

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, Zn = 65.4, $\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$, $\sqrt{5} = 2.24$

アボガドロ定数: 6.02×10^{23} /mol, 気体定数: 8.31×10^3 Pa·L/(K·mol), ファラデー定数: 9.65×10^4 C/mol

1. 次の文章を読み、(ア) (イ) (ウ) (ク) には有効数字 3 桁の数値、(エ) には整数、(オ) には有効数字 2 桁の数値、(カ) (キ) には適切な語句、(ケ) には物質名、(コ) には化学反応式、(サ) には 30 字程度の適切な日本語を入れなさい。

(1) 気体の二酸化炭素の生成熱が 394 kJ/mol, 液体の水の生成熱が 286 kJ/mol, 気体のアセチレンの燃焼熱が 1300 kJ/mol であるとき, 気体のアセチレンの生成熱は (ア) kJ/mol である。温度 300 K, 圧力 1.01×10^5 Pa におけるアセチレン 260 mg の体積は (イ) L である。この 260 mg のアセチレンを完全燃焼させたときに発生する燃焼熱のすべてが, 300 K の水 100 g の加熱に使われるとすると, 水の温度は (ウ) K となる。ただし, 水はすべて液体とし, 水の比熱は温度によらず 4.20 J/(g·K) で一定とする。

(2) 六方最密構造をとる金属結晶の単位格子中に含まれる金属原子の数は (エ) 個である。亜鉛の結晶は六方最密構造をとり, その単位格子は 2.60×10^{-8} cm と 5.00×10^{-8} cm の長さの辺で構成されているとする。このとき, 亜鉛の結晶の密度は (オ) g/cm³ である。

(3) 鉄の表面に亜鉛をめっきしたものを (カ) という。(カ) の表面が傷つけられ, 鉄が露出したとしても, 亜鉛は鉄よりも (キ) が大きいため, 鉄の腐食を防ぐ効果がある。鉄の表面に亜鉛をめっきするために, 硫酸亜鉛水溶液に鉄電極と白金電極を浸し, 電極を電源につないで 0.250 A の一定電流を (ク) 秒間流した。そのとき, 陽極である白金電極では (ケ) が発生し, 陰極である鉄電極では 3.27 mg の亜鉛が析出した。ただし, 流れた電気量はすべて陽極における (ケ) の発生と陰極における亜鉛の析出に使われたものとする。

(4) 亜鉛の単体を水酸化ナトリウム水溶液と反応させると気体が発生する。このときの化学反応式は (コ) である。この水溶液に塩酸を加えると白色のコロイド粒子が生成した。このコロイド溶液を限外顕微鏡で観察したところ, 光った粒子が不規則に動く様子が見られた。このような粒子の運動をブラウン運動という。コロイド粒子がブラウン運動をする理由は (サ) である。

2. 次の文章を読み、(ア) (エ) には適切な化学式、(イ) (ウ) (オ) (ク) (コ) (サ) には有効数字 2 桁の数値、(カ) (キ) (ケ) には適切な式を入れなさい。

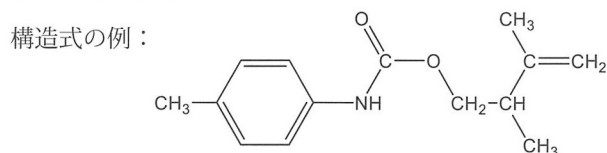
(1) 銀イオン Ag^+ とハロゲン化物イオン X^- からなるハロゲン化銀 AgX のうち、(ア) 以外は水に溶けにくい。(ア) を除く AgX の水への溶解度が小さいという性質を利用して、水溶液に含まれる X^- の濃度を定量する方法がある。いま、濃度が未知の X^- と $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ のクロム酸カリウム K_2CrO_4 の両方を含む 45 mL の水溶液 A に、 $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ の硝酸銀 AgNO_3 水溶液を徐々に加えると、白色の沈殿が生じた。その後、 AgNO_3 水溶液の添加量の合計が 5.0 mL となったときに、クロム酸銀 Ag_2CrO_4 の暗赤色沈殿が生成しはじめた。このときの液体の体積が 50 mL で、白色沈殿と暗赤色沈殿の溶解度積が、それぞれ $1.8 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$ と $3.6 \times 10^{-12} (\text{mol/L})^3$ であるとした場合、液体中に残存する Ag^+ の濃度は (イ) mol/L、 X^- の濃度は (ウ) mol/L と求められる。また、得られた白色沈殿はアンモニア水によく溶けた。以上のことを考慮すると、水溶液 A に含まれていた X^- は (エ) であり、その濃度は (オ) mol/L と求められる。

