

化 学

答えは、すべて解答用紙に記入せよ。複数の解答が必要な場合には解答の順序は問わない。数値を解答する場合の有効数字のけた数は、特に指示がなければ、問題文にある条件をよく読んで適切なけた数で解答すること。構造式は、問題に現れる構造式にならって記せ。必要ならば、次の数値を用いよ。原子量：H：1.0，C：12，O：16，Cu：64，Zn：65。アボガドロ定数： $6.0 \times 10^{23}/\text{mol}$ 。

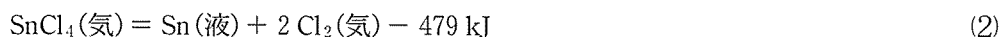
1. 次の文を読み、下記の問い(問1～問3)に答えよ。

近年、LEDやLCD等の光電子デバイスの開発利用が目覚ましいが、光電子デバイスでは発光部から光を取り出すために電極を透明にしなければならない。現在、透明電極として酸化インジウムスズ(ITO)という、第 周期 属の 価の金属であるインジウム($_{49}\text{In}$)と第 周期金属のスズ(Sn)の、一種の混合酸化物材料が用いられている。インジウムは発見当初、イオンを含む溶液を高温で加熱したところ、 反応が藍色(インジゴブルー)を呈色したことでその名がある。この可視光を透過する材料は、イオン結晶である酸化インジウム結晶に、やはりイオン結晶である酸化スズ(IV)を10%程度混合して加熱成型することで得られる。酸化インジウムと酸化スズの反応の際に、いくつかの酸素分子が結晶から気化する。このとき、反応によって生じた電子はインジウムとスズの電気陰性度の関係からわかるように イオンに吸収され、いくつかのイオンは として存在する。この吸収された電子は、 に強く引き付けられているわけではなく、金属結晶中の 電子のように動きまわることができるので導電性が生じる。

純粋な酸化スズ(IV)は、気体の塩化スズ(IV)と水蒸気を反応させて、(1)式のような熱化学方程式に基づいて合成することができる。



また、塩化スズ(IV)(気)は、高温で熱分解し、スズ(液)と塩素(気)に分解する。その熱化学方程式は(2)式のとおりである。



インジウムは希少金属元素であり、今後、利用が進むと価格が上昇する可能性が言われており、新しい透明導電性材料の開発が行われている。

①

問 1 それぞれ、空欄 ~ に適する数字、空欄 に適するイオン式、空欄 ~ に適する語句を答えよ。

問 2 スズの融解には、7 kJ/mol の熱が必要である。また、水(気)および塩化水素(気)の生成熱は、それぞれ 242 kJ/mol, 92 kJ/mol である。固体のスズの燃焼熱(固→固)を答えよ。

問 3 下線部①の新規材料について、上記の原理に従って、その混合酸化物が透明導電性をもつ可能性がある X^{m+}/Y^{n+} イオン ($n > m$, $n + m$ が奇数) の二種類の金属イオンの適当な組み合わせを考えイオン式で答えよ。ただし、実際に透明導電性が発現するかどうかは問わない。

2. 次の文を読み、下記の問い(問1～問8)に答えよ。

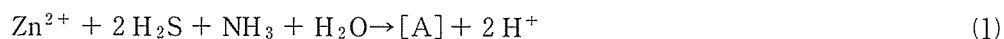
亜鉛(Zn)は、生体中の微量元素元素としては鉄に次いで多く存在する、生命には必須の元素である。その酸化物である酸化亜鉛(Ⅱ)は、硫化亜鉛(Ⅱ)を酸素とともに燃焼させ硫黄を除くことで得られる。しかし、この過程で生成する副生成物は有毒性の気体で、そのまま放出すると公害の原因になるので、水酸化ナトリウム水溶液のような塩基性水溶液に吸収させて除かなければならない。

亜鉛の精製は酸化亜鉛(Ⅱ)を希硫酸に溶解しこの水溶液を、電圧を制御して電気分解する。陰極で亜鉛が析出し、陽極で **ア** が発生する。亜鉛は水素よりイオン化傾向が大きいのに亜鉛が電気分解で析出するのは、電極上での水素の生成が、大きな **イ** エネルギーを必要とし反応速度が遅いからである。十分高い電圧をかけたり、アルケンの水素付加反応でも **ウ** として用いられる白金を電極に用いて電気分解を行うと陰極で水素が生成する。他方、やはり亜鉛よりイオン化傾向が低い銅では状況が異なり、銅イオンを含む水溶液に過剰量の亜鉛粉末を加えてかくはんした後、沈殿をろ過・乾燥すると一種の合金である銅を含む亜鉛粉末をつくることができる。この粉末は非常に還元活性が高く有機化学でよく用いられる。

