

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 = 32.0, K = 39.0, Mn = 55.0, Cu = 63.5

ファラデー定数: 9.65×10^4 C/mol, 気体定数: 8.31×10^3 Pa·L/(K·mol)

標準状態 (0°C, 1.01×10^5 Pa) での気体のモル体積: 22.4 L/mol

1. 次の文章を読み、 には化学式、 には有効数字 3 桁の数値、 には適切な語句を入れなさい。 には選択肢の中から選んで記号 a ~ d で答えなさい。

(1) 0.1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液に二本の白金電極を入れ、1.50 A の一定の直流電流を流して電気分解を行うと、陰極では が還元されて気体 A が生じた。この電気分解を 秒間続けたとき、陰極で発生した気体 A の体積は標準状態で 0.112 L であった。一方、陽極では気体 B が生じ、その体積は気体 A の 1/2 であった。ただし、この電気分解において流れた電気量は、すべて上記の両電極での気体発生反応のみに用いられたとする。

気体 A と窒素からアンモニア NH_3 が合成できる。近年 NH_3 は、カーボンニュートラル社会の実現に向けたエネルギーキャリアとして注目されているが、従来より工業的な化学合成の原料として大量に使用されてきた。たとえば、 NH_3 を白金触媒を用いて空気中の気体 B で酸化すると、一酸化窒素が生成する。この過程を含む硝酸の工業的な製造プロセスは 法とよばれている。また、 NH_3 と二酸化炭素 CO_2 とを高温高圧下で反応させることで尿素が生産されている。

分子の反応性を考える際、分子内に存在する共有結合の極性が重要となる。一方、分子の極性に注目すると、 NH_3 分子は (あ) で、 CO_2 分子は (い) である。(あ) (い) に入る適切な語句の組み合わせは である。

《 の選択肢

a : (あ) 極性分子 (い) 極性分子 b : (あ) 無極性分子 (い) 無極性分子
c : (あ) 極性分子 (い) 無極性分子 d : (あ) 無極性分子 (い) 極性分子 》

(2) ある質量の硫酸銅 (II) 五水和物の青色結晶を徐々に加熱しながら質量を測定すると、温度上昇に伴い 102°C, 113°C, 150°C の三段階で質量が減少して、最終的に白色粉末の無水硫酸銅 (II) が得られた。この三段階の質量変化量の比は 2 : 2 : 1 であり、一段階目において減少した質量は 1.80 g であった。ただし、この実験中における吸湿は無視できるものとする。

上記実験と同じ質量の硫酸銅 (II) 五水和物を 500 g の純水に溶かした硫酸銅 (II) 水溶液について考える。標準大気圧における水の凝固点が 0°C で、水のモル凝固点降下が $1.85 \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$ のとき、この水溶液の標準大気圧における凝固点は °C となる。この水溶液を平衡状態を保ちながらゆっくりと冷却し、 -1.00°C になったところで十分に長い時間保つと、 g の水が凝固する。ただし、硫酸銅 (II) は水溶液中で完全に電離し、この濃度域で硫酸銅 (II) 水溶液は理想的な希薄溶液としてふるまう。また、水の蒸発、水の凝固熱および硫酸銅 (II) の溶解熱は無視し、過冷却や共晶は起こらないとする。

Cu^{2+} を含む水溶液に過剰量のアンモニア水を加えると、錯イオン が生成して深青色の溶液が得られる。濃アンモニア水に水酸化銅 (II) を溶解した水溶液にセルロースを溶かしたのち、希硫酸中で細孔から押し出すと再生繊維が得られる。この方法で得られる再生繊維は とよばれる。

2. 次の文章を読み、 (ア) (イ) (ウ) (エ) には適切な式、 (オ) には化学反応式、 (カ) (キ) には有効数字3桁の数値、 (ク) には選択肢の中から適切なものをすべて選び記号 e ~ h で答えなさい。なお、 (ア) (イ) (ウ) (エ) で分数や平方根を用いる場合、小数にせずに表示すること。

(1) 物質を構成している原子、イオン、分子の配列に注目する。炭素原子 C が共有結合しているダイヤモンドの単位格子は、図1のように一辺の長さ a [cm] の立方体である。共有結合でつながっている炭素原子間の距離 D [cm] は、 a を用いて $D =$ (ア) と表される。

