

令和3年度

理工学群化学類

推薦入試

小論文

試験問題

注意事項

- ① 問題Ⅰ～Ⅲは別々の解答用紙に解答し、各用紙の左上に問題番号を記入すること。
- ② 解答が書ききれない場合は、「裏へ」と明記の上で、その解答用紙の裏面に続けて書くこと。
- ③ 試験時間は120分とする。
- ④ 解答に必要な場合は、次の数値を用いること。

原子量：H = 1.0、C = 12、N = 14、O = 16、Ar = 40、Cu = 64、Br = 80

問題 I

次の電気陰性度に関する英文を読み、問 1～問 4 に日本語で答えよ。



注 : electronegativity 電気陰性度, electron configuration 電子配置, valence state 原子価状態, spectroscopically 分光学的に, orbital 軌道, electric field 電場, covalent radius 共有結合半径

P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong, M. Hagerman 著, Shriver & Atkins' Inorganic Chemistry, 5th Edition (Oxford, 2010) より抜粋 (一部改変)

- 問 1 第一段落を 100 字程度に要約せよ.
- 問 2 下線部(a)について, 電気陰性度の大小関係がわかるように, いくつかの元素を例にあげて説明せよ.
- 問 3 本文に即して, Pauling, Mulliken, Allred-Rochow の電気陰性度について, それぞれ説明せよ.
- 問 4 下線部(b)に関して, Mulliken の電気陰性度の "The hidden complication" とは何か, 本文に即して 100 字程度で説明せよ.

問題 II

次の文章を読み、問 1～問 8 に答えよ。有機化合物の構造式は図 1 にならって示せ。

化合物 A, B, C は、いずれも^(a)分子式 C_9H_{12} で表される芳香族化合物である。アセチレンを赤熱した鉄に接触させるとアセチレン 3 分子が反応してベンゼンが得られるが、プロピンを用いて同様の反応を行うとプロピン 3 分子から化合物 A, B が得られる。化合物 A のベンゼン環に結合したメチル基のうち 1 つをブROMOメチル基 ($-CH_2Br$) に置換した化合物には、全部で 3 つの構造異性体が存在する。化合物 D は、この 3 つの構造異性体のうちの 1 つである。化合物 D のブROMOメチル基の *o*-位にある水素原子のうち 1 つを臭素原子に置換した化合物には、全部で 2 つの構造異性体が存在する。

化合物 B はベンゼンの三置換体であり、化合物 A の構造異性体である。化合物 B に濃硝酸と濃硫酸の混合物を反応させると、化合物 E が得られる。化合物 E は、化合物 B のベンゼン環に結合した炭化水素基の *o*-位にある水素原子のみがすべてニトロ基に置換された、分子量 255 の化合物である。

化合物 C は、ベンゼンとプロペン为原料として、触媒を用いて反応することにより得られる。化合物 C を空気中で酸化すると、化合物 F が得られる。化合物 F を希硫酸で分解することによって、フェノールとアセトンが得られる。

フェノールとホルムアルデヒドを、酸を触媒として付加縮合させると、^(b)ベークライトと呼ばれる合成樹脂が得られる。一方で、図 1 に示すように、ヒドロキシ基の *p*-位に炭化水素基をもつ化合物 G をホルムアルデヒドと反応させると、付加縮合反応がヒドロキシ基の *o*-位でのみ進行し、フェノール単位と $-CH_2-$ 基が交互に環状につながった化合物 H, I, J が得られる。化合物 H, I, J は繰り返し単位の数 n が互いに異なる化合物であり、 n は偶数である。このような環状分子は、分子がお椀の形をしていることから、カリックスアレーンと呼ばれている（「カリックス」は「杯」の意）。

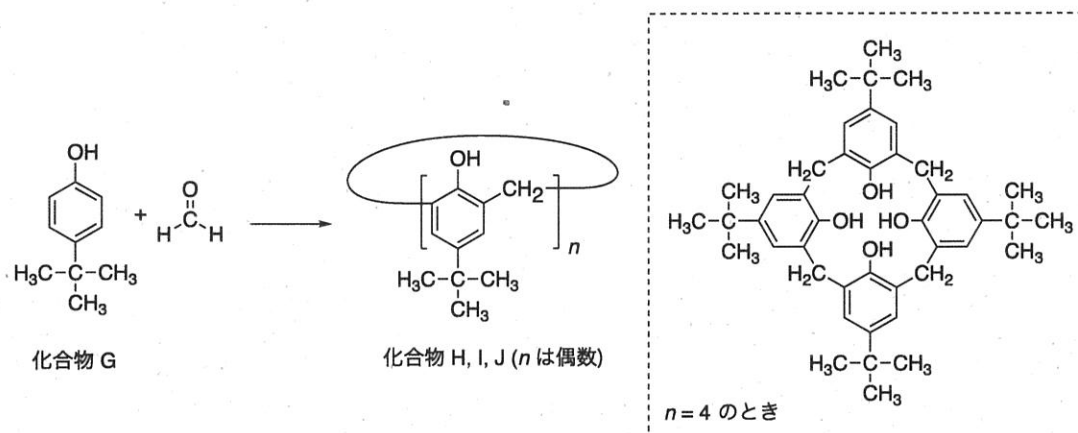


図 1

化合物 H, I, J の構造を決定するため、以下の検討を行った。化合物 H のヒドロキシ基のうち 2 つを反応させて -OCH₃ 基に変換した化合物には、全部で 3 つの構造異性体が存在した。2.6 g の化合物 I を 100 g のクロロホルムに溶解して溶液としたところ、その溶液の沸点は純粋なクロロホルムの沸点と比べて 0.072 K 高くなった。