酸化亜鉛(Ⅱ)の結晶構造はウルツ鉱型といい、図1の単位格子($a = b = 0.33 \times 10^{-9} \text{ m}$, $c = 0.52 \times 10^{-9} \text{ m}$, $\alpha = 60^\circ$)に示すように、酸素が六方細密構造をしており、亜鉛は酸素から c 軸方向に $\frac{3}{8} \times c$ だけ移動してやはり六方細密構造を形成している。

塩化亜鉛(Ⅱ)の水溶液は、塩の **エ** により難溶性の水酸化亜鉛(Ⅱ)を生成するので水溶液は弱酸性を示す。しかし、実際にはその水溶液の酸性度は予想される値より低いpHを示す。このように予想から外れるのは結合形成に伴うものである。このようなことは気体でもよく観察され、すべての実在気体は低温では理想気体ではなくなる。しかし、分子間力の違いから常温常圧(25℃, 101 kPa)で気体の物質にも二種類存在し、比較的沸点の低い分子と比較的沸点の高い分子がある。

生体中の亜鉛は、アルコールデヒドロゲナーゼのような酵素中に4配位の錯イオンのような構造で存在する。この酵素ではアミノ酸が配位子となり二つのシステインと一つのコヒスチジンが亜鉛に配位していて、さらに基質であるアルコールのヒドロキシ基が配位することで反応が進行する。システイン配位子は H_2S 、コヒスチジン配位子は NH_3 、アルコールは H_2O を、それぞれ代わりとして使って書くと、錯イオン型分子[A]の生成は、



と書ける。ただし、生成物[A]は分子全体の合計として、電荷をもたない。また、3種類の配位子の酸としての電離定数は、それぞれ、 $\text{H}_2\text{S} : 8.9 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ 、 $\text{NH}_3 : 1.6 \times 10^{-30} \text{ mol/L}$ 、 $\text{H}_2\text{O} : 2.0 \times 10^{-16} \text{ mol/L}$ である。

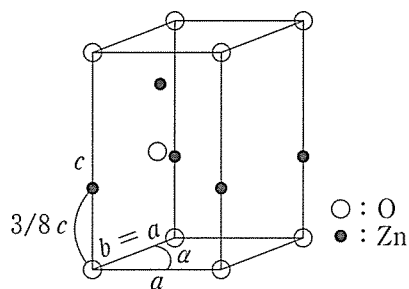
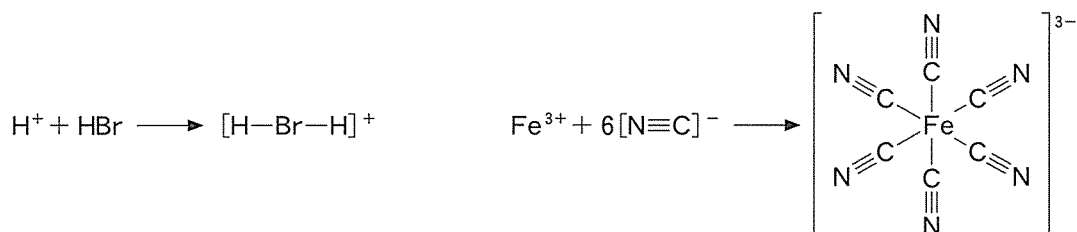


図1 ZnOの単位格子

- 問1 空欄 ア ~ エ に適する物質名あるいは語句を記せ。
- 問2 (i) 下線部①の化学反応式を記せ。
(ii) 下線部②の過程で水酸化ナトリウム水溶液を使う反応の化学反応式を記せ。
- 問3 銅を質量%で10%含む亜鉛-銅粉末を作りたい。アンモニア水で可溶化した0.50 mol/Lの塩化銅(I)水溶液100 mLに何gの亜鉛粉末を加えればよいか。
- 問4 $\sqrt{3} = 1.7$ として固体の酸化亜鉛(II)の密度(g/cm^3)を求めよ。
- 問5 下線部③について、塩化亜鉛(II)0.1 molを水に溶解して1 Lの水溶液としたときのpHはいくらになると予想されるか。水酸化亜鉛(II)の溶解度積 K_{sp} は $1 \times 10^{-17} (\text{mol}/\text{L})^3$ であるとす。
- 問6 下線部④の原因は、水溶性ではあるが水素イオン濃度を上昇させる陽イオンが生成するためである。生成する陽イオンをイオン式で記せ。
- 問7 (i) 下線部⑤のそれぞれの例をひとつずつ物質名で答えよ。
(ii) また、これら二種類の実在気体の性質の違いは、何が異なるために生じるのか15字以内で答えよ。
- 問8 (i) 配位結合は下記の例のように共有結合である。式(1)の生成物[A]の構造式を下記の例にならって記せ。
(ii) 分子[A]中の亜鉛原子の酸化数を答えよ。