(2) 内服薬のアスピリンとして知られるアセチルサリチル酸 (HA) は、水中で水素イオン H^+ と陰イオン A^- に電離する弱酸であり、pH がおよそ 1.0 の胃から吸収される。そのメカニズムを理解するために、特殊な膜で仕切られた体積の等しい 2 つの区画 L と R を考える。HA はこの膜を自由に透過できるのに対して、 H^+ や A^- などのイオンは透過できない。また、膜で仕切られた区画 L と R は、pH がそれぞれ 7.0 と 1.0 に常に保たれた水溶液で満たされている。いま、区画 R の水溶液に HA を少量添加して、一定時間が経過すると、両区画の HA の濃度 $[\text{HA}]$ が等しくなって平衡に達した。このとき、温度は 25°C で一定とし、HA の電離定数は $3.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ とすると、区画 R における A^- の濃度 $[\text{A}^-]_{\text{R}}$ は、区画 L における A^- の濃度 $[\text{A}^-]_{\text{L}}$ を使って (カ) と表される。また、 $[\text{HA}]$ は $[\text{A}^-]_{\text{L}}$ を使って (キ) と表される。よって、平衡に達した際の区画 L における HA と A^- の濃度の和は、区画 R の HA と A^- の濃度の和の (ク) 倍であることがわかる。ただし、2 つの区画において、HA は電離平衡の状態にあり、それ以外の化学反応は無視できるものとする。

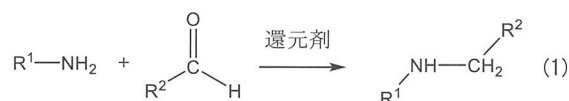
(3) 温度と体積が一定の密閉容器において、理想気体の可逆反応 $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ を考える。正反応 ($\text{A} \rightarrow \text{B}$) の反応速度 v_a は、A の濃度 $[\text{A}]$ と反応速度定数 k_a を使って $k_a[\text{A}]$ と表され、逆反応 ($\text{B} \rightarrow \text{A}$) の反応速度 v_b は、B の濃度 $[\text{B}]$ と反応速度定数 k_b を使って $k_b[\text{B}]$ と表される。密閉容器に含まれる A と B の濃度の和は常に一定とし、 $[\text{A}]$ が変化する速度 v を $v_b - v_a$ とすると、 $v = \text{span style="border: 1px solid black; padding: 0 2px;">(ケ)} \times [\text{A}] + \text{C}$ (C は定数) となる。いま、密閉容器に A だけが存在する状態から $[\text{A}]$ の時間変化を追跡したところ、下の表に示す結果が得られた。時間 t_1 での A の濃度を $[\text{A}]_1$ 、時間 t_2 での A の濃度を $[\text{A}]_2$ とすると、 t_1 から t_2 までの間において、A の平均の濃度 $\overline{[\text{A}]}$ は $([\text{A}]_1 + [\text{A}]_2)/2$ と表され、 $[\text{A}]$ の平均の変化速度 \bar{v} は $([\text{A}]_2 - [\text{A}]_1)/(t_2 - t_1)$ と表される。(ケ) は、 $\overline{[\text{A}]}$ に対する \bar{v} をグラフにして得られる直線の傾きと考えられ、下に示す表から 1 分ごとの間隔で計算した $\overline{[\text{A}]}$ と \bar{v} を使うと、(コ) /min と求められる。さらに、A と B の濃度に変化が見られなくなった平衡状態 (表における時間 ∞) では、正反応と逆反応の反応速度が等しいことを考えると、 k_a は (サ) /min と求めることができる。