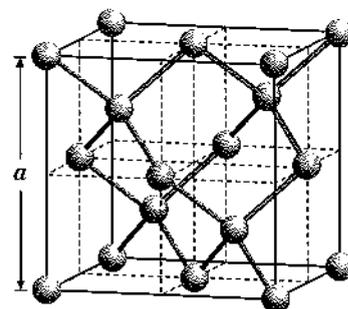


図1. ダイヤモンドの単位格子

ある単体の金属の結晶格子は面心立方格子であり、単位格子は一辺の長さ b [cm] の立方体である。この金属原子を球形であるとし、単位格子中の金属原子の数を n 、金属原子1個の体積を V [cm³] とすると、充填率(百分率) f_v は、 b 、 n 、 V を用いて $f_v =$ (イ) % と表される。

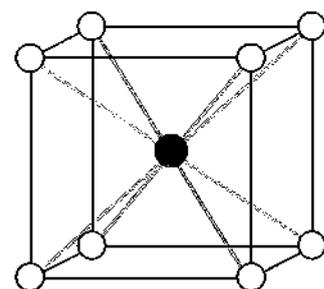
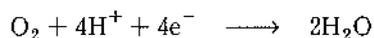


図2. 単位格子内の Cs⁺ と Br⁻ の配置

セシウムイオン Cs⁺ と臭化物イオン Br⁻ のイオン結合でできている臭化セシウム CsBr 結晶は塩化セシウム型構造をとり、単位格子内で図2のようなイオンの配置をとる。●で示した Cs⁺ と○で示した Br⁻ はともに球形で、それぞれの球の中心は単位格子の中心と頂点の位置に存在し、隣り合う Cs⁺ と Br⁻ は互いに接していると仮定する。隣り合う Cs⁺ と Br⁻ の中心間距離を L [cm]、CsBr の式量を F_w 、アボガドロ定数を N_A [/mol] とすると、この CsBr 結晶の密度 d [g/cm³] は L 、 F_w 、 N_A を用いて $d =$ (ウ) と表される。

ステアリン酸 C₁₇H₃₅COOH 分子が、1層分の厚さですき間なく規則的に配列した単分子膜を水面上に作製した。この単分子膜の面積を測定すると S [cm²] であった。このステアリン酸単分子膜の質量を W [g]、ステアリン酸のモル質量を M [g/mol]、アボガドロ定数を N_A [/mol] とすると、単分子膜中のステアリン酸1分子が水面上で占める面積 A [cm²] は、 S 、 W 、 M 、 N_A を用いて $A =$ (エ) と表される。

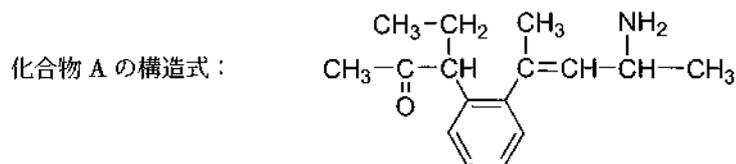
(2) 河川や湖沼の水質を表す指標の一つである化学的酸素要求量(COD)は、水中に存在する有機化合物を完全に酸化するために必要な酸化剤の量を、酸素 O₂ の量 [mg/L] に換算した値である。ある河川から採取した試料水の COD を求めるために以下の実験をおこなった。この試料水 100 mL を正確にはかり取ってコニカルビーカーに移し、濃硫酸 H₂SO₄ を加えて酸性にした。メスフラスコを用いて、 4.00×10^{-3} mol/L の過マンガン酸カリウム KMnO₄ 水溶液と 1.00×10^{-2} mol/L のシュウ酸ナトリウム Na₂C₂O₄ 水溶液を調製した。次に、試料水の入ったコニカルビーカーに、ホールピペットで 4.00×10^{-3} mol/L の KMnO₄ 水溶液 10.0 mL を加え、加熱することで十分に反応させて有機化合物を完全に酸化した。続いて、ホールピペットで 1.00×10^{-2} mol/L の Na₂C₂O₄ 水溶液 10.0 mL を加えたのち、ビュレットを用いて 4.00×10^{-3} mol/L の KMnO₄ 水溶液によって滴定すると、1.70 mL で終点に達した。試料水の代わりに蒸留水を用いてブランク試験をおこなったところ、0.20 mL で終点に達した。KMnO₄ と Na₂C₂O₄ の酸化還元反応を、イオン式を含まない化学反応式で表すと (オ) である。試料水を用いた滴定およびブランク試験の結果より、試料水に含まれる有機化合物を酸化するために使われた KMnO₄ の物質量は (カ) mol となる。O₂ は酸化剤として次のように反応するので、COD は (キ) mg/L となる。