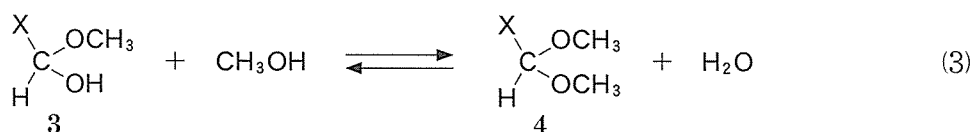
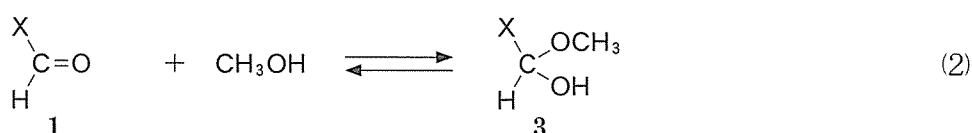
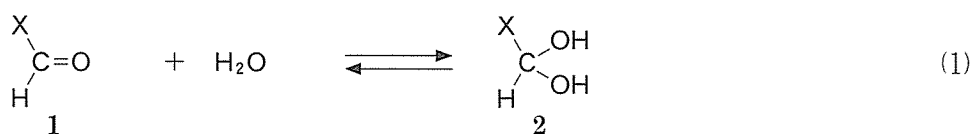
配位結合をもつイオン・分子の構造式の例：



3. 次の文ⅠとⅡを読み、下記の問い(問1～問6)に答えよ。

Ⅰ. 化合物Aは、自然界に広く存在し、動植物の代謝過程で産生される。また、工業的にも、大規模に生産されており、多くの有機工業製品の原料として広い用途がある。実験室で化合物Aを使用する場合には、工業的に生産されたものを小分けした純度の高い市販品を利用することができる。化合物Aは、反応性の高いアルデヒド基を有すると同時に、沸点が20.8℃と室温付近であるため、通常は冷暗所に保管しなければならない。長期保管したあとに、^①試薬ビン内の成分を分析してみると、化合物Aのほかに、少量の化合物Bと化合物Cが不純物として生成していることがわかった。化合物Bは室温で安定な液体であるが、化合物C(分子式：C₈H₁₆O₄)は不安定であり、化合物C(1分子)は徐々に化合物A(1分子)と化合物B(1分子)のみに分解する。化合物Aは、蒸留によって化合物Bおよび化合物Cから分離精製することができる。

^②化合物Bおよび化合物Cは、化合物Aのいくつかの分子が互いに反応して生成したものであり、ともに環状の構造を有する。これらの環状化合物が生成する反応は、平衡式(1)～(3)と関連しており、多段階で進行する。平衡式(1)：アルデヒド1のカルボニル基の炭素—酸素二重結合への水の付加反応が進行して化合物2が生成する。平衡式(2)：カルボニル基に1分子のアルコールが付加すると化合物3が生成する。平衡式(3)：アルコールが化合物3と置換反応を起こすことにより化合物4を生成する。ここで、化合物2には二つのヒドロキシ基が存在することから、化合物2は平衡式(2)あるいは平衡式(3)と同様の反応も起こすことができる。すなわち、少量の水が存在すれば、複数個のアルデヒド分子が互いに付加および置換反応を起こし、環状化合物を生成することができる。^③



Xは任意のアルキル基

化合物Bおよび化合物Cを分析したところ、分子構造として以下の二つの特徴があることがわかった。

- (i) 化合物Bおよび化合物Cには、構造的に区別できないメチル基が、それぞれ、複数個存在する。
- (ii) 化合物Bおよび化合物Cに存在する複数個の酸素原子は、いずれも構造的に区別ができない。

II. 化合物 A に水酸化ナトリウム水溶液を作用させると 2 分子の化合物 A が反応して化合物 D (分子式: $C_4H_8O_2$) が生成する。化合物 D は、蒸留あるいは、希酸中で沸騰させると水が脱離し、炭素—炭素二重結合を有する化合物 E に変換される。化合物 D と化合物 E はフェーリング液と反応させると、いずれも赤褐色の沈殿が生じる。化合物 D は不斉炭素原子を持つが、化合物 E は不斉炭素原子を持たない。化合物 D はヨードホルム反応を示すが、化合物 E はヨードホルム反応を示さない。化合物 E には幾何異性体が存在するが、そのうち安定なトランス異性体が生成する。

