

化学問題

(解答はすべて化学解答用紙に記入すること)

【注意】

1. 必要があれば次の値を用いよ。

原子量

$$H = 1.0, C = 12, O = 16, I = 127$$

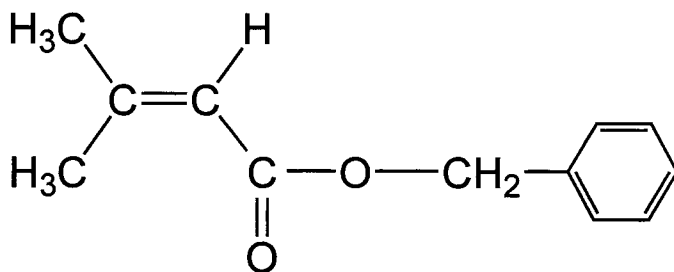
アボガドロ定数

$$N_A = 6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$$

気体定数

$$R = 8.3 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

2. 構造式は下に示す例にならって書くこと。



〔1〕 ダイヤモンドに関する次の文章を読んで、問1～問5に答えよ。

ダイヤモンドは炭素原子どうしが共有結合により三次元的につながった、極めて硬く、また融点が高い物質である。全ての炭素原子はそれぞれ等距離にある隣の4つの炭素原子と結合している。密度を測定することにより、炭素—炭素結合の長さを求めることができる。一つの炭素原子の近傍の構造として、図1〔A〕のように立方体の中心(O)と、4つの頂点(P, Q, R, S)のみに炭素原子が位置した構造を考え、この立方体の一辺の長さを a (m)、炭素—炭素結合の長さを d (m)とする。ダイヤモンドの結晶の単位格子は、〔B〕に示すように一辺が $2a$ の立方体であり、その中に〔A〕の立方体が互いに辺を共有しながら4個含まれている。すなわち、単位格子〔B〕は、面心立方格子の構造〔C〕と、それと同じ大きさの立方体を8等分した一辺が a の小さな立方体のうち、実線で示した4個の立方体の中心に炭素原子が存在する構造〔D〕を重ね合わせたものに一致する。

問1 ダイヤモンドの密度は 3.5 g/cm^3 である。この値を用いて、単位格子〔B〕の体積を m^3 の単位で求め、有効数字2桁で答えよ。解答欄には計算過程も示せ。

問2 炭素—炭素結合の長さ d を a を用いて表せ。

問3 $\sqrt{3} = 1.7$ として d^3 の値を求め、有効数字2桁で答えよ。解答欄には計算過程も示せ。

問4 黒鉛(グラファイト)、ダイヤモンド、フラーレンなどのように、同じ元素の単体でありながら互いに性質の異なるものを何と呼ぶか。

問 5 ダイヤモンドの全ての結合を切断して炭素原子を生成するのに必要なエネルギーを結合の数で割ると、ダイヤモンドの炭素—炭素結合の平均結合エネルギー(D)が求まる。次の値を用いて D の値を計算し、有効数字 3 桁で答えよ。解答欄には計算過程も示せ。なお、生成熱は、炭素の単体として黒鉛を用いて求められた値である。

