

[注意]

原子量は、**H** = 1.00, **C** = 12.0, **O** = 16.0, **Na** = 23.0, **S** = 32.0, **Cl** = 35.0, **Ca** = 40.0 とする。アボガドロ定数を $6.0 \times 10^{23}/\text{mol}$, 気体定数は $8.3 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ とする。必要があれば $\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$, $\sqrt{5} = 2.24$, $\log_{10} 2.0 = 0.30$, $\log_{10} 3.0 = 0.48$, $\log_{10} 5.0 = 0.70$ を用いよ。

[I] 次の文を読み、問い(1)～(6)の答えを、解答用紙(一)の[I]の該当する欄に記入せよ。

周期表の17族に属する元素をハロゲンという。ハロゲンの原子は最外殻に(あ)対の電子対とひとつの(い)をもつため(う)イオンになりやすい。ハロゲンの単体はすべて二原子分子であり、酸化力が強い。第2周期から第5周期までのハロゲンの単体の酸化力を比較したとき、(え)が最も弱く、(お)が最も強い。

単体の塩素は水に少し溶け、(a) 溶けた塩素の一部は水と反応して塩化水素と次亜塩素酸になる。次亜塩素酸イオンの酸化力は強いため、漂白剤や殺菌剤として利用される。

単体のヨウ素は黒紫色の(か)しやすい結晶で、その結晶はヨウ素分子どうしが分子間力で引きあって規則的に配列した構造をもつ(き)結晶である。

ハロゲンは化合物をつくりやすく、例えばフッ素は水素と爆発的に反応してフッ化水素を生成する。フッ化水素の水溶液はフッ化水素酸とよばれ、電離度は(く)。(b) フッ化水素酸はガラスの主成分である二酸化ケイ素を溶かすため、ガラスの表面処理に利用される。

ハロゲンは金属元素とイオン結晶を形成することが多い。ハロゲンの塩は水に溶けやすいものが多いが、(け)以外のハロゲン化銀は水にはほとんど溶けない。

- (1) 本文中の (あ) ~ (け) にあてはまる最も適切な語句あるいは数字を次の語群から選べ。なお同じ語句あるいは数字を繰り返し用いてもよい。

語群：1, 2, 3, 4, 5, 共有電子, 不対電子, 自由電子, 陽, 陰, 原子, イオン, 分子, 金属, 大きい, 小さい, 沸騰, 凝縮, 昇華, F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , AgF , AgI

- (2) 次に示す (ア), (イ) の組み合わせのうち, 反応が進行する組み合わせに関しては, その反応を化学反応式で記せ。反応が進行しない組み合わせに関しては, 解答欄に「反応しない」と記述せよ。

(ア) KBr 水溶液と Cl_2

(イ) KCl 水溶液と I_2

- (3) 下線部 (a) および (b) の反応をそれぞれ化学反応式で記せ。

- (4) 水溶液中で次亜塩素酸イオンがもつ酸化作用のはたらきを示す半反応式を, 電子を含むイオン反応式で記せ。

(5) 塩化銀の水への溶解度が小さいという性質を利用して、塩化物イオン濃度を見積もる方法がある。濃度が不明の塩化物イオンを含む水溶液にごく少量のクロム酸カリウム水溶液を指示薬として加え、全体が 10 mL の水溶液 A を作製した。ここに 0.020 mol/L の硝酸銀水溶液を徐々に加えたところ、塩化銀の白色沈殿が生じ、さらに硝酸銀水溶液を加えるとクロム酸銀の暗赤色沈殿が生じ始めた。この時点を滴定の終点とした。滴定終点までに加えた硝酸銀水溶液の量は 40 mL であり、滴定後の水溶液の全体積は 50 mL であった。滴定終点でのクロム酸イオン濃度は 0.0050 mol/L であった。(c) 生じた塩化銀の白色沈殿はチオ硫酸ナトリウム水溶液に溶けた。 次の問い (i) ~ (iv) に答えよ。ただし塩化銀とクロム酸銀の溶解度積をそれぞれ $2.0 \times 10^{-10}(\text{mol/L})^2$, $2.0 \times 10^{-12}(\text{mol/L})^3$ とし、クロム酸銀の沈殿生成に利用された硝酸銀の量は無視してよい。

