

# 化 学

## 注 意

1. 問題は全部で12ページである。
2. 解答用紙に氏名・受験番号を忘れずに記入すること。
3. 解答はすべて解答用紙に記入すること。
4. 解答用紙は必ず提出のこと。この問題冊子は提出する必要はない。
5. I の答はマーク・シート解答用紙に記入し、II、III の答は記述式解答用紙に記入すること。
6. 問題冊子の余白等は適宜利用してよいが、どのページも切り離してはいけない。

### マーク・シート記入上の注意

1. HBの黒鉛筆またはシャープペンシルを用いて記入すること。
2. 解答用紙にあらかじめプリントされた受験番号を確認すること。
3. 解答する記号の○を塗りつぶしなさい。○で囲んだり×をつけたりしてはいけない。

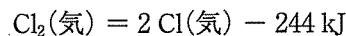
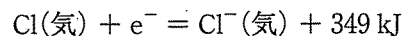
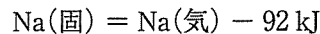
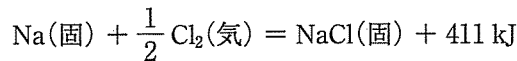
解答記入例(解答が1のとき)

1	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/> 2	<input type="radio"/> 3	<input type="radio"/> 4	<input type="radio"/> 5	<input type="radio"/> 6	<input type="radio"/> 7	<input type="radio"/> 8	<input type="radio"/> 9	<input type="radio"/> 0
---	----------------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------

4. 一度記入したマークを消す場合は、消しゴムでよく消すこと。×をつけても消したことになる。
5. 解答用紙をよごしたり、折り曲げたりしないこと。

I 次の問1, 問2の答を解答用マーク・シートの指定された欄にマークせよ。

問1 以下の文を読み, 下線①~③の数値を有効数字3桁で, 下線④の数値を有効数字2桁で求め,  ~ ,  ~ ,  ~ ,  ~  にあてはまる最も適切な数値を, 同じ番号の解答欄にマークせよ。また,  ~ ,  ~ ,  ~ ,  にあてはまる最も適切な語句または数字を, それぞれの語群から選び, 同じ番号の解答欄にマークせよ。ただし, 次の熱化学方程式を使うこと。また, 必要があれば,  $\sqrt{2} = 1.41$ ,  $\sqrt{3} = 1.73$ ,  $\sqrt{5} = 2.24$ ,  $\sqrt{7} = 2.65$  を使うこと。



塩化ナトリウム NaCl 結晶の安定性について考える。まず, ナトリウム原子 Na(気)から塩素原子 Cl(気)への電子の授受によって, ナトリウムイオン  $\text{Na}^+(\text{気})$ と塩化物イオン  $\text{Cl}^-(\text{気})$ が生成する際の<sup>①</sup>エネルギー変化を計算すると,  .    $\times 10^{\text{④}}$  kJ/mol の  となる。つまり, 電子の授受によって, Naが  $\text{Na}^+$  に, Clが  $\text{Cl}^-$  になり, 希ガスと同様な電子配置をとる状態は, イオン化する前の原子の状態に比べて全体としてエネルギー的に  な状態になる。

NaCl 結晶(融点 801 °C, 沸点 1413 °C)を高温にすると気体状態の塩化ナトリウム分子 NaCl が生成する。ここで,  $\text{Na}^+(\text{気})$ と  $\text{Cl}^-(\text{気})$ が  によって結びつき, 安定な NaCl (気)が生成するときには, 478 kJ/mol の  となる。したがって, Na(気)と Cl(気)から NaCl(気)が生成する

場合のエネルギー変化は、 $\boxed{9} \cdot \boxed{10} \boxed{11} \times 10^{\boxed{12}}$   
 $\text{kJ/mol}$ の $\boxed{13}$ となる。つまり、NaClが分子として存在する状態は、  
 結合をつくる前の原子の状態に比べてエネルギー的に $\boxed{14}$ な状態になる。

これらのことから、イオン結合生成の大きな原動力は、NaとClがそれぞれ $\text{Na}^+$ と $\text{Cl}^-$ になり希ガスと同様な電子配置をとることではなく、 $\text{Na}^+$ と $\text{Cl}^-$ が $\boxed{7}$ によって結びつくことによるエネルギー的な $\boxed{15}$ 化であることがわかる。

さらに、分子のNaCl(気)が集合してイオン結晶NaCl(固)を形成する際のエネルギー変化を計算すると、 $\boxed{16} \cdot \boxed{17} \boxed{18} \times 10^{\boxed{19}}$   
 $\text{kJ/mol}$ の $\boxed{20}$ となることも分かる。このとき、イオン結晶中では、陽イオンはできるだけ多くの陰イオンに、陰イオンはできるだけ多くの陽イオンに囲まれれば、結晶全体としてエネルギー的な $\boxed{21}$ 化が得られる。したがって、常温・常圧では、単独の分子NaClは存在せず、 $\text{Na}^+$ と $\text{Cl}^-$ が規則正しく配列したイオン結晶が形成される。

