ～ の空欄を埋めよ。
- (2) に適当な化学式を、 に適当な色の名前を書け。
- (3) **A** と **C** の構造式を書け。
- (4) 下線部で、等しい物質量の水酸化ナトリウムと **B** を反応させたときに得られる化合物の構造式を書け。

化 学

第 3 問 (33点)

次の問1と問2に答えよ。計算結果は有効数字2桁の数値で答えよ。

問1 次の文章を読み、(1)と(2)の問いに答えよ。

結晶の単位格子の構造が図1で示される単純立方格子の場合には、格子の1つの頂点に存在する原子は、その単位格子には 個含まれることになるので、単位格子中に存在する原子の総数 Z は である。同様に図2および図3に示される体心立方格子と面心立方格子の場合には、単位格子あたりに含まれる原子の個数 Z は、体心立方格子では 個で、面心立方格子では 個である。この例のような結晶の場合には、単位格子の種類と体積 V が分かると、物質の密度 ρ を計算することができる。単位格子を構成している原子の原子量を M 、アボガドロ定数を N_A とすると、結晶の密度は $\rho =$ で表すことができる。

ベンゼン分子 C_6H_6 の結晶は低温で得られ、その単位格子は図4に示されるように直方体形状である。単位格子の8つの頂点と6つの面にベンゼン分子が位置している。

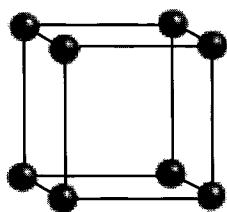


図1 単純立方格子

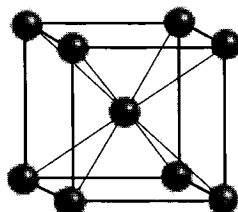


図2 体心立方格子

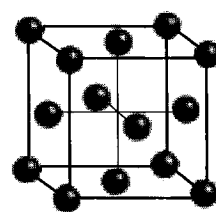


図3 面心立方格子

単位格子の体積

は、 $4.9 \times 10^{-22} \text{cm}^3$ である。単位格子あたりに存在するベンゼン分子の数は面心立方格子の場合と同じであるとみなすと、ベンゼン分子の結晶の密度は $\rho =$ g/cm^3 と求められる。

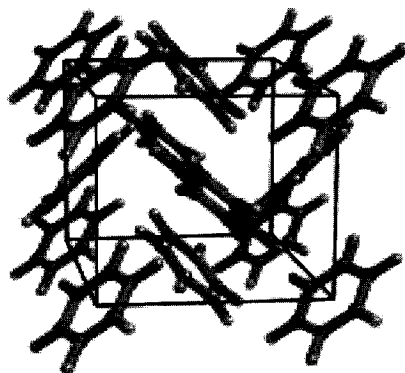


図4 ベンゼン分子の結晶格子

(1) から の空欄をうめよ。

(2) に関係式を書き、 には数値を入れよ。

問2 次の文章を読み、(1)～(4)の問いに答えよ。

夏の暑い日に沼の底を棒でつつき、発生する気体を捕集した。ここではこの気体を沼気とよび、その成分はメタン、二酸化炭素、窒素、水蒸気であった。沼気から水蒸気を除いた気体の体積成分を決める実験を考えた。気体定数は $0.082 \text{ atm} \cdot \text{l}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ である。気体は理想気体であるとする。

- (1) 1 atm, 34°Cにおける 1 mol の理想気体の体積を求めよ。
- (2) 1 atm, 34°Cにおける 1 mol の理想気体が占める体積の沼気を考える。沼気には水蒸気が飽和蒸気圧 (40 mmHg) で含まれている。沼気 1 l の重さは 1.0 g であった。沼気から水蒸気を除いた気体を **A** とする。沼気中の **A** の分圧を求めよ。この沼気に含まれる水蒸気の重さを求めよ。また、**A** の平均分子量を求めよ。
- (3) 沼気を石灰水、次に濃硫酸に通し、メタンと窒素で構成される気体 **B** を得た。その重さより求めた気体 **B** の平均分子量は 18 であった。気体 **B** に含まれるメタンの体積成分を百分率で示せ。
- (4) 沼気から水蒸気を除いた気体 **A** の成分はメタン、二酸化炭素、窒素である。気体 **A** に含まれる二酸化炭素の体積成分を百分率で示せ。この数値を用い、気体 **A** に含まれるメタン、窒素の体積成分を百分率で示せ。