ダイヤモンドの燃焼熱	395.4 kJ/mol
炭素原子の生成熱	-716.7 kJ/mol
二酸化炭素の生成熱	393.5 kJ/mol

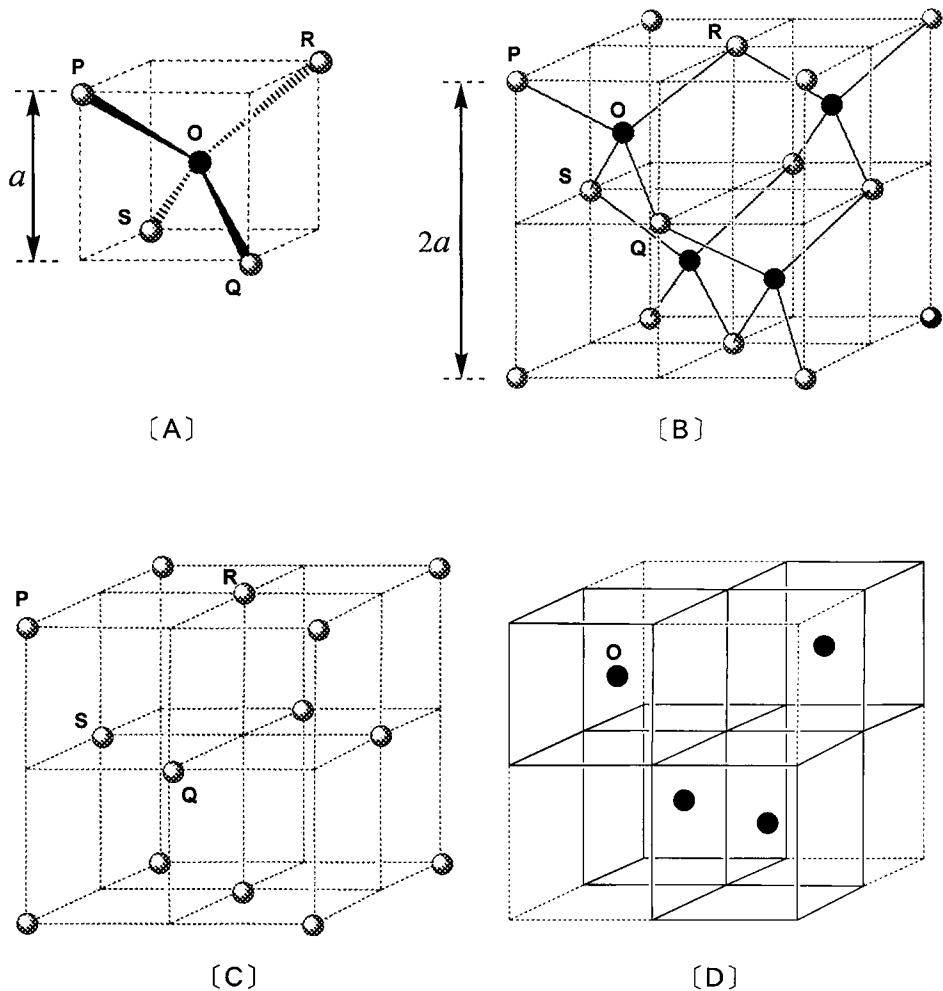


図 1

〔2〕 水溶液の電気伝導に関する次の文章を読んで、問1～問5に答えよ。

純粋な水(純水)に比べて海水は容易に電気を通す。すなわち、イオンを含んだ水は、純水に比べて電気抵抗が小さい。単位面積、単位長さあたりの電気抵抗を電気抵抗率というが、その逆数である電気伝導率は、電気の通しやすさの指標となる。水に少量のイオンが溶け込んでいる場合は、電気伝導率はイオンの濃度に比例して大きくなるが、同じ濃度においてもイオンの種類によってその値が異なる。複数の種類のイオンが溶けている希薄な水溶液の電気伝導率 C は、中に溶けている各イオン ($A^+, B^+, \dots, X^-, Y^-, \dots$) の 1 mol/l あたりの電気伝導率 ($C_{A^+}, C_{B^+}, \dots, C_{X^-}, C_{Y^-}, \dots$) と各イオンの濃度の積で表される各イオンの電気伝導率の和をとって

$$C = C_{A^+}[A^+] + C_{B^+}[B^+] + \dots + C_{X^-}[X^-] + C_{Y^-}[Y^-] + \dots$$

で近似できる。

なお、酢酸の 25°C における電離定数として $1.78 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ の値を用いよ。

問1 次の文章は純水の電気伝導について述べられている。 ～

に適切な語句または数値を補い文章を完成させよ。

純水もわずかに電離しており、 イオンと イオンを生じて水の電気伝導を担っている。 25°C ではこれらのイオンの濃度はともに $1.0 \times$ mol/l である。水溶液中で イオンと イオンから水ができる反応は熱を する反応であり、この化学平衡を考えると、純水を 25°C から 40°C に加熱するとこれらのイオンの量はともに する。

