

化 学

(注意) 必要であれば次の原子量と数値を用いなさい。なお、気体はすべて理想気体とする。

H = 1.00, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0, Na = 23.0, S = 32.1, K = 39.1, Ti = 47.9, Fe = 55.8, I = 127

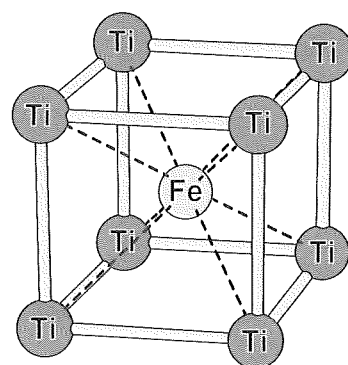
$\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$

アボガドロ定数: $6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$, 気体定数: $8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.31 \text{ J} / (\text{K} \cdot \text{mol})$,

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

1. 次の文章を読み、 (ア) (エ) (オ) (カ) (ク) には有効数字 3 桁の数値、 (イ) (キ) (ケ) には適切な語句、 (ウ) には整数、 (コ) (サ) には化学式を入れなさい。

- (1) 鉄 Fe とチタン Ti からなる Fe-Ti 合金の結晶では、図のように体心立方格子の中心に Fe 原子が、頂点に Ti 原子が配列している。Fe 原子の半径を 0.124 nm, Ti 原子の半径を 0.146 nm とし、隣り合う Fe 原子と Ti 原子が接しているとする、単位格子の一边の長さは (ア) nm となる。



Fe-Ti 合金は、水素 H_2 分子を H 原子として取り込み金属水素化合物となる。このような性質をもつ合金を (イ) 合金と呼ぶ。Fe-Ti 合金の結晶中で、2 個の Fe 原子と、その両方に隣接する 4 個の Ti 原子からなる八面体の中心に、H 原子がすべて取り込まれると仮定すると、一つの単位格子に取り込まれる H 原子の数は (ウ) 個である。このとき、

すべての H 原子が Fe 原子または Ti 原子と接しており、H 原子の半径を 0.0370 nm とすると、H 原子を取り込んだ結晶の単位格子の一边の長さは (エ) nm と求まる。ただし、各原子の半径は変化せず、H 原子を取り込んだ結晶の単位格子は立方体であるとする。

しかし、実際の Fe-Ti 合金では、取り込まれる H 原子の数は温度や水素の圧力に依存する。水素で満たされた容器に Fe-Ti 合金を入れたところ、298 K, $1.00 \times 10^6 \text{ Pa}$ のとき、Fe : Ti : H の原子数の比が 1 : 1 : 1 の金属水素化合物 FeTiH が得られた。FeTiH の密度を $6.19 \text{ g} / \text{cm}^3$ とすると、1.00 L の FeTiH に含まれる H 原子の数は (オ) 個である。 (オ) 個の H 原子が 298 K, $1.00 \times 10^6 \text{ Pa}$ で H_2 分子の気体として占める体積は (カ) L である。一方、 (オ) 個の H 原子を H_2 分子として 298 K で 1.00 L の密閉容器に充填すると (キ) 流体となる。なお、水素の気体と液体の密度は 33.2 K, $1.32 \times 10^6 \text{ Pa}$ で等しくなる。

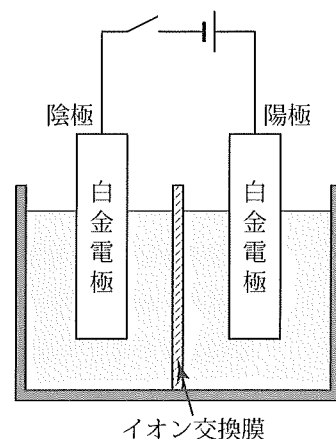
- (2) 298 K の純粋な水酸化ナトリウム NaOH の固体 8.24 g を、断熱容器に入れた 298 K の水に完全に溶解した。この水溶液の質量は 890 g であり、その温度は溶解熱で上昇し (ク) K となった。ただし、この水溶液の比熱を $4.12 \text{ J} / (\text{g} \cdot \text{K})$, NaOH の水への溶解熱を $44.5 \text{ kJ} / \text{mol}$ とし、水の蒸発、断熱容器の比熱は無視する。

