

化 学

必要に応じて，以下の数値を使用せよ。

原子量 $H = 1.0$, $C = 12.0$, $N = 14.0$, $O = 16.0$, $K = 39.1$, $Cl = 35.5$,

$S = 32.1$, $Cu = 63.5$, $Zn = 65.4$

ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$,

気体定数 $R = 8.31 \times 10^3 (\text{L}\cdot\text{Pa}) / (\text{K}\cdot\text{mol}) = 8.31 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$,

アボガドロ定数 $N_A = 6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$,

1 気圧 $= 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$, $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$

1 次の文を読んで，以下の問いに答えよ。

図1は塩化カリウム KCl の結晶の単位格子を表している。いずれのイオンも配位数(1つのイオンに接している反対符号のイオンの数)は である。単位格子中に含まれる K^+ , Cl^- の数はそれぞれ , である。

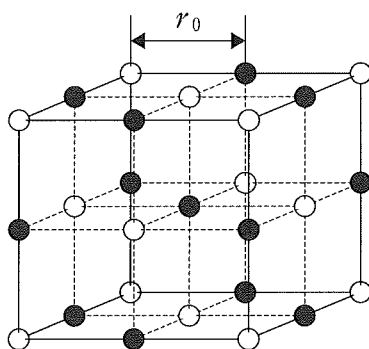
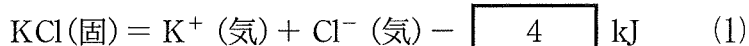


図1 KCl の単位格子

KCl の結晶を気体状態の K^+ と Cl^- にする反応は次の熱化学方程式で表される。



1 mol のイオン結晶のイオン結合を切断して，気体状態のばらばらのイオンにするために必要なエネルギーを格子エネルギーという。格子エネルギーを直接測

定することは困難であるが、ヘスの法則を用いて計算することができる。また、格子エネルギーは結晶格子の静電的相互作用から推定することができる。1価の陽イオンと1価の陰イオンが無限に離れた状態から距離 r_0 (r_0 は図1に示されている)まで接近したときに放出されるエネルギーは1 molあたり、

$$N_A \times \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \quad (2)$$

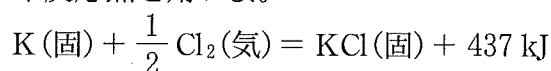
である。 N_A はアボガドロ定数、 e は電気素量、 ϵ_0 は真空の誘電率である。KClの結晶を構成するすべてのイオンについて静電的相互作用を考慮すると、結晶をつくることによって放出されるエネルギーは次式で表される。

$$N_A \times M \times \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \quad (3)$$

M は結晶構造の型によって異なる定数であり、KClの結晶では $M = 1.75$ である。 $r_0 = 0.315 \text{ nm}$ なので、(3)式の値は 772 kJ/mol となる。

問 1 ~ にあてはまる適当な数値を記せ。

問 2 にあてはまる適当な数値を記せ。計算には、次の熱化学方程式や反応熱を用いよ。



$$\text{K(固)の昇華熱} = 89 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{K(気)のイオン化エネルギー} = 419 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Cl}_2(\text{気)の結合エネルギー} = 242 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Cl(気)の電子親和力} = -349 \text{ kJ/mol}$$

問 3 K^+ と Cl^- の電子配置は同じであるが、イオン半径が異なっている。イオン半径が大きいイオンはどちらか、そのイオン式を記せ。また、その理由を簡潔に記せ。

問 4 KClの結晶の単位格子の一辺の長さを 0.630 nm として、結晶の密度 $[\text{g/cm}^3]$ を有効数字3桁で答えよ。

問 5 (3)式の数値が より大きな値になる理由を簡潔に記せ。

2 次の(文1)と(文2)を読んで、以下の問いに答えよ。数値は有効数字2桁まで求めよ。

(文1) 硫化水素 H_2S は、無色で腐卵臭を有する有毒な気体である。水に溶解すると、下記のように二段階で電離し、水溶液は弱酸性を示す。



ここで、 K_1 、 K_2 は、それぞれ第一段階および第二段階の電離定数である。

いま、希塩酸を加え、pH を 3.0 に保ちながら H_2S を通じて飽和溶液にすると、硫化水素の濃度 $[\text{H}_2\text{S}]$ は 0.10 mol/L となった。^(a)

