近畿大学

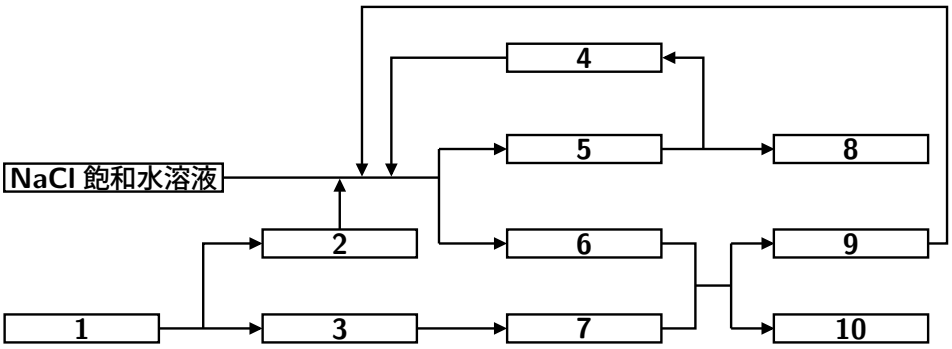
2023 年度　一般選抜　化学

（2 科目　120 分）

必要があれば次の値を用いよ。標準大気圧 1.013×10^5 Pa（1 気圧），気体定数 $R = 8.31 \times 10^3$ Pa·L/(K·mol)，原子量 H = 1.0，C = 12.0，N = 14.0，O = 16.0，F = 19.0，Na = 23.0，Cl = 35.5，Ca = 40.0，Br = 80.0，I = 127

I 次の問 (1)，問 (2) に答えよ。

問 (1) ソルベー法における主な化合物の関係を表す次の図に関して，以下の設問 (a)〜(d) に答えよ。ただし，化合物 **1** から化合物 **10** は，同じ化合物の場合もある。



(a) 塩化ナトリウム水溶液から，化合物 **5** および化合物 **6** が生成する反応を化学反応式で表せ。

(b) 化合物 **6** および化合物 **7** から，化合物 **9** および化合物 **10** が生成する反応を化学反応式で表せ。

(c) 図で表した反応全体を一つの化学反応式で表せ。

(d) 室温における塩化ナトリウムの飽和水溶液の密度を 1.20 g/cm^3，質量パーセント濃度を 26.0 % とすると，この飽和水溶液 100 L から得られる化合物 **8** は理論上何 kg か。有効数字 3 桁で答えよ。

問 (2) 図 1 に示す装置において，A 極，B 極，電解質溶液の組み合わせとして，表 1 の (a)〜(c) を用いて電池を組み立て放電した時に，電極の様子はどうなるか。各電極について，（**ア**　重量が増加する，**イ**　重量が減少する，**ウ**　気体が発生する，**エ**　変化しない）の中から，当てはまるものを選べ。

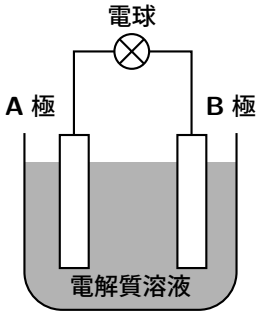


図 1.

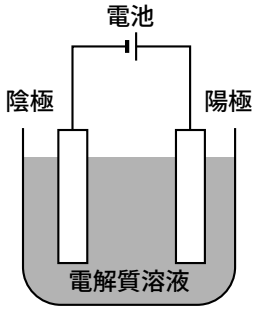


図 2.

表 1	A 極	B 極	電解質溶液
(a)	銅	亜鉛	希硫酸
(b)	鉛	酸化鉛 (IV)	希硫酸
(c)	アルミニウム	銅	硫酸銅 (II) 水溶液

次に，図 2 に示す装置において，陰極，陽極，電解質溶液の組み合わせとして，表 2 の (d)〜(f) を用いて電気分解を行ったときに，電極の様子はどうなるか。各電極について，（**ア**　重量が増加する，**イ**　重量が減少する，**ウ**　気体が発生する，**エ**　変化しない）の中から，当てはまるものを選べ。

表 2	陰極	陽極	電解質溶液
(d)	白金	白金	硝酸カリウム水溶液
(e)	銅	銅	硫酸銅 (II) 水溶液
(f)	銀	白金	硝酸銀水溶液

II 次の問 (1)，問 (2) に答えよ。

問 (1) 次の文章を読み，以下の設問 (a)〜(e) に答えよ。

20 L の真空容器に，内部を 10 L ずつの 2 つの部屋に仕切る隔壁をつくり，一方に物質 **A** を，もう一方に物質 **B** を入れて 32 ℃に保ったところ，圧力はそれぞれ飽和蒸気圧より低く，**A** も **B** も 0.25 気圧であった。**A** と **B** を合わせた質量は 18.8 g であり，**B** の質量は **A** の質量の 5.7 倍であった。次に，物質が外に漏れないように注意しながら隔壁を取り除き，容器の内部で **A** と **B** を混合したところ，次の反応式に示すように，**A** と **B** はすべて反応して物質 **C** となった。

$$\mathbf{A} + \mathbf{B} \longrightarrow \mathbf{C}$$

反応後の容器を 27 ℃に保ったところ，生成した **C** の大部分は，容器の底に密度 2.2 g/cm^3 の液体 8.4 mL として溜まり，残りの部分は気体となって，容器全体の大きさである 20 L の空間を満たした。分析の結果，**A** は炭化水素であることがわかっている。計算結果をモル質量は 1 の位まで，それ以外は有効数字 2 桁で示せ。

