

化 学

解答は解答用紙の所定の欄に記入すること。

必要であれば、次の値を用いよ：

ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$,

気体定数 $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$.

原子量としては次の値を用いよ：

H, 1.00 ; C, 12.0 ; N, 14.0 ; O, 16.0 ; Na, 23.0 ; S, 32.1 ; Cl, 35.5 ; K, 39.1 ; Fe, 55.9 ; Cu, 63.6.

I 化合物 A ～ K について記載した以下の文を読み、設問に答えよ。ただし、構造異性体については安定性の考慮はせず、理論的に可能な構造を考えればよい。なお、ケトーエノール互変異性が考えられる場合は、いずれか一方のみ記せ。また、すべての反応は完全に進行し、分離や精製についても完全に行われたものとする。

- ① A, B は芳香族化合物である。
- ② A は炭化水素で、1 mol の A を完全燃焼するのに、酸素 10.5 mol を必要とした。
- ③ A はベンゼン環を 1 個有するが、それ以外の環構造や多重結合を持たない。
- ④ A を混酸でニトロ化したところ、トリニトロ体は生成しなかった。
- ⑤ A に過マンガン酸カリウムを加えて加熱すると C が生成した。C の異性体 D を加熱すると、水 1 分子が取れて E が生成した。
- ⑥ B に金属ナトリウムを加えても水素は発生しなかった。
- ⑦ B は炭素、水素、酸素のみからなる化合物で、17.3 mg の B を完全に燃焼させると 48.4 mg の二酸化炭素と 8.10 mg の水が得られた。
- ⑧ A, B の混合物に水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱後、冷却してジエチルエーテルを加え、分液漏斗に入れて振り混ぜて有機層 1 と水層 1 に分離した。(a) 水層 1 に二酸化炭素を十分に吹き込み、ジエチルエーテルを加え、分液漏斗に入れて振り混ぜて有機層 2 と水層 2 に分離した。有機層 2, 水層 2 から得られたものはそれぞれ F, D であった。
- ⑨ F を酸化すると G が得られた。
- ⑩ (b) G に無水酢酸と少量の濃硫酸を作用させると酢酸エステル H が得られ、G にメタノールと
(c) 少量の濃硫酸を作用させるとエステル化が起こり、I が得られた。I はサリチル酸メチルであった。
- ⑪ (d) アニリンの希塩酸溶液を氷冷しながら、亜硝酸ナトリウム水溶液を加えると J が得られた。
(e) F を水酸化ナトリウム水溶液に溶かして J と反応させると、K が得られた。

1. A の炭素数を m 、水素数を n とし、以下の順で構造式を求めよ。
 - (1) ② の条件から n を m で表せ。
 - (2) ③ の条件から n を m で表せ。
 - (3) A の分子式を求めよ。
 - (4) ④ の条件から A として可能な構造式をすべて描け。その中で、⑤ の条件から A として考えられる構造式を○で囲め。
2. ⑩について、以下の設問に答えよ。
 - (1) 下線部 (b) の反応式を書け。ただし、有機化合物は構造式で示せ。
 - (2) 下線部 (c) の濃硫酸の役割を何というか。適切な用語で答えよ。
 - (3) G, H, I について答えよ。
 - (i) 塩化鉄 (Ⅲ) 水溶液を加えると呈色するものには○を、呈色しないものには×を解答欄に記せ。
 - (ii) 炭酸水素ナトリウム水溶液に溶解するものには○を、溶解しないものには×を解答欄に記せ。
3. B の組成式、分子式、構造式を求めよ。
4. ⑪について、以下の設問に答えよ。ただし、有機化合物は構造式で示せ。
 - (1) 下線部 (d) について答えよ。
 - (i) 反応式を書け。
 - (ii) 氷冷する理由について反応式を交えて説明せよ。
 - (2) 下線部 (e) の反応式を書け。
5. ⑧について、以下の設問に答えよ。
 - (1) 有機層 1 について答えよ。
 - (i) 有機層 1 に抽出される化合物名を記せ。
 - (ii) 有機層 1 の成分を分離するには、どのようにすればよいか。その操作法の名称とその原理を簡潔に説明せよ。
 - (2) 下線部 (a) の操作により、F と D が分離できる理由について構造式を用いて説明せよ。

Ⅱ 次の文を読み、問いに答えよ。

エネルギー源の多様化やクリーンエネルギーの進展のため、我が国では2017年に水素基本戦略を策定した。現在の工業的な水素製造は、石油製造所や製鉄所で副次的に行われているが、将来的には、水酸化ナトリウム製造工程での生成が期待されている。水酸化ナトリウムは、^(a)塩化ナトリウムを原料とする電気分解（電解ソーダ法）で製造され、この過程で副産物として^(b)水素が生成する。水素は燃焼させても二酸化炭素を発生しないため環境負荷が小さく、燃料電池にも利用できる。一方で、水素は爆発性が高く、大量輸送方法は確立していない。このため、水素を高压や低温で運ぶ方法のほかに、他の物質に変換して遠隔地へ送るなどの方法が想定されている。例えば、^(c)アンモニアは標準大気圧下 -33°C で液化すると、体積が約 $1/800$ に減少する。そのため、^(d)アンモニアは有望な水素担体と考えられている。