問 1 H_2S が二段階で電離するときの平衡定数 K を求めよ。

問 2 下線部(a)の水溶液中の硫化物イオンの濃度 $[\text{S}^{2-}]$ を求めよ。

(文2) 銅(II)イオンと亜鉛(II)イオンの濃度がともに 0.10 mol/L である混合水溶液 500 mL^(b)がある。この溶液を pH = 3.0 に保ちながら H_2S を通じると、最初にある色の沈殿物 A が生じ、のちに別の色の沈殿物 B が生じた。この沈殿物 A と B の溶解度積はそれぞれ、 $6.5 \times 10^{-30} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ 、 $2.2 \times 10^{-18} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ であった。

問 3 沈殿物 A および B の色と化学式を記せ。

問 4 沈殿物 A を生じさせ、沈殿物 B を生じさせないようにするには、硫化物イオンの濃度 $[S^{2-}]$ をどのような濃度にすればよいか。次の(ア)~(カ)からすべて選び、その記号を記せ。

- | | |
|---------------------------------|---------------------------------|
| (ア) 1.0×10^{-17} mol/L | (イ) 1.0×10^{-21} mol/L |
| (ウ) 1.0×10^{-25} mol/L | (エ) 1.0×10^{-29} mol/L |
| (オ) 1.0×10^{-33} mol/L | (カ) 1.0×10^{-37} mol/L |

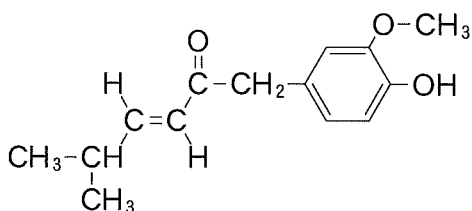
問 5 沈殿物 B が生じはじめるときの沈殿物 A の質量 [g] を求めよ。

問 6 下線部(b)の混合水溶液を $\text{pH} = 3.0$ から中性や塩基性になると、沈殿物 B を生じさせるために必要な H_2S の物質量は、「増加する」、「減少する」、「変化しない」のうちのどれか。また、その理由を記せ。

3

次の文を読んで、以下の問いに答えよ。構造式は例にならって示すこと。

(例)



同じ分子量をもつ炭化水素化合物 A, B, C, D がある。これらの化合物を特定するために以下の実験結果を得た。ただし、解答にあたっては、立体異性体については考えないものとする。

- 実験結果 1 化合物 A, B, C, D のそれぞれに過剰の臭素を作用させて付加反応を行った。化合物 A, B, C のそれぞれ 1 分子には、臭素 1 分子が付加し、化合物 D の 1 分子には臭素 2 分子が付加した。
- 実験結果 2 化合物 A と B のそれぞれに過マンガン酸カリウムによる酸化反応を行った。化合物 A からはジカルボン酸である化合物 E が生成し、化合物 B からは化合物 F の生成とともに二酸化炭素が発生した。
- 実験結果 3 化合物 A, B, C のそれぞれに塩化水素の付加反応を行った。化合物 B との反応では、主生成物(主に得られる生成物)G と副生成物 H が得られた。塩化水素と化合物 A との反応では化合物 I のみが得られ、塩化水素と化合物 C との反応では化合物 J のみが得られた。
- 実験結果 4 化合物 E は、シクロヘキサンあるいはフェノールを原料として、多段階反応によって生成した。
- 実験結果 5 化合物 F は、環状構造をもつ第 2 級アルコールである化合物 K を硫酸酸性の二クロム酸カリウムで酸化することによっても生成した。化合物 K の分子量は 86 であった。
- 実験結果 6 化合物 B と C のそれぞれにオゾンを作用させ、還元剤を用いて分解反応を行った。化合物 B との反応では、2 つの化合物 F と L が生成した。化合物 C との反応では、生成物 M が得られた。化合物 M はフェーリング液に反応した。

実験結果 7 化合物 D はアンモニア性硝酸銀水溶液と反応して、水素原子 H が Ag と置換した。

実験結果 8 化合物 D の 1 分子に水 1 分子を付加させると、不安定な中間体を経て、化合物 N が生成した。化合物 N はアンモニア性硝酸銀水溶液と反応しなかった。

実験結果 9 化合物 E, K, M, N について核磁気共鳴装置(分子の構造の情報を得ることができる装置)によって測定した結果、化合物 E, K, N には、枝分れしているアルキル基がなく、化合物 M には枝分れしているメチル基が 1 つあることがわかった。