上述のことから、イオン結晶の構造は、①「ある符号のイオンは、できるだけ多くの反対符号のイオンによってとり囲まれた方が安定になる」と考えられる。ここで、②「同じ符号のイオンどうしが接している構造は不安定になるため、そのような場合には、一般に、異なる結晶構造をとり、とり囲まれる反対符号のイオンの数を変える」と考えよう。これら二つの条件の下で考えると、陽イオンの半径 $r$ と陰イオンの半径 $R$ の比( $r/R$ )から、一般に、とりうる結晶構造を予測できる。

配位数 $\boxed{22}$ の塩化ナトリウム型結晶の単位格子を図1に示す。図1(a)では構造を分かりやすくするため、 $\text{Na}^+$ と $\text{Cl}^-$ を小さく示したが、以下では、最近接のイオンはできるだけお互いに接しているものとする(図1(b))。

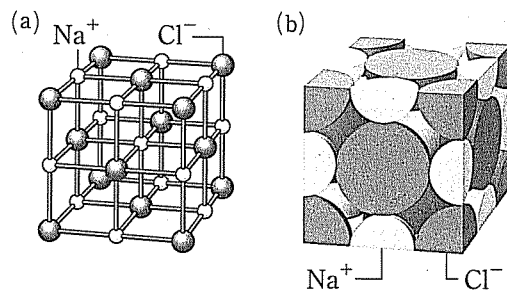


図1 塩化ナトリウム型結晶の単位格子

NaCl 結晶では、陽イオン( $\text{Na}^+$ )と陰イオン( $\text{Cl}^-$ )がそれぞれ正八面体の頂点に位置する(図 1(a))。ここで、 $\text{Na}^+$  のイオン半径は  $\text{Cl}^-$  のイオン半径より小さいので、陰イオンが正八面体の頂点に位置し、その中央の隙間に陽イオンが位置するとみなす(図 1(b))。ここで、陽イオンのイオン半径が陰イオンのイオン半径に比べて相対的に小さくなっていく場合を考えると、徐々に陰イオンどうしが接近し、ついには陰イオンどうしも接してしまう。このときの半径比( $r/R$ )は、 .   $\times 10^{-25}$  と計算される。半径比( $r/R$ )が、この値より小さくなると、陰イオンどうしが接し不安定になる。そのような場合には、一般に、塩化ナトリウム型結晶の配位数  よりも  値の配位数をもつ結晶構造をとるようになる。ここで、実際の  $\text{Na}^+$  のイオン半径と  $\text{Cl}^-$  のイオン半径の比を計算してみると 0.52 になるため、NaCl 結晶は図 1 の塩化ナトリウム型結晶として存在できる。

[語群]

,  ,  ,

① 発熱      ② 吸熱

,  ,  ,

① 安定      ② 不安定

① 分子間力      ② 静電的な引力      ③ ファンデルワールス力  
④ 水素結合      ⑤ 共有結合      ⑥ 金属結合

① 1      ② 2      ③ 3      ④ 4      ⑤ 5  
⑥ 6      ⑦ 7      ⑧ 8      ⑨ 9      ⑩ 10

① 大きな      ② 小さな

問 2 炭化水素Aに関する以下の文を読み、設問(1)~(3)の  ~

にあてはまる最も適切な数値を同じ番号の解答欄にマークせよ。

ただし、原子量は H 1.0, C 12.0 とする。

炭化水素 A  $4.20 \times 10^{-2}$  g の完全燃焼によって生成した二酸化炭素を水酸化ナトリウム水溶液にすべて吸収させ、100.0 mL とした(溶液 X)。このとき、沈殿は生じなかった。溶液 X を 20.0 mL とり、フェノールフタレインを指示薬として 0.100 mol/L の塩酸で滴定した。塩酸を  $v_1$  mL 滴下したところで溶液の色が赤色から無色となった。また、別に溶液 X を 20.0 mL とり、メチルオレンジを指示薬として 0.100 mol/L の塩酸で滴定したところ、 $v_2$  mL 滴下したところで溶液の色が黄色から赤色となった。塩酸の滴下量の差  $v_2 - v_1$  は、6.0 mL であった。また、A 2.80 g 当たり 0.100 g の水素分子が付加し、鎖式飽和炭化水素が得られた。

(1) 下線①の二酸化炭素の物質量を有効数字 2 桁で求め、次の形式で示せ。

.   $\times 10^{-$   mol

(2) A の分子式 C  H  を示せ。

(3) 分子式が C  H  である化合物には構造異性体はいくつあるか。

II

次の問の答を解答欄に記入せよ。

問 以下の実験Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ，Ⅳに関する文を読み，設問(1)～(8)に答えよ。ただし，原子量は H 1，N 14，O 16，S 32，Ag 108 とする。