(a) 生成した **C** の物質量はいくらか。

(b) **A** のモル質量，および，物質名を答えよ。

(c) **B** のモル質量，および，物質名を答えよ。

(d) **C** のモル質量，および，物質名を答えよ。

(e) 27 ℃における **C** の飽和蒸気圧はいくらか。

問 (2) 次の文章を読み，以下の設問 (a)〜(c) に答えよ。

25 ℃におけるアセチレン，ベンゼン，シクロヘキセン（図 1），シクロヘキサン（図 2）の生成熱は，それぞれ次の熱化学方程式で与えられる。

アセチレン	$2C(黒鉛) + H_2(気) = C_2H_2(気) - 52\,kJ$	（吸熱）
ベンゼン	$6C(黒鉛) + 3H_2(気) = C_6H_6(液) - 49\,kJ$	（吸熱）
シクロヘキセン	$6C(黒鉛) + 5H_2(気) = C_6H_{10}(液) + 36\,kJ$	（発熱）
シクロヘキサン	$6C(黒鉛) + 6H_2(気) = C_6H_{12}(液) + 156\,kJ$	（発熱）

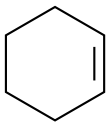


図 1. シクロヘキセン（C_6H_{10}）

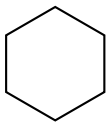


図 2. シクロヘキサン（C_6H_{12}）

いま，シクロヘキサンから水素が 3 分子脱離し，3 つの C=C 二重結合の位置が固定された環状分子 C_6H_6 が生成したとする。この仮想的な分子は，シクロヘキサトリエン（ケクレ構造のベンゼン）とよばれ（図 3），二重結合が単結合よりも長さが短いため，その構造は正三角形に近く，実在する正六角形のベンゼン（図 4）とは構造が異なる。

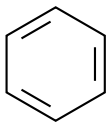


図 3. シクロヘキサトリエン（ケクレ構造のベンゼン）

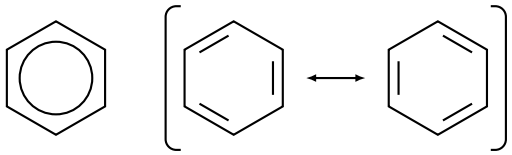


図 4. ベンゼン（左と右は記法が異なるが，同じ物質を表す。）

(a) 次の (i)〜(iii) の反応について，反応熱の大きさを答えよ。また，**吸熱**と**発熱**のうち，該当する方を○で囲んで示せ。図 5 を参考にせよ。

(i)　アセチレン 3 分子からベンゼンが生成する反応

(ii)　ベンゼンに水素が 3 分子付加して，シクロヘキサンが生成する反応

(iii)　シクロヘキサンから水素が脱離して，シクロヘキセンが生成する反応

(b) 下線部の反応によってシクロヘキサトリエンが生成する反応の反応熱を，設問 (a) の (iii) で求めた反応熱の 3 倍と仮定する。このとき，アセチレン 3 分子からシクロヘキサトリエンが生成する反応について，反応熱の大きさを答えよ。また，**吸熱**と**発熱**のうち，該当する方を○で囲んで示せ。

(c) ベンゼンはシクロヘキサトリエンに比べて何 kJ/mol 安定か。

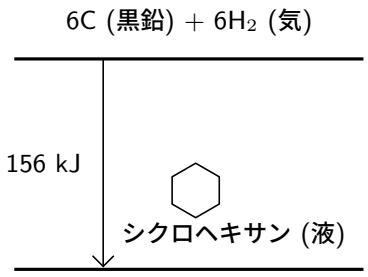


図 5.

III 次の問 (1)，問 (2) に答えよ。

問 (1) 次の文章を読み，以下の設問 (a)〜(d) に答えよ。

分子式が C_9H_{12} で表される芳香族化合物を考える。(1) すべての構造異性体に対して，(2) 濃硝酸と濃硫酸の混合液を用いて，それぞれベンゼン環のモノニトロ化を行ったところ，ある化合物 **A** からは，3 種類のニトロ化生成物が確認された。ただし，すべての構造異性体について，ベンゼン環に直接結合した水素がニトロ基に置換される反応の反応性は，どの位置も等しいとする。