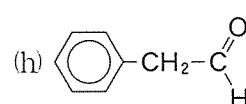
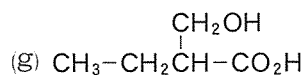
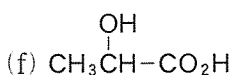
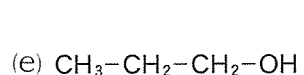
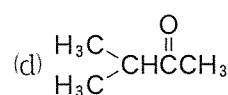
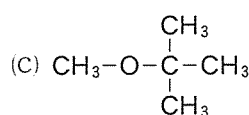
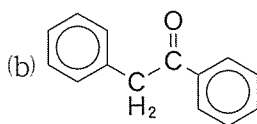
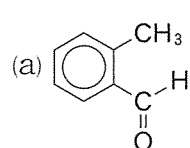
問 1 化合物 A の物質名を答えよ。

問 2 下線部①に関して、化合物 A の沸点 (20.8°C) は、ほぼ同じ分子量のエタノールの沸点 (78°C) と大きく異なるが、その理由を 35 字以内で述べよ。

問 3 下線部③に関して、少量の水の存在下、化合物 A のいくつかの分子が、互いに付加および置換反応を繰り返し起こして環状化合物となったものが化合物 B と C である。化合物 B と C の構造式を示せ。ただし、立体異性体を区別して考える必要はない。

問 4 化合物 D, E の構造式を示せ。ただし、化合物 D の立体異性体を区別する必要はない。

問 5 以下の分子の中で、ヨードホルム反応を示すものをすべて選び記号を答えよ。



問 6 下線部②に関して，化合物 A の蒸留を下図 1 のような実験装置を用いて行うことを考えた場合，エタノール等の蒸留と比べて別段の配慮が必要である。必要な配慮 2 点について，60 字以内で述べよ。

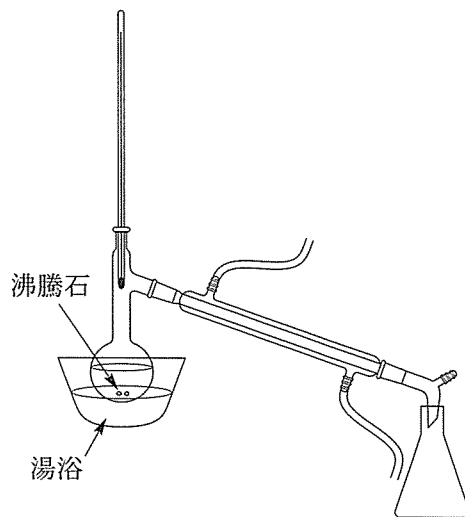


図 1

4. 次の問い(問1～問2)に答えよ。なお、ベンゼン環の構造式は下に示すように表記せよ。



ベンゼンの構造式

- 問 1 化合物 A は C, H, O より成るベンゼン環を含む化合物で、その 30.5 mg を完全燃焼させると二酸化炭素 88.0 mg, 水 22.5 mg を生じた。化合物 A の分子量は 200 以下である。化合物 A は水に溶けにくい、水酸化ナトリウム水溶液にはよく溶ける。また、化合物 A の薄い水溶液に塩化鉄(III)水溶液を加えると青紫色の呈色反応を示す。また、化合物 A のベンゼン環の水素原子を一つ塩素原子で置換した化合物には、2 種類の異性体が存在する。化合物 A の構造式として考えられるものをすべて示せ。
- 問 2 化合物 B はベンゼン環を含む組成式 C_6H_8O の分子量 250 以下の化合物で、光学異性体(鏡像異性体)を有する。化合物 B を水酸化ナトリウム水溶液と反応させた後に酸性にすると、ベンゼン環を含む化合物 C と、ベンゼン環を含まない化合物 D が得られる。化合物 C には光学異性体はない。化合物 C のベンゼン環の水素原子を一つ塩素原子で置換した化合物には、3 種類の異性体が存在する。また、化合物 C は水には少し溶けるにすぎないが、炭酸水素ナトリウム水溶液には気体を発生してよく溶解する。ベンゼン環を含まない化合物 D の構造式として考えられるものをすべて示せ。なお、不斉炭素原子は C* で示せ。

訂 正 (理科)

物理

1. 1 ページ 11 行目

(誤) 古典力学

(正) ニュートンの運動の法則 (古典力学)

化学

1. 9 ページ 4 行目

(誤) b属

(正) b族

2. 11 ページ 16 行目と 17 行目

(誤) 細密

(正) 最密

生物

2. 21 ページ 7 行目

(誤) 自然免疫で処理しきれなかった…

(正) 自然免疫で処理しきれなかった…