問 1 化合物 F の分子式を記せ。

問 2 実験結果 2 の下線部において、二酸化炭素は、ある化合物を経たのちに生成する。ある化合物とは何か、その化合物名を記せ。

問 3 化合物 A, B, C, D, E, M の構造式を記せ。

問 4 次のア)~エ)のうち、正しいものをすべて選び、記号で記せ。

ア) 化合物 E では 2 つのカルボキシ基が離れた位置にあるために、加熱しても酸無水物を生成しない。

イ) 化合物 F と N は共通の官能基を持ち、どちらもヨードホルム反応を起こす。

ウ) 化合物 I は、シクロヘキサンに光を当てながら塩素を作用させる方法でも生成する。

エ) 化合物 L は水によく溶ける。

問 5 化合物 K の構造異性体のうち、ヒドロキシ基(-OH)をもたない化合物に含まれる官能基名を 2 つ記せ。

4 次の文を読んで、以下の問いに答えよ。

高分子化合物は、その起源の違いから [1] と [2] に大別される。
[1] を化学的に加工した高分子化合物も存在する。[1] の一種であるセルロースに、濃硝酸と濃硫酸の混合物を作用させて得られるトリニトロセルロース^(a)は、その一例である。ジニトロセルロースを主成分とする原料に、シロウノウとエタノールを加えて [3] が合成される。[3] は世界最初の [4] 樹脂である。セルロースをアセチル化して得られる [5] を繊維状にしたものがアセテートであり、半合成繊維と呼ばれる。

[2] の例の1つである [6] は世界最初のプラスチックである。
[6] は [7] 樹脂である。ホルムアルデヒドとフェノールを酸触媒あるいは塩基触媒を用いて加熱すると、ノボラック^(b)やレゾールが生成する。ノボラックやレゾールにヘキサメチレンテトラミン等を加えて加圧・加熱すると [6] が得られる。

問 1 [1] ~ [7] にあてはまる適当な語句を(ア)~(ソ)から選び、その記号を解答欄に記せ。

- | | |
|-----------------|----------------|
| (ア) トリアセチルセルロース | (イ) ジアセチルセルロース |
| (ウ) モノアセチルセルロース | (エ) ナイロン |
| (オ) ポリイミド | (カ) ベークライト |
| (キ) セルロイド | (ク) 天然高分子化合物 |
| (ケ) 合成高分子化合物 | (コ) 有機高分子化合物 |
| (サ) 無機高分子化合物 | (シ) 熱硬化性 |
| (ス) 熱可塑性 | (セ) 硬化剤 |
| (ソ) 可塑剤 | |

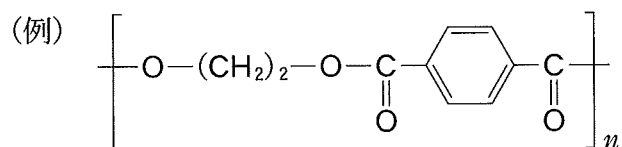
問 2 セルロースのくり返し単位は、グルコースから H_2O を除いた $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3$ である。下線部(a)の反応において、下の化学反応式中の A , C に化学式を記せ。また、B には、解答欄に与えられた構造式を完成させよ。



問 3 重合度 n が 10 である 5 の分子量を求めよ。ただし、高分子化合物の分子量は次の式で得られるとする。

$$\text{高分子化合物の分子量} = \text{繰り返し単位の分子量(式量)} \times \text{重合度 } n$$

問 4 下線部(b)のノボラックのくり返し単位を下の例にならって記せ。



問 5 ペプチドに関する以下の問いに答えよ。ただし、光学活性に関しては考慮しないものとする。

- (1) 生体のタンパク質を構成する主要な α -アミノ酸 ($\text{R}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$) の 20 種類を原料とし、5つの α -アミノ酸分子の脱水縮合により得られる鎖式のペプタペプチドは理論的に何種類考えられるか、記せ。ただし、 α -アミノ酸の置換基 R は反応に関与しないものとする。また、同じ α -アミノ酸をくり返し用いてもよい。
- (2) グリシン ($\text{R} = \text{H}$) とアラニン ($\text{R} = \text{CH}_3$) から成るジペプチドの構造式を双性イオンの形ですべて記せ。

3. 教科・科目名 理 科 ・ 化 学
18ページ 問3 上から3行目

(誤) 繰り返し

(正) くり返し

4. 教科・科目名 理 科 ・ 化 学
18ページ 問4 上から1行目

(誤) くり返し単位

(正) 構造式