(a) 下線部 (1) の構造異性体について，その種類の数を答えよ。

(b) 下線部 (2) の混合液について，その名称を答えよ。

(c) 化合物 **A** として可能性のある構造式を，すべて書け。

(d) 分子式が $C_9H_{11}Cl$ で表される芳香族化合物には，構造異性体が何種類あるか。設問 (a) の解答を

参考に，その数を答えよ。ただし，不斉炭素原子による異性体は区別しないものとする。

問 (2) 次の文章を読み，以下の設問 (a)〜(f) に答えよ。

ルミノールは化学発光を起こす化合物であり，血痕の検出に利用される。ルミノールは，2 段階で合成することができる。図 1 は，その反応式，使用する試薬や溶媒の化学式と名称を示したものである。

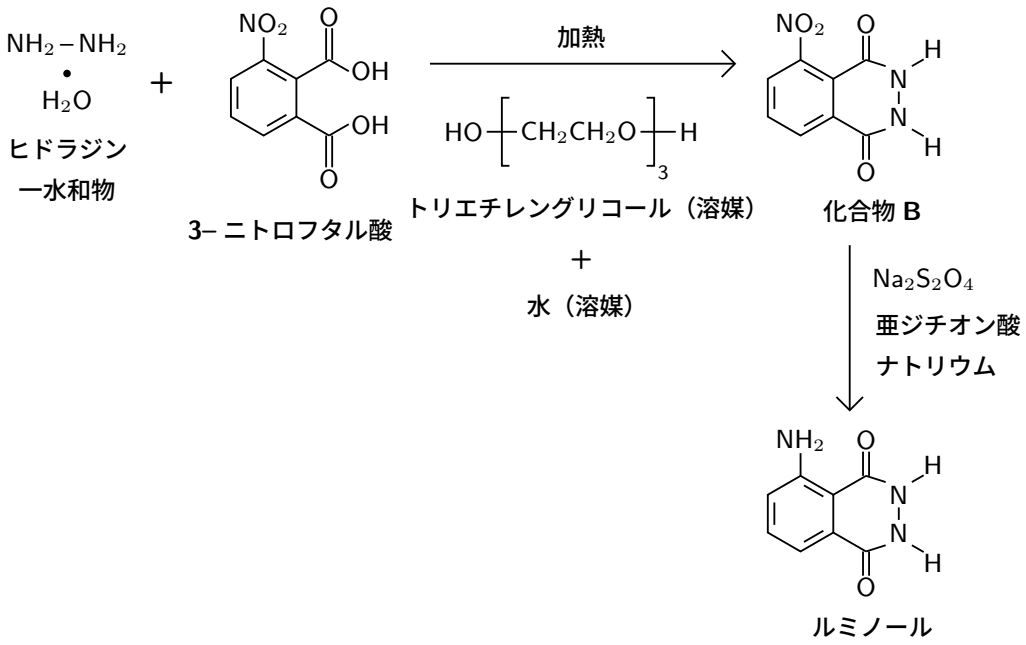


図 1. ルミノールの合成反応および用いる試薬と溶媒（溶媒のトリエチレングリコールは，常温常圧で液体である。沸点 287 ℃。水とよく混ざり合う。）

次の (1)〜(5) に示す手順でルミノールを合成した。

(1) 試験管に，3– ニトロフタル酸 1.055 g と (3)8 % ヒドラジン水溶液 2.5 g を秤りとり，(4) ガスバーナーで温めて固体を完全に溶解した。

(2) この試験管に溶媒として，(5) トリエチレングリコール 4 mL を加えた。

(3) 試験管に温度計を差し込み，沸騰石を加えた。試験管の内部を減圧し，ガスバーナーで 220 ℃に加熱して水を蒸発させた。

(4) 反応後の試験管に熱湯 10 mL を加えた後，試験管ごと水に浸けて冷却し，内容物を (6) ろ過することで，固体状の化合物 **B** を得た。

(5) 十分な量の亜ジチオン酸ナトリウムを用いて化合物 **B** のニトロ基を還元し，適切な処理を経て，(7) ルミノールの固体を得た。

手順は以上である。計算は 4 桁で行い，四捨五入して有効数字 3 桁で答えよ。

(a) 下線部 (3) の操作に必要な 8 % ヒドラジン水溶液 2.5 g を調製するには，もとになるヒドラジン一水和物は何 g 必要か。

(b) 下線部 (4) のガスバーナーの炎が黄色い炎になった場合，どのような理由が考えられるか。

(c) 下線部 (5) の溶媒に，トリエチレングリコールを使用する理由を答えよ。

(d) 下線部 (6) のろ過の方法について，正しいものを次の**ア**〜**オ**から 1 つ選べ。

（**ア**） ろうとの足が，受器の中央になるように，配置する。

（**イ**） ろうとの足が，受器の内壁に接するように，配置する。

（**ウ**） ろ紙をろうとに置いて濡らすとき，どのような実験のろ過においても，水道水を使用する。

（**エ**） 溶液は，ろ紙からあふれない限り，入る限りの量を注いでよい。

（**オ**） ろ紙は，ろうとよりも，一回り大きなものを使用する。

(e) 下線部 (7) まで理想的に反応した場合，ルミノールの最大収量は何 g か。

(f) 血痕が付着した場所では，ルミノールが過酸化水素と反応して青く光る。この化学発光において，触媒としてはたらく，血液中に含まれる金属の元素名を答えよ。