時間 [min]	0	1	2	∞
$[\text{A}]$ [mol/L]	1.00	0.75	0.60	0.40

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



- (1) 化合物 A, B はともに、2つのヘキソースが(ア)結合により連結した分子量(イ)の二糖である。化合物 A は、グルコースの1位のヒドロキシ基とフルクトースの(ウ)位のヒドロキシ基との間で脱水縮合したスクロースである。一方、化合物 B が縮重合した化合物 C は、ある天然繊維の主成分で、化学繊維の原料としても広く利用されている。例えば、この化学繊維の1つであるアセテート繊維は次のようにつくられる。まず、化合物 C と無水酢酸を反応させて、すべてのヒドロキシ基を(エ)化した化合物 D を得る。次に、化合物 D の(エ)結合を部分的に加水分解して化合物 E を得る。その後、化合物 E を有機溶媒に溶かして紡糸することで、アセテート繊維を得る。ここで、化合物 E の化合物名は(オ)である。また、化合物 C と無水酢酸を用いて化合物 D を 72.0 g 合成するためには、(カ)g の無水酢酸が必要である。ただし、化合物 C, D の両端の単糖構造は考慮しないものとし、化合物 C の各ヒドロキシ基と無水酢酸は 1 : 1 の比で完全に反応するものとする。
- (2)(i) 化合物 F, G は、天然タンパク質を構成している主要な α -アミノ酸である。化合物 F は植物のタンパク質に多く含まれ、2.8 の等電点を示す。一方、化合物 G はヒトの必須アミノ酸であり、キサントプロテイン反応を示す。化合物 F の α 位の炭素に直接結合したカルボキシ基と、化合物 G のカルボキシ基がメタノールでエステル化された化合物 H のアミノ基を脱水縮合させると、分子量 294 の人工甘味料 I が生成する。化合物 F の化合物名は(キ)、化合物 G の化合物名は(ク)である。
- (ii) 式 1 に示すように、適切な還元剤の存在下でアミンとアルデヒドを反応させ、窒素原子に結合している水素原子がアルキル基で置換されたアミンを生じる反応を、還元的アミノ化反応とよんでいる。



この還元的アミノ化反応により、人工甘味料 I と分子量 100 の化合物 J から異なる人工甘味料 K をつくることできる。化合物 J は、炭素、水素、酸素だけから構成され、不斉炭素原子をもたず、同じ環境にある(等価な)3つのメチル基と、1つのアルデヒド基をもっている。(ケ) mg の化合物 J を完全燃焼させたところ、二酸化炭素 99.0 mg と水 40.5 mg が生成した。したがって、化合物 J の構造式は(コ)であり、人工甘味料 K の分子式は(サ)である。

- (3) 化合物 L は、炭素、水素、酸素だけから構成される分子量 148 の化合物であり、ベンゼン環上に2つの置換基をもっている。化合物 L にナトリウムを反応させると、水素が発生した。また、化合物 L をオゾン分解すると、化合物 M と化合物 N が得られた。化合物 M は、イソプロピルベンゼンを空気酸化して得た過酸化物を希硫酸で分解することにより、フェノールと共に生成する化合物である。化合物 N のカルボニル基を還元することで、化合物 P が得られた。次に、1 mol の化合物 P と 1 mol の化合物 Q を、酸触媒を用いて反応させたところ、新たな6員環が形成され、不斉炭素原子を1つもつ化合物 R と水が、それぞれ 1 mol 得られた。なお、化合物 Q はヨードホルム反応を示し、工業的には塩化パラジウム(II)と塩化銅(II)を触媒に用いたエチレンの酸化により製造される。したがって、化合物 L の構造式は(シ)、化合物 O の構造式は(ス)、化合物 R の構造式は(セ)である。