

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、気体は全て理想気体とする。

H = 1.00, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0, Mg = 24.3, Al = 27.0, P = 31.0, Cl = 35.5, K = 39.1, Ca = 40.1, I = 127
標準状態における気体のモル体積: 22.4 L/mol , 気体定数: $8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.31 \text{ J} / (\text{K} \cdot \text{mol})$,
アボガドロ定数: $6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$, ファラデー定数: $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$

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

(1) 物質中では、もともと電子があったところに、何らかの理由で電子が不足した部分を生じることがある。

(i) 2000年にノーベル化学賞を受賞した白川英樹博士は、アセチレン分子が分子間で次々に(ア)反応を繰り返しながら結びつく(ア)重合により得られるポリアセチレンの薄膜に、少量のハロゲンを添加すると金属なみに電気を通すことをつぎとめた。この現象は、ハロゲン原子がポリアセチレンから電子を受け取ることで分子鎖中に電子が不足した部分を生じ、別の電子が順送りで動けるようになるためと説明される。また、ハロゲン原子が用いられる理由は、原子が電子1個を受け取って1価の陰イオンになるときに放出されるエネルギーである(イ)が大きいためである。

(ii) ケイ素の単体は、自然界に存在しないので、二酸化ケイ素を強熱して炭素で還元することで行われる。この反応では、ケイ素と毒性の強い気体が生成し、化学反応式は(ウ)と表わされる。半導体であるケイ素に、3個の(エ)をもつアルミニウム原子を少量混入させると、電子が不足した部分を生じ、電気を通しやすくなる。なお、ヘリウムを除き、最外殻電子の数が1~7個の場合、(エ)の数は最外殻電子の数と等しい。このように半導体中に生じた電子が不足した部分のことを(オ)という。

(iii) 物質中の電子が、低いエネルギー状態から高いエネルギー状態へ移動(電子遷移)することを(カ)という。酸化チタン(IV) TiO_2 は、紫外線をあてると、紫外線の吸収とともに電子が(カ)されることで(オ)が生じる。このとき、(オ)は強い酸化力をもっており、 TiO_2 表面での化学反応を促進することで有機化合物を分解できる。このように、光を吸収することで化学反応を促進することができる物質を(キ)という。

(2)(i) 塩化カルシウム 0.100 mol を 500 g の水に溶解させた水溶液と、塩化カリウム 0.100 mol を 500 g の水に溶解させた水溶液を室温で混合した。標準大気圧下、混合後の水溶液を、平衡状態を保ちながらゆっくりと冷却し、 $-1.00 \text{ }^\circ\text{C}$ になったところで十分に長い時間保つと、(ク) g の水が凝固する。なお、混合後の水溶液は理想的な希薄溶液とみなすことができ、塩化カルシウムおよび塩化カリウムは完全に溶解して電離している。また、標準大気圧下での水の凝固点は $0 \text{ }^\circ\text{C}$ であり、水のモル凝固点降下は $1.85 \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$ とする。

(ii) 平均分子量(数平均分子量) (ケ) のポリビニルアルコール 1.00 g を、 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 $27.0 \text{ }^\circ\text{C}$ で水に完全に溶解させて 0.100 L の水溶液をつくると、浸透圧はこの水溶液の液柱の高さで 20.5 mm に相当した。この水溶液の密度を 1.00 g/cm^3 、水銀の密度を 13.6 g/cm^3 、 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ での水銀柱の高さを 760 mm とする。

(3) 酢酸ビニル (コ) kg を全て重合することでポリ酢酸ビニルを得て、これを水酸化ナトリウム水溶液で完全にけん化してポリビニルアルコールを合成した。得られたポリビニルアルコールのヒドロキシ基の 30.0% を、質量パーセント濃度 30.0% のホルムアルデヒド水溶液 (サ) kg を用いて過不足なくアセタール化すると、 1.00 kg のビニロンが得られた。

2. 次の文章を読み、(ア)(キ) には適切な語句、(イ)(エ)(ク) には有効数字 3 桁の数値、(ウ)(カ) には化学式、(コ) には適切な式、(サ) には有効数字 2 桁の数値を入れなさい。また、(オ)(ケ) には下記の選択肢の中から適切な語句を選んで記号 a ~ c で答えなさい。