問 2 純水を空気にさらすと、電気伝導率の値が増加する。その理由を 50 字以内で記せ。なお、乾燥空気の組成は右の通りである。

乾燥空気の組成

窒素	78.08 %
酸素	20.95 %
アルゴン	0.93 %
二酸化炭素	0.037 %
その他	0.003 %

問 3 難溶性の塩 AgCl の水への溶解度を、電気伝導率を測定することによって求めることができる。この場合、溶け込むイオンの量が少ないため、純水が担う電気伝導率の寄与を考慮する必要がある。25℃において、 AgCl を純水に飽和させた水溶液の電気伝導率を C 、純水の電気伝導率を C_w 、 Ag^+ イオン、 Cl^- イオン 1 mol/l あたりの電気伝導率をそれぞれ C_{Ag^+} 、 C_{Cl^-} とするとき、25℃における AgCl 飽和水溶液の濃度を mol/l の単位で表す式を示せ。なお、水溶液に溶けた AgCl はすべて Ag^+ イオン、 Cl^- イオンに電離しているものとする。

問 4 ある濃度の酢酸水溶液(A)と、その水溶液を純水で 10 倍に希釈した水溶液(B)がある。25℃においてこれらの水溶液の電気伝導率を測定して比較したところ、水溶液(B)の電気伝導率は水溶液(A)の電気伝導率の 0.30 倍であった。なお、水溶液(A)、(B)の電気伝導率は、酢酸が電離して生成したイオンのみで決まり、水の電離は無視できるものとする。

- (1) 酢酸の電離平衡を考慮して水溶液(A)の酢酸の電離度を計算し、有効数字 2 桁で答えよ。導く過程も解答欄に記せ。
- (2) 水溶液(A)の濃度を計算し、有効数字 2 桁で答えよ。導く過程も解答欄に記せ。

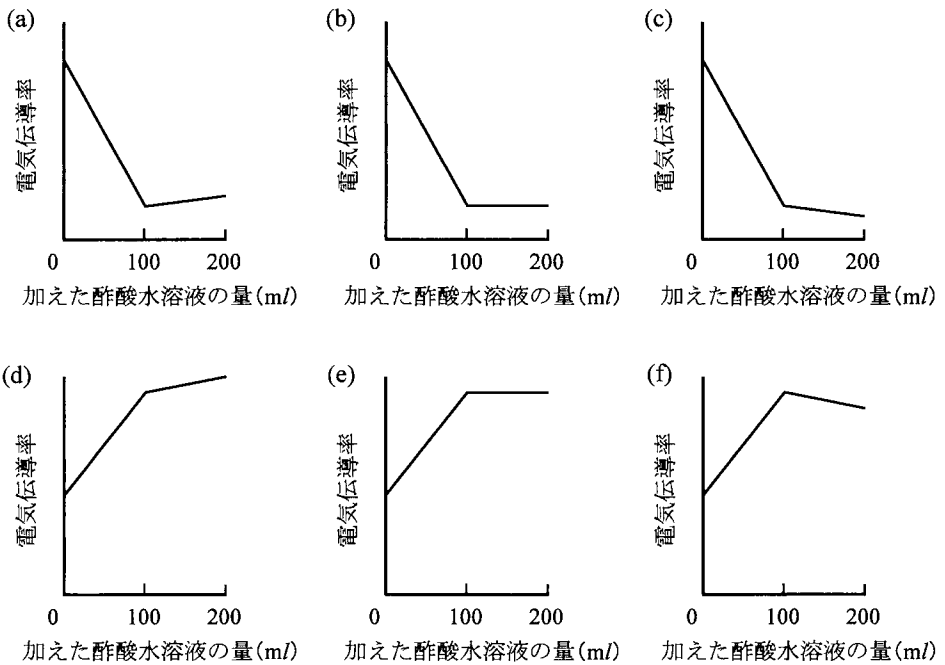
問 5 25℃においてNaOH水溶液にHCl水溶液または酢酸水溶液を加えていくときの電気伝導率の変化を考える。イオン1 mol/lあたりの電気伝導率の相対比として $C_{\text{H}^+} : C_{\text{OH}^-} : C_{\text{Cl}^-} : C_{\text{Na}^+} : C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 70 : 40 : 15 : 10 : 8$ の値を用いよ。