1. 下線部（a）の塩化ナトリウム水溶液の電気分解の概念図を図1に示す。A極には炭素を、B極には鉄を用いると、A極側からは気体（ア）、B極側からは気体（イ）が発生する。

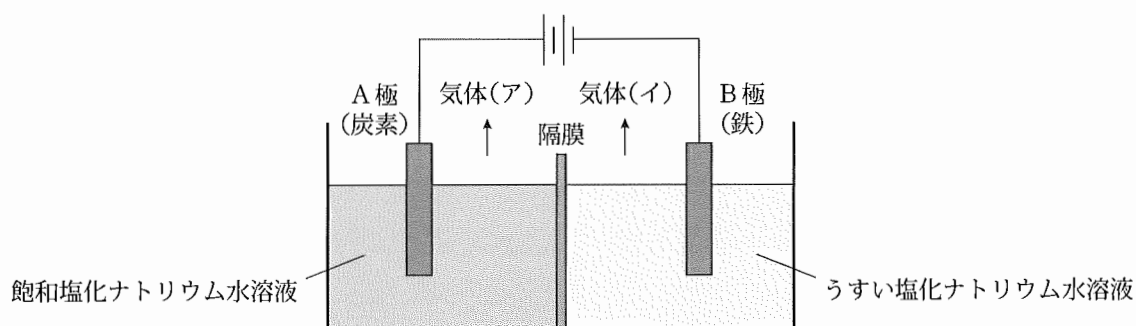


図1 塩化ナトリウム水溶液の電気分解の概念図

- (1) A極とB極で起こる化学変化を電子 e^- を含むイオン反応式で書け。また、それぞれの電極から発生する気体の名称を書け。
- (2) A極で発生する気体を臭化カリウム水溶液に通したときの反応式を書け。反応しない場合には解答欄に×を書け。
- (3) B極で発生する気体の構成原子には安定同位体が存在する。この安定同位体をすべて書け。ただし、陽子数と質量数を含めた元素記号で示せ。
- (4) A極、B極の電極物質の代わりとして、次にあげる組み合わせの中から水酸化ナトリウム生成に適するものをすべて選べ。
- | | |
|----------------|---------------|
| ① A極：炭素， B極：炭素 | ② A極：炭素， B極：銅 |
| ③ A極：鉄， B極：炭素 | ④ A極：鉄， B極：銅 |
| ⑤ A極：銅， B極：炭素 | ⑥ A極：銅， B極：鉄 |
- (5) 図1の隔膜はイオンだけを透過させる膜である。この隔膜について、水酸化ナトリウムの製造効率が最もよい官能基を含む材質を図2の中から選び記号で答えよ。また、その理由を簡潔に書け。

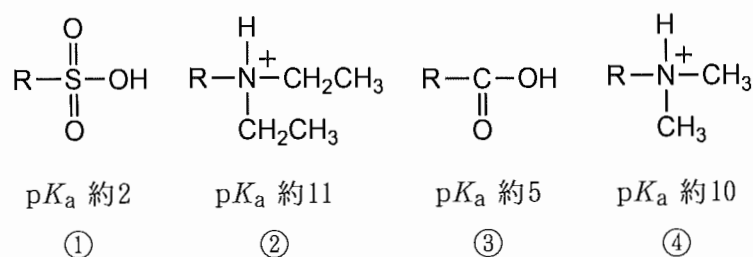
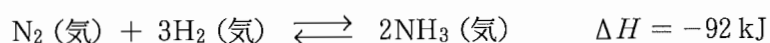


図2 隔膜の材質

図中の R は炭化水素骨格を示す。

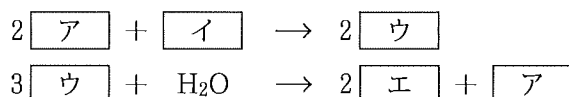
K_a は酸の電離定数で、およそその目安を示す。 $pK_a = -\log_{10} K_a$ である。

2. 下線部 (b) について、50.0 A の電流を 8 時間 2 分 30 秒流した場合、発生する水素の標準状態 (0 °C, 1.013×10^5 Pa) における体積 (単位: m^3) を求めよ。導出過程も簡潔に記せ。ただし、この電気分解は電流効率 100 % で行われるものとする。
3. 下線部 (c) について、水素およびアンモニアの沸点は、それぞれ -253°C と -33°C であり、水素に比べてアンモニアの沸点はかなり高い。その主な理由を二つあげよ。
4. 下線部 (d) について、アンモニアから水素を取り出すための研究開発が進んでいる。その一つとして、アンモニアを分解して混合気体から水素を分離する方法がある。ここでは、下記の反応式とエンタルピー変化 ΔH をもとに、アンモニアを効率よく分解するにはどのような操作を行えばよいか答えよ。また、その理由を簡潔に述べよ。



