

4 イオン交換樹脂について述べた次の文を読み、下の問1～問6に答えよ。ただし、原子量はH = 1.0, C = 12.0, O = 16.0, S = 32.0とする。

スチレンに少量の α -ジビニルベンゼン^(あ)を加えて共重合させると、立体網目状構造の樹脂A(図1)が得られる。

Aの構造中のベンゼン環の-Hを酸性または塩基性の官能基で置換したものは、イオン交換樹脂として用いられる。

たとえば、Aを濃硫酸で処理すると、ア基(-SO₃⁻H⁺)をもった樹脂B(図2)が得られる。Bに塩化ナトリウム水溶液を通すと、樹脂中のイと水溶液中のウが1:1の割合で交換される。このような働きをする樹脂をエ樹脂という。

一方、Aの構造中にトリメチルアンモニウム基を含む樹脂C(図3)は、オ樹脂として働く。Cに塩化ナトリウム水溶液を通すと、樹脂中のカと水溶液中のキが1:1の割合で交換される。

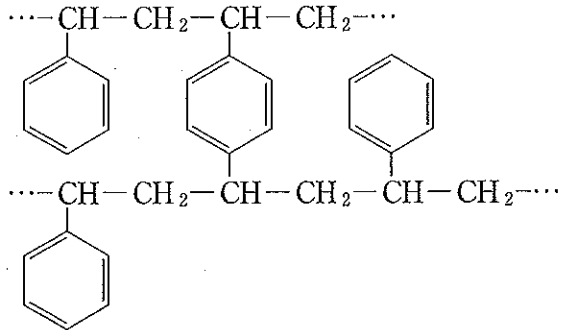


図1 樹脂Aの構造

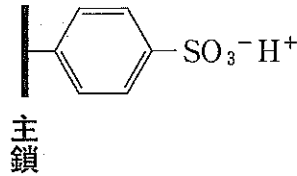


図2 樹脂Bの部分構造

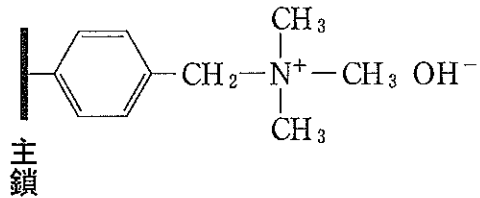


図3 樹脂Cの部分構造

実験室で合成したBを用いて、次の操作1～4を行った。

- 操作1 乾燥状態のB 10 g に少量の純水を加え、均一に混和した。
- 操作2 下部にコックが付いた円筒状ガラス管(カラム)に、操作1で調製したBをすべて注ぎ込んだ。

操作3 Bが沈降したら、その上から10 mLの0.10 mol/L塩化ナトリウム水溶液を注いでコックをゆるめた後、Bを純水で十分洗浄し、流出液をすべて集めた。

操作4 流出液をすべて100 mLメスフラスコに移し、標線まで純水を加えた。

問1 文中の空欄 にあてはまる官能基の名称を記せ。

問2 文中の空欄 ~ に最も適するイオンまたは語句を次の(11)~(20)から選び、それぞれ番号で答えよ。

- | | | |
|----------------------------------|-----------------------|-------------------------|
| (11) Cl^- | (12) HSO_3^- | (13) H^+ |
| (14) $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ | (15) OH^- | (16) SO_4^{2-} |
| (17) NH_4^+ | (18) Na^+ | (19) 陰イオン交換 |
| (20) 陽イオン交換 | | |

問3 下線部(あ)を参考にして、(a)スチレンおよび(b)*p*-ジビニルベンゼンの構造式を解答欄の例にならって記せ。

問4 下線部(あ)および(い)に関して、スチレン104.0 gと*p*-ジビニルベンゼン13.0 gを完全に共重合させ、得られたAを濃硫酸で処理すると、何gのBが得られるか。有効数字3桁で答えよ。ただし、 基は、スチレンに由来するベンゼン環のオルト位とメタ位には導入されず、パラ位のうち50.0%に導入されるものとする。

問5 操作4で得られた溶液のpHはいくらか。最も近い値を次の(1)~(8)から選び、番号で答えよ。ただし、樹脂に通した水溶液は完全にイオン交換されたものとし、溶液中の酸および塩基は完全に電離するものとする。

- | | | | |
|--------|--------|--------|--------|
| (1) 1 | (2) 2 | (3) 3 | (4) 4 |
| (5) 10 | (6) 11 | (7) 12 | (8) 13 |