(1) 0.010 mol/lのNaOH水溶液100 mlに0.010 mol/lのHCl水溶液を

- (i) 100 ml 加えたとき,
- (ii) 200 ml 加えたとき

の電気伝導率は、HCl水溶液を加える前の電気伝導率のそれぞれ何倍になるか。有効数字2桁で答えよ。

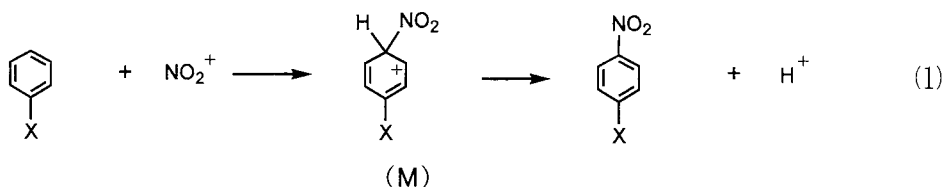
(2) 0.010 mol/lのNaOH水溶液100 mlに0.010 mol/lの酢酸水溶液を加えていくときの電気伝導率の変化として適当なグラフは以下のうちのどれか、記号で答えよ。



〔3〕 芳香族化合物の反応に関する次の【I】と【II】の2つの文章を読んで、問1～問6に答えよ。

【I】

ベンゼンのニトロ化反応は、式(1)に示すように、途中で陽イオン(M)が生成する過程を経て進行する。このように、連続する反応過程の間に一時的に生成する化合物を反応中間体と呼ぶ。ここでは、一例として置換基Xのパラ位での置換反応を示した。



ベンゼン環へのニトロ化反応において、生成物を基準とした反応物のエネルギーを E_1 、反応途中におけるエネルギーの極大値をそれぞれ E_2 、 E_4 、極小値を E_3 とすると、反応の進行に伴うエネルギーの変化は図1のように示される。

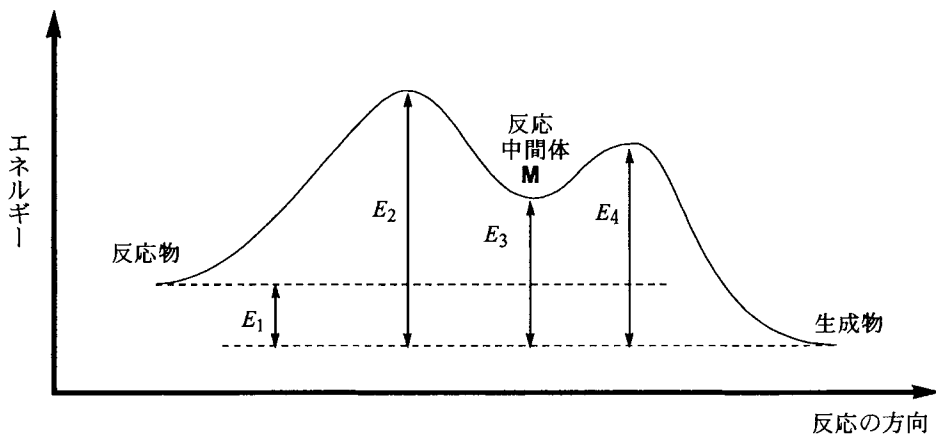


図1

一般に、活性化エネルギー E と反応速度定数 k との関係は、定数 A 、絶対温度 T 、および気体定数 R を用いて式(2)で表される。

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (2)$$

これはアレニウスの式と呼ばれ、反応速度から活性化エネルギーを求める関係式としてよく利用される。

式(2)の両辺の自然対数をとると、

$$\log_e k = -\frac{E}{RT} + \log_e A \quad (3)$$

となる。

異なる温度での反応速度定数を求め、式(3)を用いて縦軸に $\log_e k$ の値、横軸に $\frac{1}{T}$ の値をとりその関係を図示すると、 $\log_e k$ の値は温度の上昇とともに (ア) する直線関係が得られる。また、活性化エネルギーの大きい反応ほど、傾きの絶対値は (イ) なり、速度定数の温度依存性が (ウ) ことを示している。

