

化 学（後期）

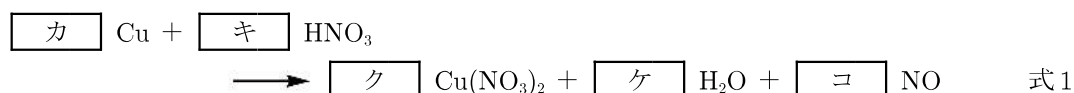
気体は理想気体としてふるまうとする。また、必要な場合には次の値を用いよ。

原子量 H : 1.00, C : 12.0, N : 14.0, O : 16.0, Cl : 35.5

I 次の文章を読み以下の問に答えよ。有効数字は3桁とする。

原子番号が ア である窒素原子 N は、K 殻に イ 個、L 殻に ウ 個の電子が収容された電子配置をもつ。L 殻の電子のうち、不対電子は エ 個である。窒素分子 N_2 は、2 個の窒素原子がそれぞれの不対電子を出しあってできた オ 組の共有電子対による結合で安定化されている。

窒素は酸素と反応し、さまざまな窒素酸化物をつくる。一酸化窒素 NO は、常温では水に溶けにくい無色・中性の気体で、実験室では、銅 Cu に希硝酸を反応させて水上置換で捕集する。反応式を式 1 に示す。



(1)一酸化窒素は、空気中ですぐに酸化されて赤褐色の二酸化窒素になる。(2)二酸化窒素は、常温では一部が無色の四酸化二窒素に変化する。また、(3)二酸化窒素が水に溶けると硝酸となる。

問 1 ア～オに適切な整数を入れて文章を完成させよ。

問 2 カ～コに適切な整数を入れて化学反応式を完成させよ。

問 3 下線部(1)と(3)の化学反応式を示せ。

問 4 化学反応に伴って放出または吸収する熱量を反応エンタルピーという。反応エンタルピーは生成物がもつエンタルピーから反応物がもつエンタルピーを引いた値であり、反応熱とは絶対値が同じで符号が逆になる。化合物 1 mol がその成分元素の単体から生成するときの反応エンタルピーを生成エンタルピー、物質 1 mol が完全燃焼するときの反応エンタルピーを燃焼エンタルピーという。一酸化窒素の生成エンタルピーを 90.3 kJ/mol 、燃焼エンタルピーを -57.1 kJ/mol 、四酸化二窒素の生成エンタルピーを 9.20 kJ/mol とする。下線部(2)の二酸化窒素から四酸化二窒素 1 mol が生じる化学反応式を、物質の状態を明記して示せ。また、この反応における反応エンタルピーを、符号と単位を付けて答えよ。

問 5 下線部(2)で示したように、二酸化窒素をある一定温度の密閉した容積 2.00 L の容器に入れたところ、四酸化二窒素と平衡状態になり、四酸化二窒素の質量は 4.14 g となった。この時の平衡定数を $25.0 (\text{mol/L})^{-1}$ として、最初に容器に入れた二酸化窒素の質量を単位とともに答えよ。

(このページは計算に使用する)

Ⅱ 純物質 X を用いて行った以下の実験について問に答えよ。気体定数は R ，空気の平均モル質量は M_a とする。物質 X が液体であるときの体積は気体であるときの体積に対して無視できるほど小さいが，空気の質量は気体であるときの同体積の物質 X の質量に対して無視できない程度に大きいことに留意せよ。この問題における量を表わす記号の，モル質量 M_a ，絶対温度 T_0 ， T_1 ，圧力 p_0 ， p_1 ， p_a ，質量 w_0 ， w_1 ， w_2 ，容積 V はすべて単位を含んでいる。