問 6 イオン交換に使用したBおよびCを再生するには、それぞれ何を用いて処理すればよいか。正しいものの組み合わせを次の(1)～(6)から選び、番号で答えよ。

	Bの再生に用いるもの	Cの再生に用いるもの
(1)	純 水	希塩酸
(2)	純 水	うすい水酸化ナトリウム水溶液
(3)	希塩酸	純 水
(4)	希塩酸	うすい水酸化ナトリウム水溶液
(5)	うすい水酸化ナトリウム水溶液	純 水
(6)	うすい水酸化ナトリウム水溶液	希塩酸

第3問 次の文章を読み、下の問い（問1～5）に答えよ。

（原子量は $H = 1.00$ 、 $C = 12.0$ 、 $O = 16.0$ 、 $Na = 23.0$ 、 $S = 32.0$ 、 $Cu = 63.5$ とする）

スチレン 9.36 g と *p*-ジビニルベンゼン 1.30 g を完全に共重合させたところ、立体網目構造をもち水に不溶な合成樹脂 A（平均分子量 1.00×10^5 、以下樹脂 A とする）が得られた。この樹脂 A に濃硫酸を作用させてスルホ基を付けた樹脂 B は、水溶液中の（ア）を捕捉する（ア）交換樹脂としてはたらく。一方、樹脂 A に $-CH_2-N^+(CH_3)_3OH^-$ のような基を付けた樹脂 C は、水溶液中の（イ）を捕捉する（イ）交換樹脂としてはたらく。塩化ナトリウム水溶液を、樹脂 B を詰めた円筒（カラム）に通じると（ウ）が流出し、樹脂 C を詰めたカラムに通じると（エ）水溶液が流出する。また、樹脂 B と樹脂 C の混合物を詰めたカラムに食塩水を通じると（オ）が流出する。

問1 （ア）～（オ）に最も適当な語句を入れよ。

問2 樹脂 A を得るために用いたスチレンと *p*-ジビニルベンゼンの物質質量比を整数値で求めよ。

問3 1分子の樹脂 A には何個のスチレン単量体が含まれているか求めよ。（小数点以下を四捨五入して整数値で答えよ）

問4 下線について、114 g の樹脂 A から 150 g の樹脂 B を得た。スルホン化はベンゼン環 1 個につき 1 カ所でしか生じないと仮定した場合、樹脂 A に含まれる全ベンゼン環のうちの何%がスルホン化されたか求めよ。（小数点以下を四捨五入して整数値で答えよ）

問5 樹脂 B を詰めたカラムに濃度未知の硫酸銅(II)水溶液 10.0 mL を通じたのち、よく水洗いして流出液を全て回収した。この流出液を 0.100 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ 40.0 mL を要した。この硫酸銅(II)水溶液のモル濃度を求めよ。

化 学

必要があれば、以下の数値を用いよ。

原子量 H : 1.00 C : 12.0 N : 14.0 O : 16.0 Na : 23.0 K : 39.0 Cl : 35.4

Cr : 52.0 Ag : 108

対数値 $\log_{10} 2 = 0.30$ $\log_{10} 3 = 0.48$

平方根 $\sqrt{2} = 1.41$ $\sqrt{10} = 3.16$

[III] 文章を読んで問いに答えよ。

図に示すような元素分析装置を用いて、試料として炭素、水素、酸素からなる化合物 **X** の元素分析を行った。適当な物質 **B**, **C**, **D** を元素分析装置に設置し、装置に気体 **A** を流しながら、90.0 mg の化合物 **X** を燃焼管で燃焼させたところ、**C** の質量が 54.0 mg 増加し、**D** の質量が 132 mg 増加した。