- (1) 単体のアルミニウム Al は標準状態で (ア) 立方格子の結晶構造をとり、単位格子の一辺の長さ 4.04×10^{-8} cm から計算される密度は (イ) g/cm³ となる。標準大気圧下、25 °C において 1.00 kg の水 H₂O に水酸化カルシウム Ca(OH)₂ を加えて飽和溶液を調製し、これに 5.40×10^{-2} g の Al 粉末を加えた。Al は Ca(OH)₂ および H₂O と Al : Ca(OH)₂ : H₂O = 2 : 1 : 6 のモル比で反応し、(ウ) と気体の水素 H₂ が生成した。充分な時間がたって Al が Ca(OH)₂ 水溶液と完全に反応したとき、生成した H₂ の体積を標準状態の体積に換算すると (エ) mL となる。ただし、25 °C における Ca(OH)₂ の溶解度は 0.150 g/100 g 水であり、H₂ の水溶液への溶解は無視できるものとする。

酸化アルミニウム Al₂O₃ の結晶は、六方最密構造を形成する酸化物イオン O²⁻ と、構造中のすき間に入るアルミニウムイオン Al³⁺ からなる。すき間には、4 個の O²⁻ が囲むすき間 X と 6 個の O²⁻ が囲むすき間 Y の 2 種類があり、結晶全体で X の数は O²⁻ の数の 2 倍、Y は O²⁻ と同数存在する。イオン結晶の構造の安定性はすき間を囲む陰イオンの半径 R とすき間に入る陽イオンの半径 r の比 r/R によって説明できる。Al₂O₃ 結晶の場合、O²⁻ の半径 (1.26×10^{-10} m) と Al³⁺ の半径 (0.680×10^{-10} m) の比から予想されるとおり、Al³⁺ は (オ) 入って安定な構造をつくっている。このような構造をもつ Al₂O₃ に (カ) が不純物イオンとして微量に含まれたものがルビーである。

《(オ) の選択肢 a : X の位置だけに b : X の位置と Y の位置の両方に c : Y の位置だけに》

- (2) 単体のヨウ素 I₂ は常温で昇華性をもつ固体であり、構成粒子がその間にはたらく弱い力によって規則正しく配列していることから (キ) 結晶に分類される。I₂ は水には溶けにくい、ヨウ化カリウム KI の水溶液には三ヨウ化物イオン I₃⁻ を生じて溶ける。標準大気圧下、25 °C において両極に白金を用いて 3.00×10^{-3} mol/L の KI 水溶液 1.00 L を 0.500 A の電流で 386 秒間電気分解した。陰極では H₂O が還元される反応のみが、陽極では I⁻ が酸化されて I₂ が生じる反応のみがおこった。電気分解が終了して充分な時間がたち、水溶液中で可逆反応 $I^- + I_2 \rightleftharpoons I_3^-$ が平衡状態となったとき、I₃⁻ の濃度は 3.30×10^{-4} mol/L であった。これより、この可逆反応の平衡定数は (ク) (mol/L)⁻¹ と求められる。ただし、電気分解の開始から平衡状態への到達までの間、水溶液の体積変化は無視でき、陽極で生じた I₂ はすべて溶け、I⁻、I₂ および I₃⁻ 以外の分子やイオンは $I^- + I_2 \rightleftharpoons I_3^-$ の反応に影響を及ぼさないものとする。

- (3) H₂ および I₂ の結合エネルギーをそれぞれ $Q_1 (> 0)$ [kJ/mol] および $Q_2 (> 0)$ [kJ/mol] とする。以下に示す反応①の活性化エネルギー $E_a (> 0)$ [kJ/mol] は、反応物の結合エネルギーの和 ($Q_1 + Q_2$ [kJ/mol]) と比べると (ケ)。



反応①の逆反応である反応②の活性化エネルギーを $E_b (> 0)$ [kJ/mol] とすると、反応①の反応熱 Q_3 [kJ/mol] は活性化エネルギー E_a および E_b を用いて (コ) [kJ/mol] で表される。

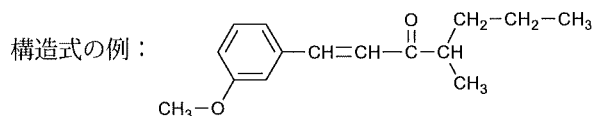
実験で得られた下表のデータを用いると、反応熱 Q_3 は (サ) kJ/mol となる。ただし、活性化エネルギーおよび反応熱は測定の温度範囲 ($372 \text{ °C} \leq T \leq 441 \text{ °C}$) で変わらないものとする。