カリックスアレーンはお椀の形をとることから、分子間力によって内部に他の分子を捕まえた結晶をつくる。この例のように、共有結合の形成などの化学反応を伴わずに 2 種類の化合物から得られる物質は、包接化合物と呼ばれる。化合物 J は化合物 B と 1:1 の物質質量比で包接化合物 K を形成した。包接化合物 K の元素分析を行ったところ、質量百分率で 82.8% の炭素が含まれていることがわかった。

問1 下線部(a)について、分子式 C_9H_{12} で表される芳香族化合物には全部で8つの構造異性体が存在する。8つの構造異性体を全て構造式で示せ。

問2 化合物Dを構造式で示せ。

問3 化合物Eを構造式で示せ。

問4 化合物Fを構造式で示せ。

問5 下線部(b)について、ペットボトルの原料として利用されるポリエチレンテレフタレートは加熱すると軟化するが、ベークライトは加熱しても硬いままである。この性質の違いを、ポリエチレンテレフタレートとベークライトの分子構造の違いの観点から説明せよ。

問6 化合物Hの繰り返し単位の数 n を記せ。また、そのように考えた理由を記せ。

問7 化合物Iの繰り返し単位の数 n を記せ。また、そのように考えた理由を記せ。なお、クロロホルムのモル沸点上昇 K_b の値は $3.6 \text{ K}\cdot\text{kg/mol}$ であり、 K_b の値は溶質の種類によらず、化合物Iは溶液中で会合体を形成しないものとする。

問8 化合物Jの繰り返し単位の数 n を記せ。また、そのように考えた理由を記せ。

問題 III

次の問 1, 問 2 に答えよ.

問 1 次の文章を読み, (1) ~ (6) に答えよ.

濃硝酸と金属銅を用いて NO_2 の気体を発生させた. 物質量 a [mol] の NO_2 を容積 V [L] の密閉容器に入れて温度を 100°C に保ち平衡状態とした. NO_2 は 0°C から 100°C の温度範囲では, $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ の平衡にある. 必要であれば $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ の平衡定数 $K = 1.5 \times 10^3 \text{ L/mol}$ (0°C), $K = 33 \text{ L/mol}$ (50°C), $K = 2.3 \text{ L/mol}$ (100°C) を使用せよ. なお, NO_2 と N_2O_4 は気体としてのみ存在し, $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ の平衡以外の反応は考えないものとする.

- (1) 下線部の化学反応を化学反応式で示せ.
- (2) (1) で生成させた NO_2 の捕集方法として, 適切な方法を理由とともに記せ.
- (3) 100°C で平衡状態のときの N_2O_4 の物質量 x [mol] を, a と V を用いて示せ. なお, 導出過程も記述すること.
- (4) 100°C での $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ の平衡状態から温度を室温に下げた. このときの両気体の濃度変化から判断して, NO_2 から N_2O_4 が生じる反応は, 発熱反応か, あるいは吸熱反応か, 理由とともに 50 字程度で説明せよ.
- (5) 平衡状態にある NO_2 と N_2O_4 の混合気体に対して, どちらの気体とも反応しないアルゴンガスを加えた. このとき, 温度を一定に保ったまま,
(I) 体積一定でアルゴンガスを加えた場合, (II) 全圧一定でアルゴンガスを加えた場合 (体積は変化できるものとする), NO_2 の物質量はアルゴンガスを加える前と比べてどうなるか. (I), (II) それぞれについて記せ.
- (6) NO_2 は温室効果をもつ気体である. 温室効果をもつのは, NO_2 のどのような性質に基づいているかを記せ.

問2 次の文章を読み，(1)，(2)に答えよ。

- (1) アボガドロ定数を測定する方法として，ステアリン酸の単分子膜形成を用いる方法がある．ステアリン酸のシクロヘキサン溶液のモル濃度を m [mol/L]，水面に滴下したシクロヘキサン溶液の体積を v [mL]，水面に形成されたステアリン酸の単分子膜の面積を S [cm²]，単分子膜を形成するステアリン酸1分子が占める面積を A [cm²] としたとき，アボガドロ定数 N_A [/mol] を， m ， v ， S ， A を用いて示せ．なお，導出過程も記述すること．
- (2) アボガドロ定数は，金属結晶からも求めることができる．銅の結晶からアボガドロ定数を計算することを考える．銅の金属結晶は面心立方格子であり，単位格子の一辺を b [cm] とする．銅のモル質量を M [g/mol]，銅の結晶の密度を d [g/cm³] としたとき，アボガドロ定数 N_A [/mol] を， b ， M ， d を用いて示せ．なお，導出過程も記述すること．