なお、化合物 **X** は不斉炭素原子をもち、炭酸水素ナトリウム水溶液に溶解する性質を示した。また、化合物 **X** の分子量は 100 以下であった。

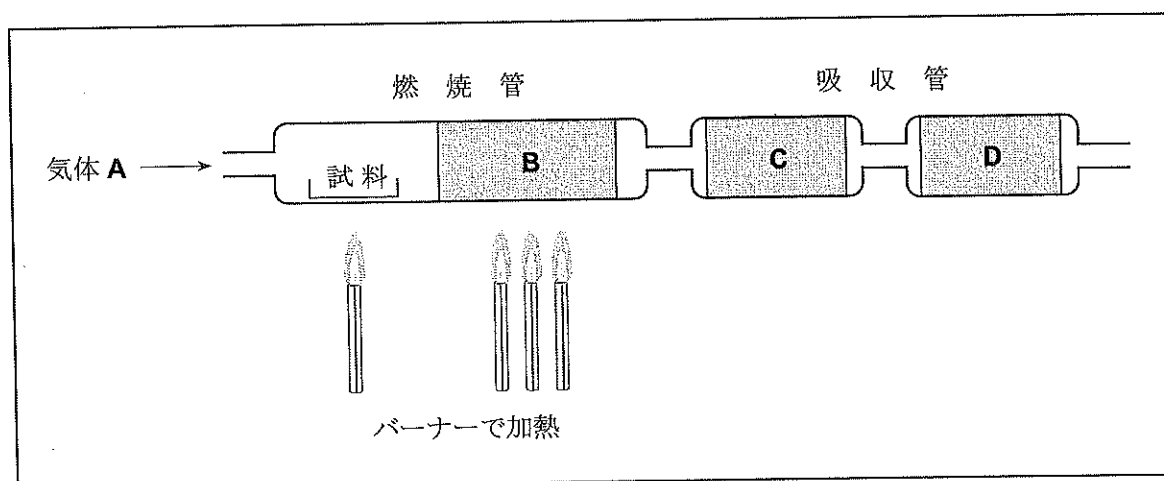


図 元素分析装置

問 1 **A, B, C, D** に最も適した物質を(あ)～(さ)の中から選び記号で答えよ。

- (あ) 乾燥したヘリウム
- (い) 乾燥した窒素
- (う) 乾燥した酸素
- (え) 塩化カルシウム
- (お) 水酸化ナトリウム
- (か) 炭酸ナトリウム
- (き) ソーダ石灰
- (く) 酸化カルシウム
- (け) 酸化亜鉛
- (こ) 酸化鉄(II)
- (さ) 酸化銅(II)

問 2 **B** を用いる目的は何か。15 文字以内で答えよ。

問 3 化合物 **X** の組成式を書け。

問 4 化合物 **X** の構造式および名称を答えよ。

問 5 化合物 **X** を重合すると、生体内あるいは自然環境の中で微生物により安全な物質に分解される高分子化合物が得られる。このような性質をもつ高分子化合物を何というか。

問 6 化合物 **X** を重合した高分子化合物は、微生物によって最終的に 2 つの物質に分解される。この 2 つの物質をそれぞれ化学式で書け。

[IV] 文章を読んで問いに答えよ。

ポリビニルアルコールは一般的に、 を付加重合させた後、水酸化ナトリウム水溶液でけん化して合成する。ポリビニルアルコールは非常に高い親水性を有している。そのため液状のりやトイレタンクに入れる芳香洗剤の外装フィルムなどにも使われている。ポリビニルアルコールを水に溶けにくい合成繊維とするために、 で 化するとビニロンとなる。

ポリビニルアルコールを架橋したものは吸水性高分子としても期待されたが、その性能は不十分であった。その後、ポリアクリル酸ナトリウムを架橋したものが、紙おむつや土壌保水剤として実用化された。この高分子の吸水力は非常に高く、自重の数百倍の水を吸収して膨らむ。この高分子は乾燥した粉末状態では長い分子鎖がからみあっているが、吸水により高分子中の -COONa が電離すると どうしが電氣的に反発して網目が拡大し、すき間の多い構造となる。また、網目構造の内側は外側より 濃度が高くなり、 圧が大きくなるため、水が内側に する。

問1 ~ に適切な語句を入れよ。ただし、 には部分構造式を入れよ。

問2 ポリビニルアルコールを合成する際に、なぜビニルアルコールを原料とせずに を用いるのか説明せよ。

問3 110 g のポリビニルアルコールから 115 g のビニロンが得られた。ポリビニルアルコールのヒドロキシ基の何 % が反応したか、小数第 1 位まで求めよ。

問4 ポリアクリル酸ナトリウム架橋体による尿の吸収量は、純水の場合の吸収量よりも少ない。その理由を説明せよ。

問5 ポリアクリル酸ナトリウム架橋体を用いた紙おむつは、嘔吐物を吸収させるには不向きである。これは嘔吐物には固形物が含まれるからとは別の理由による。その理由を説明せよ。