- (i) 滴定終点での銀イオンのモル濃度 [mol/L] を有効数字 2 桁で求めよ。
- (ii) 滴定終点での塩化物イオンのモル濃度 [mol/L] を有効数字 2 桁で求めよ。
- (iii) 滴定に使用した水溶液 A の塩化物イオンのモル濃度 [mol/L] を有効数字 2 桁で求めよ。
- (iv) 下線部 (c) の反応を化学反応式で記せ。

- (6) 塩化セシウム型構造のイオン結晶 MX の単位格子は立方体であり、各頂点に陰イオン X^- の中心が位置し、単位格子の中心に陽イオン M^+ の中心が位置すると考える。次の問い (i) ~ (iii) に答えよ。ただし結晶中の M^+ と X^- はすべて球とみなす。
- (i) この結晶の単位格子の一辺の長さを a とし、 M^+ のイオン半径を r_{M} とし、 X^- のイオン半径を r_{X} とするとき、イオン半径の和 $(r_{\text{M}} + r_{\text{X}})$ と a の比 $(r_{\text{M}} + r_{\text{X}})/a$ を有効数字2桁で答えよ。ただし、最も近い M^+ と X^- は互いに接しているとする。
- (ii) 塩化セシウム型構造のイオン結晶 MX で最も近い M^+ と X^- が互いに接し、同時に最も近い X^- どうしが接触している場合の $r_{\text{M}}/r_{\text{X}}$ を有効数字2桁で求めよ。
- (iii) 塩化セシウム型結晶の MX が問い (ii) の構造をしているときの MX の密度 $[\text{g}/\text{cm}^3]$ を有効数字2桁で求めよ。ただし $r_{\text{X}} = 2.0 \times 10^{-10} \text{ m}$, MX の式量を 170 とする。

(50点)

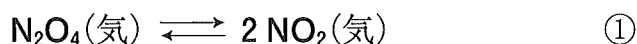
〔Ⅱ〕 次の文を読み、問い（１）～（４）の答えを解答用紙の（一）の〔Ⅱ〕の該当する欄に記入せよ。気体はすべて理想気体であるとみなしてよい。

物質 A から物質 B を生成する反応を考える際、物質 B から物質 A を生成する反応も可能で、どちらの方向にも起こりうる反応を（ あ ）反応という。（ あ ）反応では、物質 A、B が混在した状態で両方向の反応速度が等しくなり、見かけ上反応が停止する。これを平衡状態という。濃度平衡定数（あるいは単に平衡定数という）は、平衡状態でのモル濃度と化学反応式の係数で示した定数である。平衡状態において圧力、温度などの条件が変化すると、一定時間経過後に別の平衡状態に達する。このときの平衡の移動方向は（ い ）の原理によって知ることが可能となる。また、条件の変化に対して平衡の移動が抑えられる場合もある。例えば、弱酸とその塩の混合水溶液、あるいは、弱塩基とその塩の混合水溶液は、少量の酸や塩基を加えても平衡の移動が抑えられ、pH が大きく変化しない。これを（ う ）作用という。

氷と水の状態変化も平衡の考え方で説明できる。状態図における固体と液体の境界線は（ え ）曲線といい、氷と水の（ え ）曲線上では、氷と水が共存することができ、氷の融解速度と水の凝固速度が等しい平衡状態である。このときの温度を融点、もしくは、凝固点という。しかし、氷の状態から冷却すると、凝固点より低い温度になっても氷が生じないことがある。これを（ お ）という。また、水に溶質を加えて水溶液にした状態で冷却すると、水溶液中の溶質粒子の分だけ氷周辺にある水分子の存在割合が減少し、氷の凝固速度が小さくなるため、水溶液の凝固点は氷の凝固点よりも低くなる。これを凝固点降下というが、この際の凝固点の降下度は水溶液中の溶質粒子の数によって決まり、溶質の種類には影響を受けない。