反応速度を決定する活性化状態は寿命の短い不安定な状態であり、その構造や性質を詳しく調べることは困難である。しかし、図1のMのような反応中間体は、活性化状態に近い構造ならびに性質を有していると考えられる。したがって、反応中間体の安定性と反応速度の間には強い相関がある。

式(1)に示す反応を例にとり、反応速度に及ぼす置換基の影響を考えてみよう。反応中間体(M)は六員環に正電荷を有する陽イオンであるから、置換基Xが環に電子を与える性質(電子供与性)が強いとMはより安定になる。一方、反応物は電荷を持たないので、安定性に及ぼす置換基の影響は小さい。したがって、置換基Xの電子供与性が強いと、第一段階の活性化エネルギーは(エ)、Mの生成速度は(オ)。またこの場合、式(1)全体の反応速度は(カ)。

次に、置換基による反応速度定数の変化と活性化エネルギーの変化を関係づける式を導いてみよう。式(3)において、置換基Xを有する反応物の反応速度定数および活性化エネルギーを k_X , E_X とし、置換基としてYを有する場合のそれらを k_Y , E_Y とする。定数Aが置換基によって変化しないという条件のもとに、置換基X, Yを有する反応物それぞれについて式(3)をつくり、その差をとると式(4)が得られる。

$$\log_e(k_X/k_Y) = -(E_X - E_Y)/RT \quad (4)$$

$\Delta E_{XY} = E_X - E_Y$ とおくと式(5)が得られ、速度定数の比から活性化エネルギーの差(ΔE_{XY})を求めることができる。

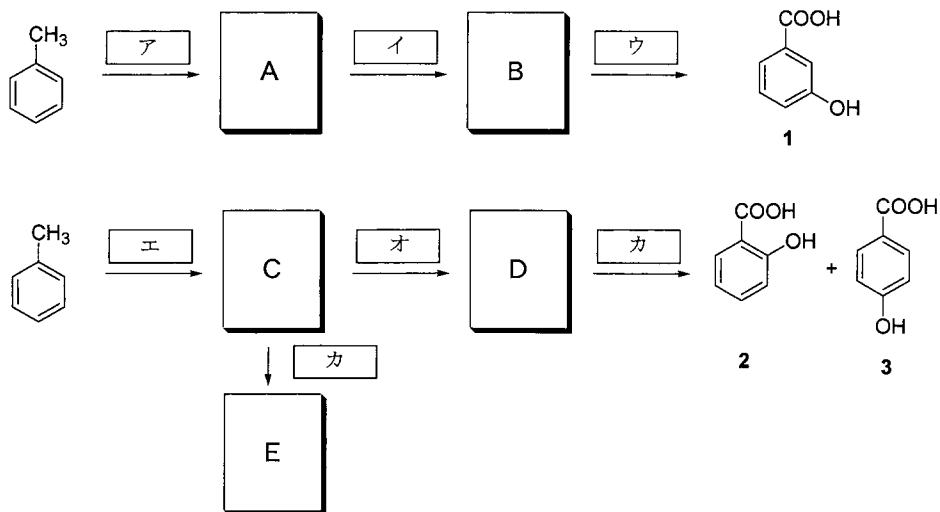
$$\Delta E_{XY} = -RT \log_e(k_X/k_Y) \quad (5)$$

この式は、異なる位置に置換基を有する化合物の反応性を比較する場合にも適用できる。

- 問 1 式(1)の反応において、反応物から反応中間体(M)に至る第一段階の反応の活性化エネルギー、Mから生成物に至る第二段階の反応の活性化エネルギーを、それぞれ E_1 , E_2 , E_3 , E_4 を用いて表せ。
- 問 2 (ア)~(カ)の空欄にあてはまる、大小あるいは増減を示す語句を解答欄に書け。
- 問 3 ある反応の速度を測定したところ、反応温度を 250 K から 300 K に上げると、反応速度定数は 100 倍になった。この反応がアレニウスの式に従うとして、反応速度定数が 250 K の時の 1000 倍になる温度を求め、有効数字 3 桁で答えよ。また、計算過程も示せ。
- 問 4 一つの置換基を有するあるベンゼン誘導体のニトロ化を 300 K で行ったところ、パラ置換体とメタ置換体の生成比が 16 : 1 となった。パラ置換体を生成する反応とメタ置換体を生成する反応の活性化エネルギーの差を kJ/mol の単位で求め、有効数字 2 桁で答えよ。ただし、 $\log_e 2$ として 0.69 の値を用いよ。