NaOH の固体を空气中に放置すると空气中的水分を吸収して溶ける。この現象を (ケ) という。また、NaOH は、大気中に体積で約 0.04 % 含まれる気体 A を吸収し、 (コ) を生じる。 (コ) は、工業的には、塩化ナトリウムの飽和水溶液にアンモニアを十分に吸収させたのち、気体 A を吹き込むと沈殿する (サ) を熱分解して得られる。

2. 次の文章を読み、〔ア〕には適切なアルファベット、〔イ〕には整数、〔ウ〕には適切な語句、〔エ〕〔キ〕〔ク〕〔ケ〕〔コ〕〔サ〕には有効数字 3 桁の数値、〔オ〕には化学式、〔カ〕には物質名を入れなさい。

(1) 資源小国の日本において、海底堆積物などから得られるヨウ素は貴重な資源の一つである。ヨウ素原子は最外殻の〔ア〕殻に〔イ〕個の電子をもつ。ヨウ素の固体は、ヨウ素分子 I_2 oughが〔ウ〕力によって結びつけられた分子結晶である。

(2) 図のように電解槽を陽イオンだけを通過させるイオン交換膜で仕切り、陽極側と陰極側共に 1.00 mol/L のヨウ化カリウム KI 水溶液を 100 mL ずつ入れ、白金電極を用いて 0.500 A の直流電流を 5790 秒流し続けて電気分解した。このとき、陰極側では〔エ〕mol の水素 H_2 が発生した。一方、陽極側では気体の発生や固体の析出は見られず、水溶液の色が褐色に変化した。これは陽極で生成した I_2 が〔オ〕として水に溶解したためである。陽極側の水溶液 50.0 mL を、指示薬として〔カ〕水溶液を加え、1.00 mol/L のチオ硫酸ナトリウム $Na_2S_2O_3$ 水溶液で酸化還元滴定したところ、〔キ〕mL の $Na_2S_2O_3$ 水溶液を加えたところで終点に達し、水溶液の色が青紫色から無色に変化した。ただし、電気分解の前後で、陽極側の水溶液の体積は変化しないとする。

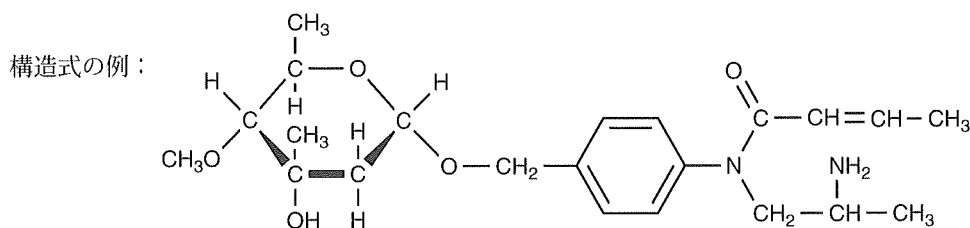


(3) I_2 は高温で H_2 と反応し、ヨウ化水素 HI となる。この反応は可逆反応であり、 $H_2(\text{気}) + I_2(\text{気}) \rightleftharpoons 2HI(\text{気})$ と表される。 H_2 のモル濃度を $[H_2]$ 、 I_2 のモル濃度を $[I_2]$ 、HI のモル濃度を $[HI]$ と表すと、HI の生成速度 v_1 は $v_1 = k_1[H_2][I_2]$ 、HI の分解速度 v_2 は $v_2 = k_2[HI]^2$ である。ここで、 k_1 、 k_2 は反応速度定数である。ある一定の温度で、5.00 L の密閉容器に H_2 と I_2 をそれぞれ 0.600 mol ずつ入れたところ、100 秒後に 0.400 mol の HI が生成した。ここで、0 秒から 100 秒までの $[H_2]$ の変化から、 $[H_2]$ の平均の減少速度は〔ク〕mol/(L・s) であり、HI の分解を無視すると、 k_1 は〔ケ〕L/(mol・s) となる。さらに、この反応が平衡に達したとき、容器内の HI の物質量が 1.02 mol であったことから、平衡定数は〔コ〕である。異なる温度で、HI 生成反応の k_1 とその自然対数を求めると下表のようになった。これより、HI 生成反応の活性化エネルギーは〔サ〕kJ/mol となる。ただし、活性化エネルギーは 667 K から 714 K の範囲内で一定とする。