上記の実験に用いた器具の中で、内部が蒸留水でぬれている状態でそのまま使用すると正確な実験結果が得られなくなるのは (ク) である。

《 (ク) の選択肢 e : メスフラスコ f : ホールピペット g : コニカルビーカー h : ビュレット》

3. 次の文章を読み、(ア) (ク) には化合物名、(イ) (ウ) (オ) (カ) (ケ) には構造式、(エ) には整数、(キ) には有効数字 3 桁の数値を入れなさい。なお、構造式は化合物 A にならって書きなさい。



(1)(i) 化合物 A と無水酢酸を反応させたのち、生成した化合物 B と過マンガン酸カリウムを反応させると、分子量 131 の化合物 C と分子量 204 の化合物 D が生成した。化合物 C に塩酸を加えて加熱すると、アミノ酸の一種である (ア) が生成した。化合物 D にヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて反応させると、ヨードホルムの黄色沈殿が生成した。沈殿を除いたのち、水溶液を酸性にしてエーテルで抽出した。エーテル層から得られた化合物に脱水反応を行うと、分子内で酸無水物となった化合物 E が得られた。化合物 E の構造式は (イ) である。

(ii) 化合物 F は化合物 A の構造異性体である。化合物 F は、六員環を 1 つもち、不斉炭素をもたない第三級アルコールであり、分子内に対称面をもつ。1 mol の化合物 F をオゾン分解すると、化合物 G とともに、アセトンが 2 mol 生成した。また、化合物 G にヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて反応させるとヨードホルムが生成したが、化合物 G はフェーリング液を還元しなかった。化合物 F の構造式は (ウ) である。

(iii) 化合物 H は化合物 A の構造異性体であり、アミド結合をもつ。酸を加えて加水分解すると不飽和脂肪酸である化合物 J と芳香族アミンである分子量 121 の化合物 K が生成した。化合物 J をヨウ素と反応させると、1 mol の化合物 J に対して反応したヨウ素 (I₂) は (エ) mol であった。化合物 K に塩酸と亜硝酸ナトリウムを冷やしながらかえたのち、得られた水溶液を温めると、窒素 N₂ を発生して化合物 L が生成した。化合物 L を、コバルト触媒を用いて空气中で酸化すると、2 価カルボン酸が得られた。一方、化合物 L に臭素を反応させると、ベンゼン環の水素原子 3 つがそれぞれ臭素原子に置換した化合物 M が得られた。よって、化合物 L の構造式は (オ) である。

(2) 尿素 (NH₂)₂CO を加熱すると、尿素 3 分子から 3 分子の水がとれる脱水縮合によって、分子量 126 のメラミンが生成する。メラミンの構造式は (カ) である。メラミンとホルムアルデヒドから塩基性触媒を用いて付加縮合をくり返すと、網目状構造のメラミン樹脂が得られる。メラミン 25.2 g をホルムアルデヒドと反応させてメラミン樹脂を合成したところ、得られた樹脂の質量は 30.6 g であった。このとき、メラミン 1 mol あたり反応したホルムアルデヒドは (キ) mol である。なお、未反応のメラミンは無いものとし、樹脂末端の構造は考慮しないものとする。

尿素やメラミンのように窒素を多く含む化合物として核酸がある。核酸を構成する塩基のうち、(ク) は DNA のみに含まれる塩基であり、RNA には含まれない。核酸の塩基が塩基性を示す一方、核酸は酸性を示す。核酸の構成成分の酸を、核酸から完全に加水分解した遊離の酸として表すと、その構造式は (ケ) である。