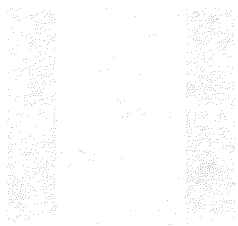


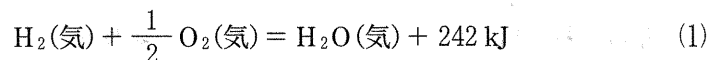
# 化 学

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。必要ならば、次の数値を用いよ。原子量：Al：27，Br：80.0。ファラデー定数： $9.7 \times 10^4 \text{ C}$ 。気体定数： $R = 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L/mol} \cdot \text{K}$ 。



1. 次の文を読み、下記の問い(問1～問5)に答えよ。

水は、水素の酸化物であり、水素の燃焼反応の熱化学方程式は、式(1)のとおりである。



地球環境保護の観点からこのエネルギーを使って発電する燃料電池(図1)を自動車に搭載した燃料電池自動車の開発が盛んである。現在の燃料電池の電解質には主にリン酸等の酸性物質が使われている。

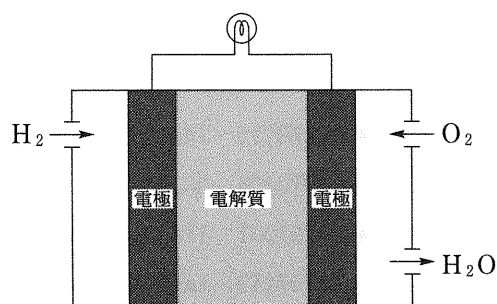
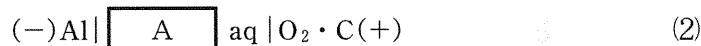


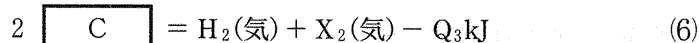
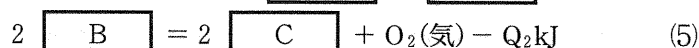
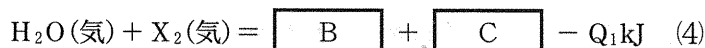
図1 燃料電池の構造

自動車に搭載するためには電池をできるだけ軽くした方が効率がよいので、軽量のイオン交換樹脂が、水を含むと電離する固体電解質として用いられる。このとき、電解質内では、原理的には陽イオン交換樹脂を用いれば  イオンが移動し、陰イオン交換樹脂を用いれば  イオンが移動する。水素ガスのための重い圧力容器や負極電極を除いてさらに軽量化するために、負極活物質として、水素のかわりにアルミニウムのような軽量の金属をそのまま電極材料に用いることもできる。水酸化アルミニウム( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) (固)の生成熱は  $1.28 \times 10^3 \text{ kJ}$  と非常に大きい。アルミニウムが「電気の缶詰」といわれるように、理論的には負極活物質 1.00 kg あたり  C の電気を取り出すことができる。この値は最もモル質量が小さい金属である  の値に匹敵する。この空気(酸素)アルミニウム電池は例えば式(2)のように構成される。



燃料電池に水素の利用を考えると、二酸化炭素を発生させないでどのように水素を製造するかという問題がある。太陽光発電による水の電気分解が最も環境に配慮した方法であるといわれるが、太陽熱の直接的な利用でも水の分解を行うことができると期待されている。すなわち、巨大な集光器を使って太陽光を集め、その太陽熱で水蒸気を数千度に加熱すると、ルシャトリエの原理から、高温低圧の反応条件では、式(3)の平衡が移動して右式の方に傾くことを利用するというもの

である。例えば 4000 °C では 64 % の水が分解し、2000 °C でも 2 % の水が分解するという。しかし、<sup>②</sup>実際にはこのような高温は実現できないので、より低温で反応を起こすために、反応熱がより小さいいくつかの吸熱・発熱反応を組み合わせることが考えられている。たとえば、水蒸気と単体ハロゲン X<sub>2</sub> (X = Cl, Br, I) の反応からは、<sup>③</sup>理論的には熱化学方程式(4)~(6)の反応で水素の製造が可能である。