Ⅲ 次の文を読み、問いに答えよ。なお、気体は理想気体として扱うものとする。

1670年頃、イギリスのメーオーは、空気に関して次の実験を行った。図3に示すように、水槽Aに逆さに立てたガラス容器Bの中に、1本の棒Cが取り付けられている。Cには希硝酸が十分に入ったつぼDがついてあり、鉄片の束EがDのすぐ上に糸でぶら下げられている。その糸の端FはCをまたいでBの口をくぐらせ、Aの外で固定してある。まず、Bの口をAの水面下9 cm位まで沈め、外気とB中の空気とをつないでいたガラス管Gを取り外し、Bの内と外の水面の高さが合う位置でBを固定した。次に、Bの外側の水をくみ出して、内側の水面を外側の水面より約5 cm高くした。Bに手を触れていると中の空気が温まるので、冷めてからBの内側の最初の水面の高さ h_0 がわかるように印をつけた。これを初期状態とよぶことにする。Fをゆるめて^(a)EをD中の希硝酸に浸けると、さかんに気体が発生してB内の水位が押し下げられた。約20分反応させて内側の水面が約5 cm下がったら、Fを引っ張ってDからEを引き上げた。すると、まもなく内側の水面が上昇しはじめ、2時間以内に初めの水位 h_0 を越えて水が上がってきた。なぜなら、反応によって発生したアは水に溶けないが、空気中のイによってウに変わり、水に溶けたからである。その主な反応式は次のとおりである。



ここで、ウはオの気体である。最終的に水面はさらに約5 cm上昇し、^(b)初期状態のとき空気によって満たされていたB内の容積の約1/5が水で占められた。さて、内側の水面が上昇しなくなったら、その水面の高さ h に再び印をつけてEを希硝酸に浸した。そして、水面が約9 cm下降後、EをDから引き上げた。そうすると、^(c)水面が上昇してくるが、前に比べてその速度は遅く、上昇は3 cm程度で止まり、 h までは達しなかった。この一連の操作をもう1回行っても結果は同じであった。

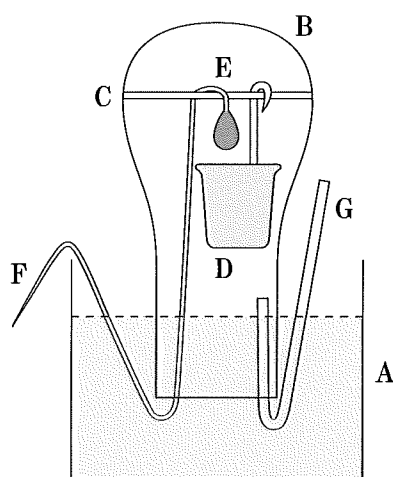


図3 メーオーの実験装置

A：水槽	B：ガラス容器	C：棒	D：希硝酸の入ったつぼ
E：鉄片の束	F：糸の端	G：ガラス管	

1. 空欄 ア ～ エ に適切な化学式を記せ。また、オ に当てはまるものを次の中から
選び、番号で答えよ。

- ① 刺激臭のある黄緑色 ② 刺激臭のある赤褐色 ③ 刺激臭のある無色
④ 特異臭のある淡青色 ⑤ 腐乱臭のある無色 ⑥ 無色無臭

2. 下線部 (a) について、以下の設問に答えよ。

(1) このときに起こる反応を化学式で示せ。なお、この反応で ア 以外に硝酸鉄 (Ⅱ) と
水が生じる。

(2) 鉄と希硝酸の代わりに使用したとき、同様な実験結果が得られる組み合わせを次の中から
一つ選べ。なお、糸は耐酸性があると仮定する。

- ① 鉄と希塩酸 ② 鉄と希硫酸 ③ 鉄と濃硝酸 ④ 銅と希塩酸
⑤ 銅と希硝酸 ⑥ 銅と希硫酸 ⑦ 銅と濃硝酸

3. 下線部 (b) について、空気によって満たされていた B 内の容積の約 1/5 が水で占められる
理由を述べよ。

4. 下線部 (c) について、水面が上昇する理由を簡潔に述べよ。

5. この実験で 1 回目に硝酸に浸したときに反応した鉄の質量 (単位: g) を有効数字 2 桁で答えよ。
導出過程も示せ。ただし、B に初めに入っていた空気の体積は 750 cm^3 とし、イ は空気の 1/5
の体積を占め、過不足なく反応した結果、ア がすべて ウ に変化したとする。また、室温
は 27°C とし、B 内の気体の圧力は内外の水面の高さの違いによらず、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ と近似せよ。