気圧 p_a ，室温が T_0 の実験室で，容積 V のフラスコを小さな穴を開けたアルミニウム箔（アルミ箔）でふたをして，質量を測定すると w_0 であった。ここに，液体の物質 X を十分な量フラスコ内に入れ，アルミ箔でふたをして温度 T_1 に設定した恒温槽*にしばらくおいて加熱したところ，物質 X はすべて蒸発してフラスコから空気が追い出された。フラスコからの気体の放出が終了したところで恒温槽からフラスコを出し，実験室内の天秤を用いて冷める前にただちに測定した質量は w_1 であった。フラスコが室温にまで冷めると再び液体状の物質 X が観察され，このときのフラスコの質量は w_2 であった。

なお， T_0 ， T_1 における物質 X の蒸気圧は p_0 ， p_1 である。ふたに用いたアルミ箔は一連の実験中に交換しておらず， w_0 ， w_1 ， w_2 はいずれもこのアルミ箔を含む質量である。温度によるフラスコの容積変化は無視できるとし，フラスコ内外の気体の移動は，圧力の高い側から低い側へのアルミ箔に開けた小さな穴を通っての移動に限られるとする。

*恒温槽：温度を一定に保つ実験装置。今回の実験では，フラスコの温度を内部を含めて一定に保つ。

問 1 解答欄に適切な等号または不等号を記入し， p_a と p_0 を，また w_1 と w_2 を関係づけよ。

問 2 物質 X を加えないとき， T_0 においてフラスコを満たしている空気の質量を求めよ。

問 3 T_0 における物質 X の蒸発が無視できるとき， T_1 の恒温槽にしばらく置かれたフラスコ内に存在する物質 X の質量を， M_a を用いずに求めよ。また物質 X のモル質量を M_a を用いずに求めよ。

問 4 次のうち，物質 X のモル質量を求める上で， T_0 における物質 X の蒸発を無視するために最も適した条件を選び，記号で答えよ。

- (ア) p_1/p_0 が極めて大きい (イ) p_0/p_1 が極めて大きい (ウ) p_a/p_0 が極めて大きい
 (エ) p_0/p_a が極めて大きい (オ) p_a/p_1 が極めて大きい (カ) p_1/p_a が極めて大きい

問 5 T_0 における物質 X の蒸発を無視せずに考慮した上で， T_1 の恒温槽にしばらく置かれたフラスコ内に存在する物質 X の質量を求めよ。ただし， w_1 を用いず， w_2 を用いて示せ。

(このページは計算に使用する)

Ⅲ 分子量がおおよそ1万以上の化合物を高分子化合物とよび、比較的小さい構成単位が繰り返し結合した構造をしている。この構成単位となる低分子量の化合物を ア といい、これからできる高分子化合物を イ という。また イ を構成する繰り返し単位の数で重合度といい n で表す。ナイロン66は ア が共有結合の一つである ウ 結合で多数連なった化学繊維であり、⁽¹⁾分子内の ウ 結合の部分で分子間や分子内に エ 結合を形成するため高い強度を示す。ナイロン66の名称中の数字は合成に用いる ア の炭素数を表しており、最初の数字は分子式 $C_6H_{16}N_2$ で表されるヘキサメチレンジアミン、次の数字は分子式 $C_6H_{10}O_4$ で表されるアジピン酸の炭素数である。工業的にはヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の混合物を加熱して オ 重合をおこし、副産物として生成した水を除去して合成する。また実験室では、アジピン酸の代わりにアジピン酸ジクロリドを用いて以下の手順で合成することができ、このとき副産物として水の代わりに カ が生成する。

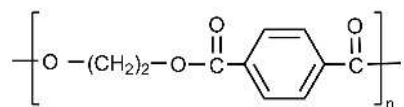
手順1：ビーカーに入れた水に ⁽²⁾少量の水酸化ナトリウムとヘキサメチレンジアミンを溶かす。