（１） 文中の空欄（ あ ）～（ お ）にあてはまる、もっとも適切な語句、あるいは、人名を示せ。

- (2) 一定容積 V_0 [L] の密閉容器に四酸化二窒素 N_2O_4 のみを n_0 [mol] 入れ、温度を T_0 [K] に保った。その結果、(ア) N_2O_4 の一部が二酸化窒素 NO_2 に変化し、 NO_2 が n_1 [mol] 生じて①式の反応が平衡状態に達し、全圧が P_0 [Pa] となった。なお、 N_2O_4 から NO_2 を生じる反応は吸熱反応であり、容器内には気体のみ存在するものとする。気体定数は R [Pa·L/(K·mol)] とし、次の問い (i) ~ (iii) に答えよ。



- (i) 圧平衡定数 K_p [Pa] を表す式を濃度平衡定数 K_c [mol/L], R , T_0 を用いて示せ。
- (ii) 平衡状態での NO_2 の物質質量 n_1 [mol] は②式で表わされる。このとき式中の空欄 (イ) を n_0 , K_c , V_0 を用いて示せ。

$$n_1 = \frac{-K_c V_0 + \sqrt{K_c^2 V_0^2 + \boxed{\text{(イ)}}}}{4} \quad \text{②}$$

- (iii) 容積変化が可能な密閉容器を用い、容積 V_0 [L], 温度 T_0 [K] の条件で下線 (ア) の平衡状態を得た後、(a) ~ (d) のそれぞれの操作を行った。このとき、それぞれの場合について①式の平衡の移動方向を「右」, 「左」, 「移動しない」のいずれかで答えよ。ただし、四酸化二窒素ならびに二酸化窒素は窒素と反応せず、容器内には気体のみ存在するものとする。
- (a) 容積 V_0 , 温度 T_0 を保った状態で窒素を一定量加えた。
- (b) 全圧 P_0 , 温度 T_0 を保った状態で窒素を一定量加えた。
- (c) 全圧 P_0 を保った状態で温度を $2 T_0$ に変化させた。
- (d) 温度 T_0 を保った状態で容積を $0.5 V_0$ に変化させた。

- (3) 0.15 mol/L の酢酸ナトリウム水溶液 1.60 L に 0.20 mol の酢酸を混合し、水を加えて 2.0 L の水溶液を得た。酢酸ナトリウムは水溶液中で完全に電離しているものとする。また、水溶液の温度は常に一定に保たれており、酢酸の電離定数 $K_a = 3.0 \times 10^{-5}$ mol/L として、次の問い (i) ~ (v) に答えよ。ただし、問い (iv), (v) の pH の計算においては、酢酸の電離度 α は 1 に比べて十分に小さいものとして計算せよ。
- (i) 酢酸ナトリウムは、酸性塩、塩基性塩、正塩のいずれか答えよ。
 - (ii) 酢酸ナトリウム水溶液は、酸性、塩基性、中性のいずれか答えよ。
 - (iii) この混合液の酢酸の電離度 α を用いて、 K_a [mol/L] を表す式を記せ。
 - (iv) この混合液の pH を小数第 1 位まで求めよ。
 - (v) この混合液に 6.4 g の水酸化ナトリウムを加えた際の pH を小数第 1 位まで求めよ。なお、水酸化ナトリウムを加えることによる混合液の体積変化は生じないものとする。

- (4) 図は塩化カルシウム水溶液を冷却した際の冷却時間と水溶液の温度の関係（冷却曲線）の概略図を示す。次の問い (i) ~ (iv) に答えよ。
- (i) この水溶液の凝固点は、図中の $T_1 \sim T_5$ のいずれであるか答えよ。
- (ii) 図中 (A) で示す領域は冷却時間が長くなるにしたがい、温度が緩やかに低下している。この理由を説明せよ。
- (iii) モル濃度 2.00 mol/L の塩化カルシウム水溶液の質量モル濃度 $[\text{mol/kg}]$ を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、この水溶液の密度は 1.12 g/cm^3 とする。
- (iv) 問い (iii) の水溶液を質量モル濃度が 2.50×10^{-2} 倍になるように水で 40 倍に希釈した。希釈して得られた塩化カルシウム水溶液の凝固点降下度を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、水のモル凝固点降下には $2.00 \text{ K}\cdot\text{kg/mol}$ を用い、塩化カルシウムはすべて電離するものとする。