実験Ⅰ：銀は希硝酸と反応して硝酸銀を生じた。硝酸銀を水に溶かし，少量のアンモニア水を加えたところ，褐色の化合物が沈殿した。この褐色沈殿は，さらにアンモニア水を加えると溶け，錯イオンが生成した。このアンモニア性硝酸銀水溶液にアセチレンを通じると白色沈殿が生じた。

実験Ⅱ：写真用のフィルムとは，臭化銀の結晶を高分子化合物でできた膜の上に塗ったものである。このフィルムに光が当たると，膜上の臭化銀に反応が起こった。これを臭化銀の感光作用という。続いて現像とよばれる化学処理を行った後，フィルム上に残った未反応の臭化銀をチオ硫酸ナトリウムの水溶液に浸して溶かし，除去することによってネガフィルム(陰画)を得た。

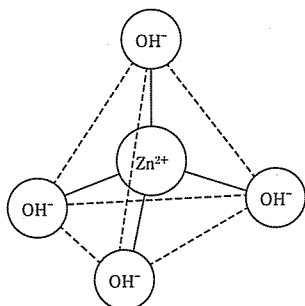
実験Ⅲ：硝酸銀を水に溶かした後，白金電極を用いて電気分解を行った。その結果，陰極に銀が 2.16 mg 析出し，陽極から気体が発生した。

実験Ⅳ：硝酸銀を含む混合物 A が 0.800 g ある。全量の A を水に溶かした後，十分な量の硫化水素を通じたところ，黒色沈殿が得られた。沈殿をろ過し，乾燥した後に質量を測ったところ 0.496 g であった。

- (1) 実験Ⅰの下線部①で進行する反応の化学反応式を示せ。
- (2) 実験Ⅰの下線部②に示した褐色の化合物の化学式を記せ。

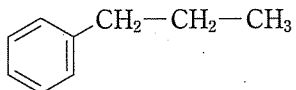
- (3) 実験Ⅰの下線部③に示した錯イオンの形状を例にならって記せ。

形状の例



- (4) 実験Ⅰの下線部④に示した白色沈殿の構造式を例にならって記せ。

構造式の例



- (5) 実験Ⅱの下線部⑤で示した反応の反応式を示せ。
- (6) 実験Ⅱの下線部⑥で示した反応の反応式を示せ。
- (7) 実験Ⅲで陽極から発生した気体の化学式を解答欄アに記せ。また、発生した気体の標準状態での体積(mL)を有効数字2桁で求め、解答欄イに記せ。ただし、発生した気体は理想気体とし、各電極上では主たる化学反応のみが起こるものとする。また、発生する気体は水に不溶とする。
- (8) 実験Ⅳの混合物Aに含まれていた硝酸銀の割合(質量パーセント)を求め、有効数字2桁で記せ。ただし、混合物Aに含まれる化合物のうち硝酸銀のみが反応する。この硝酸銀が硫化水素と完全に反応して黒色沈殿が得られたものとし、黒色沈殿は水に溶けないものとする。

**III**

次の問1、問2の答を解答欄に記入せよ。

問1 以下の文を読み、答を解答欄に記入せよ。

芳香族炭化水素A, B, C, Dはキシレンの構造異性体である。ベンゼンを濃硫酸と濃硝酸の混合物と反応させると、ベンゼン環の水素原子がニトロ基に置換された生成物が得られる。この反応をニトロ化という。A, B, C, Dをニトロ化すると、ニトロ基の位置が異なる構造異性体の生成が考えられる。このニトロ化では、水素原子が一つだけニトロ基に置換された生成物のみが得られるものとする。Aからは1種類、BとDからはそれぞれ3種類、Cからは2種類の生成物が得られた。Bから得られた生成物は三置換体であり、Dから得られた生成物は二置換体であった。A, B, C, Dの構造式を例にならって示せ。

問2 以下の文を読み、設問(1)~(3)の答を解答欄に記入せよ。ただし、原子量はH 1.0, C 12.0, O 16.0とする。

トルエンを中性から塩基性の過マンガン酸カリウム水溶液で反応させた後、酸で中和すると化合物Eが得られた。炭素、水素、酸素よりなる分子量194のエステルFがある。元素分析によるFの成分元素の質量組成は炭素68.0%、水素7.2%であった。水酸化ナトリウム水溶液を用いて、Fを加水分解した。この水溶液にエーテルを加えて抽出を行った。エーテル層から化合物Gが得られた。水層を希塩酸によって、弱酸性にした後、再度エーテルを加えて抽出すると、エーテル層からはEが得られた。Fには不斉炭素原子が存在する。Gには不斉炭素原子は存在しない。Gはヒドロキシ基を二つ有し、それぞれのヒドロキシ基は異なる炭素原子に結合していた。

- (1) 化合物Fの分子式を記せ。
- (2) 化合物E, F, Gの構造式を例にならって示せ。



(3) 以下の①と②の条件を同時にみたした化合物Gの構造異性体の構造式をすべて示せ。

① ヒドロキシ基を二つ有する。

② 二つのヒドロキシ基は、それぞれ異なる炭素原子に結合している。

構造式の例