手順2：試験管に入れたヘキササンにアジピン酸ジクロリドを溶かす。

手順3：手順2の溶液を手順1の溶液にガラス棒を伝わらせて静かに注ぎ、有機層と水層の境界面にできた膜をピンセットで静かに引き上げ、アセトンで洗浄して乾燥させる。

問1 ア～オに適切な語句を、カに化学式を入れよ。

問2 重合度 n を用いてナイロン66の構造式を記せ。構造式は下図にならって書くこと。なお、高分子化合物の末端基は考慮しなくてよい。



問3 下線部(1)に関連した次の文章のキ、クに適切な語句を答えよ。キは選択肢より選べ。

合成繊維の一つである キ は ウ 結合で重合した繊維であるが、この結合部分での エ 結合に加え、平行に並ぶ ク どうしの分子間力によってナイロン66より高い強度を示す。

選択肢：ナイロン6、アラミド繊維、ビニロン、ポリエチレン、アクリル、炭素繊維

問4 下線部(2)で水酸化ナトリウムを加えた理由として適切なものをすべて選び記号で答えよ。

- (A) カ はヘキサメチレンジアミンと反応して塩を生じるので、これを防ぐため。
- (B) カ はアジピン酸と反応して塩を生じるので、これを防ぐため。
- (C) カ を中和するため。
- (D) カ を酸化するため。
- (E) 平衡を合成の方向に傾け、ナイロン66の生成量を増やすため。

問5 実験で得られたナイロン66の平均分子量は 5.65×10^4 であった。1分子中に含まれる ウ 結合の数は平均何個か、整数で答えよ。

(このページは計算に使用する)

IV 炭素、水素、酸素原子のみからなる分子量 400 以下の化合物 A がある。以下の実験を読み間に答えよ。

【実験 1】化合物 A 153 mg を乾燥酸素中で完全に燃焼したところ、二酸化炭素 396 mg と水 117 mg が生成した。

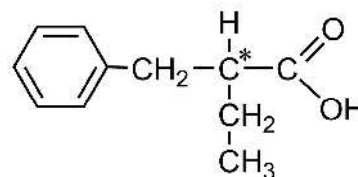
【実験 2】化合物 A を水酸化ナトリウム水溶液を用いて完全に加水分解し、希塩酸で酸性にしたところ、1 分子の化合物 A から 1 分子の化合物 B と 2 分子の化合物 C が得られた。化合物 B の分子量は 166 であった。炭酸ナトリウム水溶液を加えると化合物 B では気体が発生したが、化合物 C では発生しなかった。一方、化合物 C は金属ナトリウムと反応して気体を生じた。

【実験 3】化合物 B を加熱すると分子量 148 の化合物 D が生じた。

【実験 4】化合物 C を加熱した濃硫酸と反応させると化合物 E が得られた。また、化合物 C を硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液で酸化すると、化合物 F が得られた。化合物 E, F は化合物 C より分子量がそれぞれ 18, 2 だけ少なかった。また化合物 C, F は不斉炭素原子をもち、いずれも互いに鏡像異性体の関係にある異性体が等量混合したものであるが、化合物 E は不斉炭素原子をもっていないかった。

【実験 5】化合物 C と化合物 D を濃硫酸の存在下で反応させると化合物 A が得られた。

構造式や不斉炭素原子の表示 (*) は右図にならって書くこと。



問 1 化合物 A の分子式を書け。

問 2 化合物 D の名称と構造式を書け。

問 3 化合物 D は、工業的には酸化バナジウム(V) V_2O_5 を触媒として炭化水素である ア や イ を空気中の酸素で酸化することによって得られる。なお、ア を酸化して化合物 D を得た場合は、化合物 D の形成に使われなかった原子が完全酸化され、1 分子の ア からそれぞれ ウ 分子の エ と オ が副産物として生じる。ア、イの構造式、ウに入る数字、エ、オの分子式を答えよ。なお、エとオは順不同である。

問 4 化合物 C の構造式を書き、不斉炭素原子に * を付け。

問 5 実験 5 で得られた化合物 A は カ 種の異性体が混合したものであり、これらの異性体のうち、互いに鏡像異性体の関係にあるものは キ 組存在していた。カ、キに入る数字を答えよ。

(このページは計算に使用する)