4 機能性高分子化合物に関する次の文を読み、下の問1～問6に答えよ。

今日、我々は日常生活をより豊かにするために、いろいろな機能性高分子化合物(樹脂)を開発してきた。ここでは、次の4つの機能性樹脂について考えてみる。

高吸水性樹脂は、水の吸収力が非常に強く、樹脂の立体網目状構造内に多量の水を保持することができる。^(あ)この樹脂は化合物Aに、少量の適切な物質を加えて重合させて得ることができる。この樹脂は大量の水を吸収・保持できるので、紙おむつや土壌保水剤などに用いられている。

導電性樹脂は、金属に近い電気伝導性を示す。適量の触媒を用いて、化合物Bを付加重合させると、膜状の高分子化合物を得ることができる。これに微量の **ア** を添加すると、銅に近い電気伝導性をもつ樹脂が得られることを発見したのは、 **イ** らである。このような樹脂は携帯電話や電子機器の部品などに用いられている。

生分解性樹脂は、土中の微生物などにより、比較的容易に分解される。乳酸を縮合重合してできる高分子化合物Cはこのような性質をもっている。また、Cからつくられる手術糸は、体内で一定期間が経過すると分解・吸収されるので、抜糸する必要がない。

イオン交換樹脂は、溶液中のイオンを別のイオンと交換するはたらきがある。スチロール樹脂の原料でもある化合物Dに p-ジビニルベンゼンを少量加え、^(う) **ウ** 重合させてできた樹脂にスルホ基などの酸性基を導入したものを、 **エ** イオン交換樹脂という。イオン交換樹脂を用いて、海水から真水を得ることも可能である。

問 1 文中の化合物 A, B の名称および空欄 **ア** ~ **エ** に最も適するものを, 次の(11)~(27)から選び, 番号で答えよ。

- | | | |
|-----------------|------------|------------|
| (11) アクリル酸ナトリウム | (12) イソプレン | (13) 塩化ビニル |
| (14) アセチレン | (15) エチレン | (16) プロピレン |
| (17) 水素 | (18) キセノン | (19) ヨウ素 |
| (20) 野依良治 | (21) 鈴木章 | (22) 白川英樹 |
| (23) 開環 | (24) 共 | (25) 縮合 |
| (26) 陽 | (27) 陰 | |

問 2 下線部(あ)の理由として, 次の記述(a)~(d)のうち最も適する組み合わせはどれか。下の(1)~(4)から選び, 番号で答えよ。

- (a) 立体網目状構造内の官能基が, 水分子と水和するから。
- (b) 立体網目状構造内の官能基が, 水分子と反発するから。
- (c) 立体網目状構造の内側は, 外側よりイオン濃度が低くなるから。
- (d) 立体網目状構造の内側は, 外側よりイオン濃度が高くなるから。

- (1) aとc (2) aとd (3) bとc (4) bとd

問 3 下線部(い)と同様の重合で得られる高分子化合物はどれか。最も適するものを次の(1)~(5)から選び, 番号で答えよ。

- | | |
|-------------------|-----------------|
| (1) テフロン | (2) ビニロン |
| (3) ポリ酢酸ビニル | (4) ポリメタクリル酸メチル |
| (5) ポリエチレンテレフタレート | |

問 4 下線部(う)の操作において、*p*-ジビニルベンゼンを少量加える理由として最も適するものを次の記述(1)~(4)から選び、番号で答えよ。

- (1) 均一触媒として、架橋反応を促進するため。
- (2) 不均一触媒として、架橋反応を抑制するため。
- (3) 樹脂の網目状構造の形成を促進するため。
- (4) 樹脂の鎖状構造の形成を促進するため。

問 5 高分子化合物Cおよび化合物Dの構造式を、解答欄の例にならって記せ。ただし、立体異性体の構造は考慮しなくてよい。

問 6 下線部(え)のイオン交換樹脂を用いて、次の操作1~操作3を行った。操作3でイオン交換樹脂を通して得られた流出液(50.0 mL)のpHはいくらか。少数第1位まで求めよ。ただし、原子量は $Mg = 24.3$, $Cl = 35.5$ とし、 $\log_{10} 2 = 0.3$ とする。

操作1 下線部(え)の樹脂の十分な量を円筒のガラス管に詰めた。

操作2 無水の塩化マグネシウム 95.3 mg を純水に溶かして、10.0 mL の水溶液を調製した。

操作3 操作1で得られたガラス管に、操作2で調製した水溶液をすべて通した後、さらに樹脂を純水で十分に水洗いした。こうして得られた流出液をすべて集めたところ、50.0 mLであった。