しかし、式(5)の反応は複雑であり実際には選択的に起こらないので、実用化のために、ヨウ素と二酸化硫黄を組み合わせた逐次的なプロセスが提案されている。<sup>④</sup>

問 1 空欄  $\boxed{\text{ア}}$  ~  $\boxed{\text{エ}}$  に適する物質名あるいは数値を答えよ。

問 2 式(2)の空欄  $\boxed{\text{A}}$  には水溶液中で電離し良好に電流を通す物質が用いられる。しかし、負極で水素を発生させないようにしなければならない。空欄  $\boxed{\text{A}}$  に適する物質の化学式を一つ考えよ。

問 3 式(3)の平衡反応で、下線部①のルシャトリエの原理から反応温度を高温から低温に下げると、下線部②のように平衡が移動し生成した水素と酸素が消費されて減少してしまうはずである。しかし、高温で反応させた後、急激に冷却して温度を下げると、水素も酸素もほとんど消費されることなくそれらの混合気体が得られる。温度を下げても水素と酸素がほとんど消費されない理由を 50 文字以内で述べよ。

問 4 下線部③の反応で X = Cl とするとき次の(i)(ii)に答えよ。

(i) 化合物 B および化合物 C の物質名を答えよ。

(ii) 化合物 B および化合物 C の生成熱はそれぞれ 79 kJ, 92 kJ である。熱量 Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub>, Q<sub>3</sub> のうち吸熱量が最大のものに○をつけその値(kJ)を答えよ。

問 5 下線部④のプロセスで重要な反応のひとつに、式(4)の化合物 B (X : ヨウ素) の二酸化硫黄による還元反応がある。この反応の反応物には水蒸気も含まれるがその化学反応式を記せ。

2. 次の文を読み、下記の問い(問1～問7)に答えよ。数値の解答は指示がなければ有効数字2けたとせよ。

水道の浄水器に用いられている「逆浸透膜」と呼ばれる膜材料は、水やアンモニアのような非イオン性の小分子を透過させ、イオン性の粒子を透過させない半透膜としての性質をもつ。図1のようなU字管の中央に逆浸透膜を張り、U字管のAB両室に水を加えた後、どちらかの液室に水溶性の溶質を加えて時間をおくと、透過できるものは熱運動によりAB両室に ア するのでAB両室の濃度は等しくなるが、透過できないものは加えられた液室内に留まる。このとき、透過できない粒子を多く含む液室は他方から浸透圧を受ける。透過できない粒子の濃度を  $c$  (mol/L)、温度を  $T$  (K)、気体定数を  $R$  とすると、浸透圧  $\Pi$  (Pa) は、ファンツホッフによれば、

$$\Pi = cRT \quad (1)$$

である。

図1のようなU字管の中央に逆浸透膜を張り、U字管のAB両室に水1.00 Lずつを温度27℃で加えた後、以下の連続する操作(1)～(4)を行った。

- (1) U字管のA室に、硫酸銅(Ⅱ)2.00 mmol ( $1 \text{ mmol} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol}$ )を溶解させるとA室の液面とB室の液面に高低差ができるのでA室の液面に圧力  $P_1$  (kPa) を加えるとAB両室の液面は一致した。<sup>①</sup>
- (2) 次に、上のA室の淡青色水溶液に水酸化ナトリウム  $x$  (mmol) を溶解させると、A室内に沈殿(2.00 mmol)が生成した。AB両室の液面の高低差は操作(1)のときより大きくなり、A室に圧力  $P_1$  の2倍の圧力 ( $2 \times P_1$  (kPa)) を加えると液面が一致した。<sup>②</sup>
- (3) 今度は、A室の水溶液や沈殿はそのままに、B室にアンモニア155 mmolを加えると、A室の沈殿は溶解して、錯イオンである イ イオンが生成し、AB両室の液面の高低差は操作(2)のときよりさらに大きくなり、A室に圧力  $P_2$  (kPa) を加えると液面が一致した。<sup>③</sup>
- (4) 最後に、B室の水溶液に0.100 mol/L 塩酸  $y$  (mL) を加えるとAB両室の液面は圧力を加えなくても一致した。<sup>④</sup>