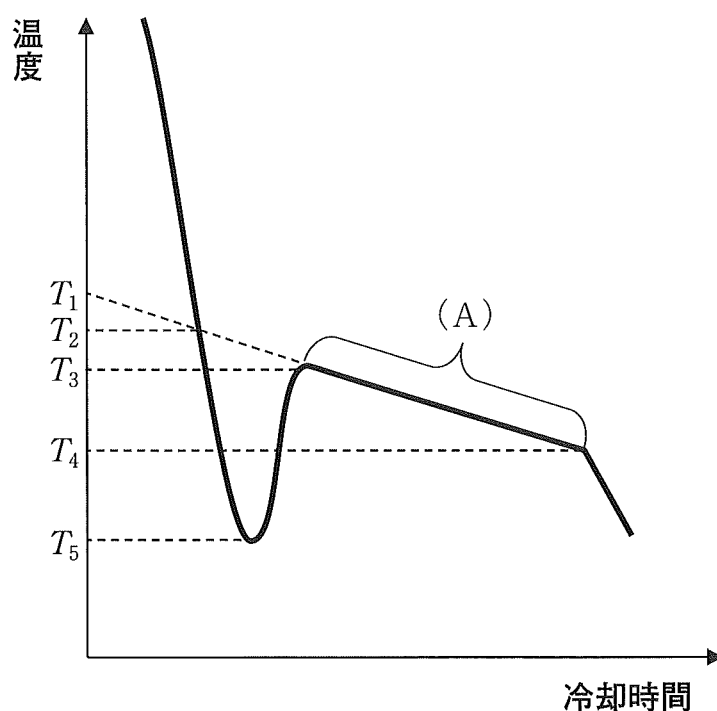


図 塩化カルシウム水溶液の冷却曲線概略図

(50点)

〔Ⅲ〕 次の文を読み、問い（１）～（６）の答えを解答用紙（二）の〔Ⅲ〕の該当する欄に記入せよ。構造式は例にならって記すこと。

アルケンや芳香族化合物は置換、付加、縮合などの反応により、様々な化合物に変換される。その生成物であるアルコールやフェノールは有機化合物や高分子化合物の合成の出発原料として有用である。エタノールは工業的には（ア）を触媒としてエチレンに水を付加させてつくられる。エタノールに（イ）を加えて160～170℃に加熱するとエチレンが生じ、130～140℃で加熱するとジエチルエーテルが生じる。アルコールの酸化ではアルデヒド、ケトン、カルボン酸が生成する。アルコールやカルボン酸の性質はその構造に依存する。炭素数が4の1価アルコールでは第三級<第二級<第一級の順で沸点が高くなるのは、その順序で（ウ）力が大きいためである。炭素数4の1価アルコールの中では（エ）の融点が最も高いのは分子の対称性が高く、固体中で密に配列するためである。マレイン酸とフマル酸はC=C結合の両端にカルボキシ基が結合したジカルボン酸であり、その構造の違いから性質が大きく異なる。

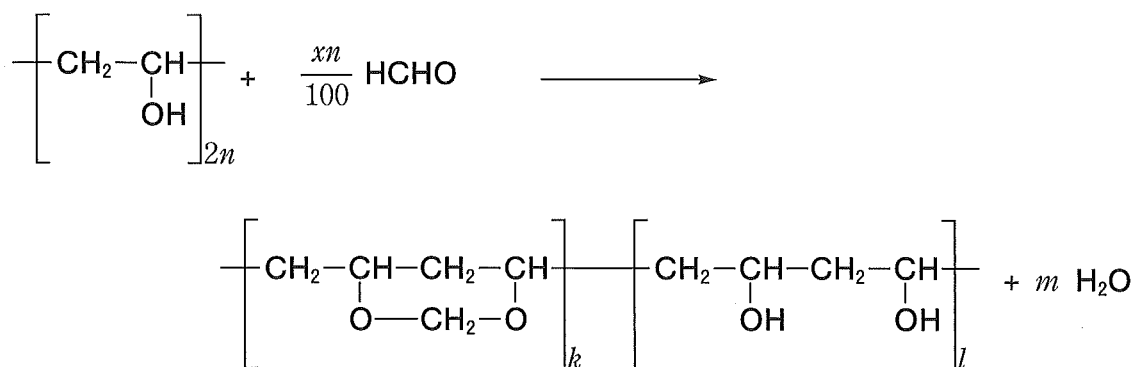
ビニル基を持つベンゼン誘導体は合成高分子の原料として重要である。スチレンに少量の*p*-ジビニルベンゼンを加えて（オ）重合させると、ポリスチレン鎖が*p*-ジビニルベンゼンにより架橋され（カ）構造の高分子ができる。これにスルホ基を導入したものは陽イオン交換樹脂となる。