《(ケ) の選択肢 a : はるかに大きい b : 同じ程度である c : はるかに小さい》

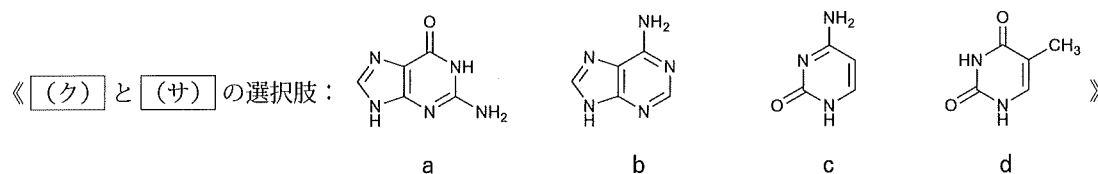
表 標準大気圧下にて 2 つの温度で測定した反応①および②の反応速度定数 k および k' ならびにそれらの自然対数

温度 T [°C]	$1/(T + 273)$ [1/K]	① の k [L/(mol·s)]	$\log_e k$	② の k' [L/(mol·s)]	$\log_e k'$
372	1.55×10^{-3}	5.47	1.70	8.46×10^{-5}	-9.38
441	1.40×10^{-3}	1.40×10^2	4.94	2.51×10^{-3}	-5.99

3. 次の文章を読み、〔ア〕〔セ〕には分子式、〔イ〕〔ウ〕〔キ〕〔シ〕〔ス〕には化合物名、〔エ〕〔オ〕〔カ〕には構造式、〔ケ〕には有効数字3桁の数値、〔コ〕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。また、〔ク〕〔サ〕には下記の選択肢の中から適切な構造式を選んで記号a～dで答えなさい。



- (1) ベンゼン環に酸素原子が結合した一置換芳香族化合物 A, B, C は、分子量 148 で互いに構造異性体であり、炭素、水素、酸素だけから構成されている。
- (i) 化合物 A 44.4 mg を完全燃焼させたところ、二酸化炭素 132.0 mg と水 32.4 mg が生成した。よって、化合物 A の分子式は〔ア〕である。化合物 A をオゾン分解すると、芳香族化合物 D と脂肪族化合物 E が生成した。得られた化合物 D に希塩酸を加えて加熱すると加水分解が起こり、芳香族化合物 F と脂肪族化合物 G が生成した。また、化合物 E を酸化した場合も脂肪族化合物 G が生成した。よって、F と G の化合物名は、それぞれ〔イ〕と〔ウ〕であり、化合物 D の構造式は〔エ〕である。
- (ii) 化合物 B をオゾン分解すると、芳香族化合物 H とホルムアルデヒドが生成した。化合物 H に水酸化ナトリウム水溶液を加えても加水分解されない。一方、化合物 H 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、黄色い沈殿が生成した。よって、化合物 B の構造式は〔オ〕である。
- (iii) 化合物 C はオゾン分解されない。一方、金属触媒下、化合物 C を高温で水素と反応させると、3つのメチル基をもつ芳香族化合物 I が得られた。よって、化合物 C の構造式は〔カ〕である。
- (2)(i) DNA は遺伝情報の伝達において中心的な役割を果たす核酸の1つである。DNA の構成単位は、リン酸、五炭糖である〔キ〕、塩基が、それぞれ脱水縮合した構造をもつヌクレオチドである。DNA の塩基には4種類あり、その1つであるチミン〔ク〕31.5 mg 由来のヌクレオチドの質量は〔ケ〕mg となる。DNA はヌクレオチドどうしが縮合したポリヌクレオチド鎖であり、2本の鎖が互いに巻きあった二重らせん構造をとる。このとき、一方の鎖中の塩基と、他方の鎖中の塩基との間で〔コ〕結合が形成されている。〔コ〕結合をつくる塩基の対は決まっており、例えば、チミン〔ク〕とアデニン〔サ〕は、2本の〔コ〕結合で塩基対を形成している。



- (ii) α -アミノ酸〔シ〕と〔ス〕は、生体のタンパク質を構成する主要な20種類の α -アミノ酸のいずれかであり、それぞれ窒素原子を1つもつ。〔シ〕には不斉炭素原子がなく、〔ス〕には1つの不斉炭素原子が存在する。〔ス〕に濃硝酸を加えて加熱すると黄色になり、さらにアンモニア水を加えて塩基性にしたとき橙黄色になった。また、過剰量の無水酢酸と反応させると、〔シ〕は1か所がアセチル化されたのに対し、〔ス〕は2か所がアセチル化された。1分子ずつの〔シ〕と〔ス〕が、2か所のアミド結合で結合した化合物の分子式は〔セ〕である。