アンモニアの電離定数  $K_b$  は(2)式で表され、 $K_b = 10^{-5} \text{ mol/L}$  とすると、操作(4)で塩酸を加える前のB室でのアンモニアの電離度は  $1.0 \times 10^{-2}$  である。一方、A室はこのときすでに塩基性であり、アンモニアはA室ではほとんど電離しないとする。

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 10^{-5} \text{ mol/L} \quad (2)$$

近似的に、溶質を加えても水溶液の体積は変化せず、沈殿が生成してもその体積は  $0.0 \text{ cm}^3$  であると考えよ。アンモニアの錯イオン形成の平衡定数は  $10^{12} (\text{mol/L})^{-4}$  で非常に大きい。

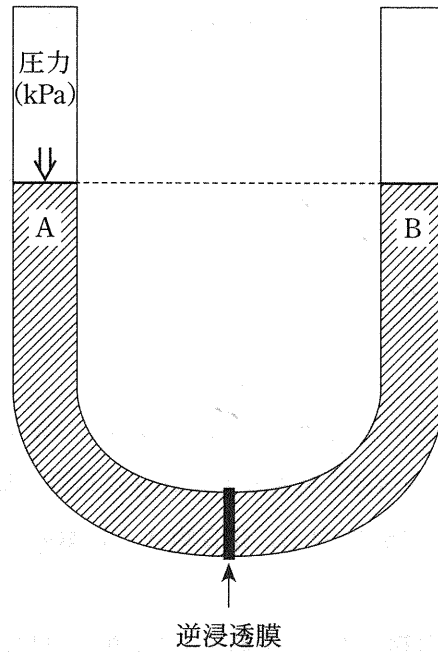
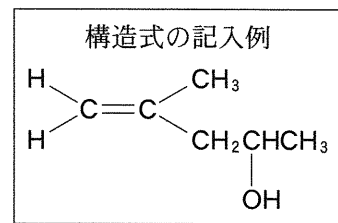


図 1

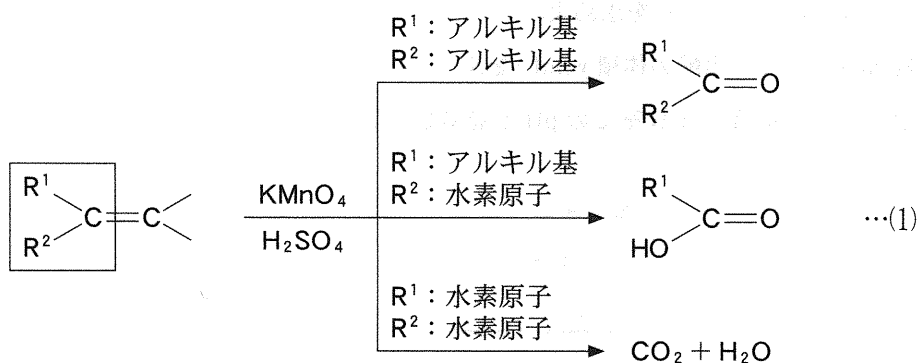
- 問 1 空欄  に適する語句を答えよ。
- 問 2 下線部①の圧力  $P_1$  (kPa) を求めよ。
- 問 3 下線部②で溶解させた水酸化ナトリウムの物質量  $x$  (mmol) を答えよ。
- 問 4 空欄  に入るイオン式を答えよ。
- 問 5 下線部④の圧力  $P_2$  (kPa) を求めよ。
- 問 6 下線部⑤で加えた塩酸の体積  $y$  (mL) を求めよ。
- 問 7 式(2)をもとに最終的な B 室での pH を整数値で答えよ。