酢酸ビニルの付加重合で得られるポリ酢酸ビニルを水酸化ナトリウム水溶液で加水分解してポリビニルアルコール（PVA）が得られる。PVAの水溶液を飽和硫酸ナトリウム水溶液に押し出すと（キ）が起こり繊維状に固まる。得られたPVAを乾燥した後、ホルムアルデヒド水溶液で処理すると（ク）化が進行して水に不溶なビニロンが得られる（反応1）。ビニロンは多数のヒドロキシ基が残っているので適度な吸湿性を示す。

（１） 文中の（ア）～（ク）にあてはまる最も適切な語句を記入せよ。ただし、（エ）は化合物名を記せ。

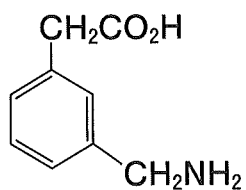
- (2) 分子式が C_5H_{10} のアルケン **A** のオゾン分解で分子 **B** と **C** が生成した。オゾン分解ではアルケンの二重結合が酸化されて開裂する。**B** を酸化すると分子 **D** が生じた。**B**, **C**, **D** にヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を反応させると **B** と **C** からは黄色沈殿が生じ、**D** からは生じなかった。**B**, **C**, **D** に銀鏡反応を行うと **B** だけが銀鏡を生成した。これらの反応に関連して次の問い (i) および (ii) に答えよ。
- (i) 分子 **A**, **B**, **C**, **D** の構造式を示せ。
- (ii) 分子 **A** を HCl と反応させたときに 1 対 1 の物質間で反応した。このとき生じる全ての生成物の構造式を示せ。不斉炭素原子には * 印をつけよ。
- (3) マレイン酸とフマル酸の構造と性質について次の問い (i) ~ (iii) に答えよ。
- (i) マレイン酸とフマル酸の構造式をそれぞれ示せ。
- (ii) 分子の極性が高いのはマレイン酸とフマル酸のどちらかを示し、その理由を説明せよ。
- (iii) マレイン酸に比べてフマル酸は融点が高い。その理由を説明せよ。
- (4) スルホ基を持つ陽イオン交換樹脂を $R-SO_3H$ で表す。 $R-SO_3H$ を充填したカラムに 0.10 mol/L の塩化鉄(III)水溶液 20 mL を加えたところすべての鉄(III)イオンは完全に交換された。その後、純水で完全に洗浄した。これに関して次の問い (i) および (ii) に答えよ。
- (i) カラム内で起こる反応の化学反応式を示せ。
- (ii) 洗浄液も含めてすべての流出液を集めた。この水溶液をちょうど中和するには 0.30 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液が何 mL 必要か計算し、整数で答えよ。

- (5) 1 mol の *p*-クレゾールに 2 mol のホルムアルデヒドを反応させた。
この反応に関して次の問い (i) および (ii) に答えよ。
- (i) この反応で付加反応のみが進行して分子量 168 の生成物が得られた。この生成物の構造式を示せ。
- (ii) この反応で付加反応と縮合反応が進行して分子量 288 の副生成物が得られた。この副生成物の構造式を示せ。
- (6) ビニロンの合成に関連して次の問い (i) および (ii) に答えよ。
- (i) 本文中の下線部の反応 1 に関して PVA の重合度を $2n$ として、ヒドロキシ基の $x\%$ が反応してビニロンを生成したとする。この時の化学反応式は n と x を用いて下に示す式で表される。式中の k , l , m を n と x を用いて表せ。



- (ii) 20 g の PVA のヒドロキシ基の 50 % がホルムアルデヒドと反応してビニロンが得られた時、何 g のビニロンができたか計算せよ。ただし、小数点以下は四捨五入して整数で答えよ。また、ポリマーの端部分は無視して計算せよ。

構造式の例



(50点)