表 温度 T における HI 生成反応の k_1 とその自然対数

T [K]	T^{-1} [K $^{-1}$]	k_1 [L/(mol・s)]	$\log_e k_1$
667	1.50×10^{-3}	15.6	2.75
714	1.40×10^{-3}	128	4.85

3. 次の文章を読み、(ア)(エ)(キ)(ク)(ケ) には構造式、(イ)(コ) には化合物名、(ウ) には有効数字 2 桁の数値、(オ) には分子式、(カ) には有効数字 3 桁の数値、(サ)(シ) には適切な語句を入れなさい。なお、構造式は例にならって書きなさい。



- (1) 化合物 A は、分子量 102 の炭素と水素のみから構成される化合物であり、環状構造としてベンゼン環のみをもつ。化合物 A に適切な触媒を用いて水素を付加させると、熱可塑性樹脂の単量体として知られる芳香族化合物 B が得られた。化合物 A の構造式は (ア) であり、化合物 B の化合物名は (イ) である。化合物 A を十分な量の臭素のみと反応させると、1.0 mol の化合物 A に対して、(ウ) mol の臭素分子が反応した化合物 C が主生成物として得られた。また、化合物 B に塩化水素を付加させると主生成物として化合物 D が得られた。化合物 D の構造式は (エ) である。
- (2) 炭素、水素、酸素のみから構成される分子量 300 の β -グリコシド結合をもつ化合物 E を加水分解したところ、糖化合物 F と芳香族化合物 G が生成した。また、化合物 E 450 mg を完全燃焼したところ、二酸化炭素 924 mg と水 270 mg が生成した。糖化合物 F は、セロビオースをセロビアーゼで加水分解することによって得られる化合物と同じであった。
- (i) 化合物 E の分子式は (オ) であり、芳香族化合物 G の分子量は (カ) である。
- (ii) 化合物 G に塩化鉄 (III) 水溶液を加えると呈色した。また、化合物 G を硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液を用いて酸化すると化合物 H が得られた。適切な触媒を用いると、化合物 H の分子内で脱水縮合が起こり、新たに五員環を生じた。化合物 G の構造式は (キ) である。
- (iii) 化合物 E は、塩化鉄 (III) 水溶液によって呈色せず、フェーリング液とも反応しなかった。化合物 E の構造式は (ク) である。
- (3) 化合物 I は、天然タンパク質を構成している主要な α -アミノ酸からなるジペプチドである。化合物 I を加水分解すると、いずれも α -アミノ酸である化合物 J と化合物 K が得られた。化合物 J の分子式は $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_3$ であり、化合物 J にヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱すると、特有の臭気をもつ黄色の沈殿が得られた。また、化合物 K に水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱後、酢酸鉛 (II) 水溶液を加えたところ黒色沈殿が生成した。化合物 J の構造式は (ケ) であり、化合物 K の化合物名は (コ) である。
- タンパク質分子は、ペプチド結合中の $\text{N}-\text{H}$ 基と分子内の他のペプチド結合中の $\text{C}=\text{O}$ 基との水素結合により、らせん状構造の α -ヘリックスや、ひだ状構造の (サ) などの二次構造を形成している。また、タンパク質の三次構造の形成には、イオン結合や、化合物 K の側鎖に関わる (シ) 結合などが関与している。