3. 次の文を読み、下記の問い(問1～問4)に答えよ。構造式は記入例にならって記せ。



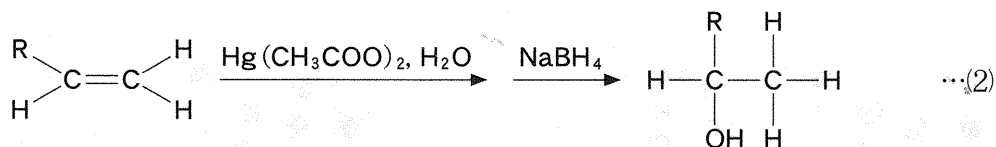
不飽和結合として二重結合を含む化合物 A～D について、分子内の二重結合の数を調べた。化合物 A 0.0200 モルを含む無色の溶液に臭素分子 3.20 g に相当する臭素溶液を加えたところで、溶液が赤褐色になった。他の化合物 B～D も、化合物 A と同数の二重結合が分子内にあることがわかった。

分子内に二重結合をもつ化合物にオゾンや過マンガン酸カリウムなどの酸化剤を作用させて、生成した開裂生成物から二重結合をもつ化合物の構造を決定できる。ここでは一般式を用いて、式(1)に硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液を用いる方法により二重結合が開裂したとき生じる生成物を、四角で囲った左の部分についてだけ示した。なお、右の部分も同じように反応する。式(1)において、 $R^1$  と  $R^2$  がアルキル基の場合はケトンを、 $R^1$  がアルキル基で  $R^2$  が水素原子の場合はカルボン酸を、 $R^1$  と  $R^2$  が水素原子の場合は二酸化炭素と水を、生成する。



いま、化合物 A～D の構造を調べるために、これらの化合物を硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液中で反応させたところ以下のようなことがわかった。化合物 A を酸化すると、分子式  $C_3H_6O_2$  のカルボン酸と分子式  $C_3H_6O$  のケトンが得られた。化合物 B の酸化では二酸化炭素と水が得られた。化合物 C を酸化すると、分子式  $C_4H_8O$  のケトン、二酸化炭素および水が生成した。化合物 D を酸化すると化合物 E だけが得られた。化合物 E を十酸化四リン  $P_4O_{10}$  と加熱して得られる生成物は、有機化合物にアセチル基を導入する試薬として用いられる。

次に、化合物 A~D を水の存在下で酢酸水銀(Ⅱ)  $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  と反応させて生じる有機水銀化合物を単離することなく、続いて水素化ホウ素ナトリウム  $\text{NaBH}_4$  で還元すると、二重結合を形成する炭素原子に水素原子とヒドロキシ基が結合してアルコールが得られた。この反応の例を、一般式を用いて式(2)に示した。この反応では、二重結合を形成する炭素原子のうち、水素原子の多い方の炭素原子に水素原子が結合し、もう一方の水素原子の少ない方の炭素原子にヒドロキシ基が結合したアルコールが生成物として得られる。



R : アルキル基

- 問 1 化合物 A の構造式を示せ。
- 問 2 化合物 B を触媒 ( $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ) の存在下で酸化すると得られる化合物の名称を記せ。
- 問 3 化合物 A~D の中で、立体異性体が可能な化合物について、その立体異性体の構造式をすべて示せ。
- 問 4 化合物 A~D に対して、下線部①の反応をおこなった。このとき得られるアルコールについて、以下の設問(i)~(iii)に答えよ。
- (i) 化合物 A~D より得られるアルコールの中で、ヨードホルム反応を示し、立体異性体が可能でないアルコールの構造式を示せ。
- (ii) 化合物 C から得られるアルコールと同じアルコールを、下線部①の反応だけをおこなって生成する化合物の構造式を示せ。
- (iii) 化合物 D より得られるアルコールには、この得られたアルコールも含めていくつの構造異性体があるか。その数を記せ。

4. 次の文を読んで下記の問い(問1～問7)に答えよ。

環状の単糖であるグルコースは、開環したアルデヒド構造を介して二種類の異性体が混合物として存在し、分子模型図・構造式の図1Aと1Bに示したものを $\alpha$ -グルコース、図2Aと2Bに示したものを $\beta$ -グルコースという。図1～4中( )内の数字は炭素原子に付した位置番号である。

● C ○ O ○ H

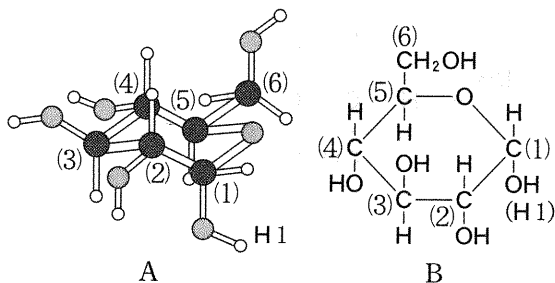


図1

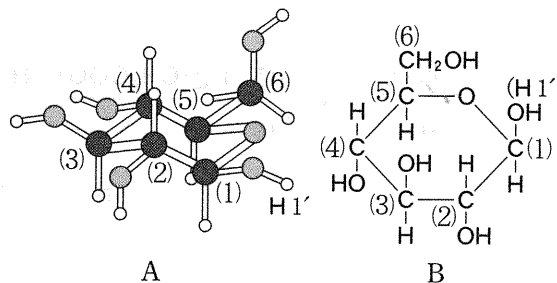


図2

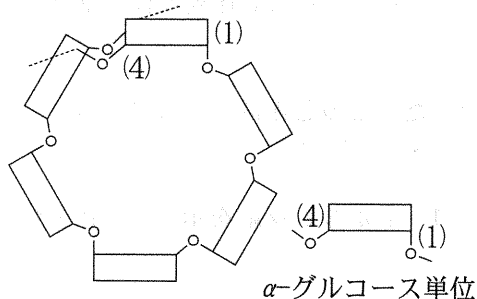


図3

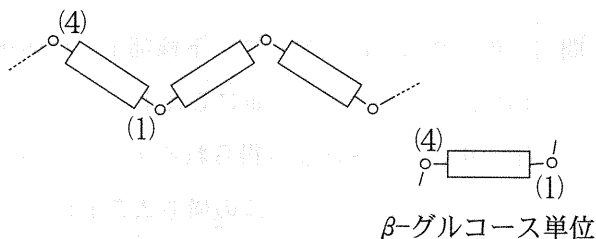


図4

C(1)炭素原子上のヒドロキシ基は、アルコール性ヒドロキシ基と脱水縮合することでH1水素あるいはH1'水素が炭素原子と置換したグリコシド結合をもつ化合物(グリコシド)が生成し、それぞれを $\alpha$ -グリコシド、 $\beta$ -グリコシドという。 $\alpha$ -グルコースと $\beta$ -グルコースでは、 $\beta$ -グルコースが安定で平衡混合物中にもより多く存在するが、グリコシドになると $\alpha$ -グリコシドのほうが安定になる傾向がある。二分子のグルコースは縮合してグリコシド結合を形成しいくつかの二糖を生成する。グルコースのC(4)炭素原子上のヒドロキシ基と縮合したグルコースの二糖のうち $\alpha$ -1,4-グリコシドをマルトース、 $\beta$ -1,4-グリコシドをセルビオースという。また、グルコース2分子からC(1)炭素原子上のヒドロキシ基間の縮合によって生成する二糖をトレハロースという。したがって、トレハロースは還元糖ではない。

多数のグルコースが脱水縮合して高分子化した化合物に、デンプンとセルロースがある。デンプンにはアミロースとアミロペクチンがあり、いずれもマルトースと同じ部分構造の $\alpha$ -1,4-グリコシド結合をもつ。さらに、アミロペクチンはアミロース鎖のところどころで、C(6)炭素原子上のヒドロキシ基がグルコースと縮合し $\alpha$ -1,6-グリコシド結合をつくっているため枝分かれした構



造をとる。これに対してセルロースはセルビオースの $\beta$ -1, 4-グリコシドが連続した構造をとる。分子模型図1A 2A からわかるように、 $\alpha$ -グルコースではC(1)-OH 結合とC(4)-OH 結合は平行ではなく、 $\beta$ -グルコースではC(1)-OH 結合とC(4)-OH 結合は、概ね平行である。したがって、アミロースではグルコース単位は一定角度で曲がって重合しているため、グルコース単位が弧状に湾曲してつながり輪状になることでらせん構造を形成する(模式図3)。しかし、セルロースではグルコース単位は直線状に並ぶことができる(模式図4)。デンプンの定性反応であるヨウ素デンプン反応はアミロース鎖のらせん空孔にヨウ素分子が取り込まれて起こると説明されるが、必ずしも選択的にヨウ素分子のみが取り込まれる理由とはいえない。アミロースのらせん空孔には、らせんの中心に向かって、グルコース単位のC(a)・C(b)炭素原子から、グルコース単位の湾曲した面の内側にあるア性のないC-H 結合が延びているので、その内部は非常に疎水的である。ヨウ素分子の単結合にはア性がないのでヨウ素はイ性物質であり、また、らせん空孔の大きさがヨウ素の原子直径に適しているので、ヨウ素分子は水のようなア性溶媒中ではアミロースに選択的に取り込まれ易い。さらに、青紫～赤紫色に発色するのは別の理由である。

デンプンに対し、直線状構造のセルロースは繊維材料として利用される。セルロースを硫酸触媒存在下で酢酸と無水酢酸で処理するとトリアセチルセルロースが生成する。多くのヒドロキシ基をもつセルロースもヒドロキシ基をもたないトリアセチルセルロースも分子間で強く結びついているため水にも有機溶媒にも溶解しない。一部加水分解したジアセチルセルロースはいずれの分子間力も減少するので有機溶媒に溶けやすくなりアセテート繊維として紡糸され利用される。

- 問 1 下線部①を考慮してグルコースとメタノールからできる安定なグリコシドの構造式を図の B にならって記せ(炭素原子の位置番号は必要ない)。
- 問 2 下線部②の還元糖とは、還元性を示す糖のことであるが、還元糖であることを示す実験的な方法を記せ。
- 問 3 下線部③の構造的特徴から考えて、アミラーゼとマルターゼを組み合わせ用いてアミロペクチンを完全に加水分解したときの生成物のうち、グルコース以外で分子量が最小になる化合物の構造式を図の B にならって記せ(炭素原子の位置番号は必要ない)。ただし、下線部①の条件も考慮すること。
- 問 4 メタンの炭素原子が4水素原子のつくる正四面体構造の中心に位置していることと同じ理由から、下線部④のように環状グルコースにはいくつかの平行に並んだ結合の組が存在する。仮にC-C 結合とC-O 結合の結合距離が等しいとすると、図1A には、 $\alpha$ -グルコースのC(4)-OH 結合と平行に固定されている結合が三か所あるがそれはどれか。該当するすべての結合について、解答欄の構造式中の価標に下の例のように「×」印を記せ。ただし、OH 結合のように価標が示されていない結合には必要ない。

例：C—C → C×C

問 5 空欄 **a** **b** に適する数字を答えよ。

問 6 空欄 **ア** **イ** に適する語句を答えよ。

問 7 セルロースとトリアセチルセルロースでは分子を結び付けている下線部⑤の分子間力は異なる。それぞれの分子を結び付けている主要な分子間力は何か。

- (i) セルロース (ii) トリアセチルセルロース

理科 問題冊子 訂正

化 学

14 ページ、問 4 (ii)の二行目に下線部を挿入する。

訂正前：     て生成する化合物の・・・

訂正後：     て生成するC以外の化合物の・・・