【Ⅱ】

芳香族化合物は、ベンゼン環上の置換基の種類により置換反応の起こる場所が異なる。例えば、アルキル基やヒドロキシ基(-OH)を持つ芳香族化合物は、そのオルト位とパラ位に置換反応が起きやすく、カルボキシル基(-COOH)を有する場合はメタ位に起こりやすい。このような性質を配向性という。



反応条件

- (1) KMnO₄ 水溶液中で加熱し、その後、うすい酸で中和する。あるいは、触媒存在下で酸素または過酸化水素を作用させる。
- (2) 濃硫酸を加えて加熱する。
- (3) NaOH でアルカリ融解し、その後、うすい酸で中和する。

図 2

問 5 図 2 に、トルエンから **1** ~ **3** の化合物を合成する経路を示した。化合物 **E** に FeCl₃ 水溶液を加えると赤紫色を呈した。 **ア** ~ **カ** にあてはまる反応条件の番号を選び、化合物 **A** ~ **E** の構造式を示せ。二つある場合は両方を記せ。

問 6 化合物 **2** と **3** を単離し、それぞれを臭素化した時に得られる臭素原子が一つ導入された置換生成物の構造式を、配向性を考慮して示せ。二つある場合は両方を記せ。

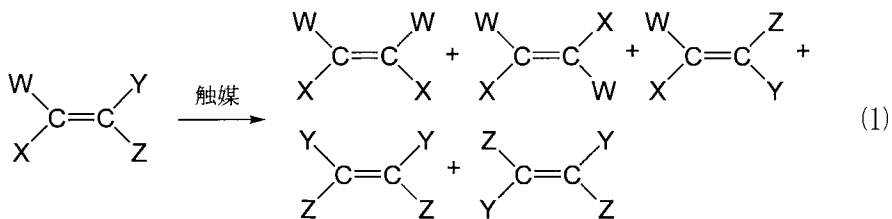
〔4〕 エステルに関する次の【I】と【II】の2つの文章を読んで、問1～問6に答えよ。

【I】

不斉炭素原子が含まれているエステル(A)を分析したところ、Aの分子式は $C_{14}H_{18}O_2$ であった。Aを加水分解して得られるアルコール(B)には不斉炭素原子がなく、カルボン酸(C)には不斉炭素原子が含まれていた。Bは酸触媒を用いてプロピレンに水を付加させることによっても得られ、また、Bを酸化するとアセトンが生成した。Cはベンゼン環のパラ位に置換基をもつ芳香族カルボン酸であり、Cを取り出して臭素と反応させると、臭素の赤褐色が消えて無色になったことから、Cには二重結合が存在することがわかった。そこで、Aに対して触媒を用いてメタセシス反応(補足説明を参照のこと)を行った結果、生成物としてDの他に、シス体とトランス体の混合物であるEが得られた。Dにはエステル結合は含まれておらず、Eにエステル結合が含まれていた。

補足説明

メタセシス反応とは、触媒の存在下にアルケンの二重結合の組みかえが起こる反応であり、2005年のノーベル化学賞の対象となった。式(1)にその例を示す。ここでW、X、Y、Zは、水素原子やアルキル基を含む種々の置換基である。



- 問 1 化合物 B の酸化により得られるアセトンは、酢酸カルシウムを乾留(空気の流通を遮断した条件で加熱分解)することによっても生成する。この実験をおこなったとき、アセトンが気体として発生した後に残る固体の化合物名を示せ。
- 問 2 化合物 C の構造式を示せ。ただし光学異性体の構造は区別しなくてよい。
- 問 3 化合物 C に臭素を作用させたときに得られる付加反応の生成物の構造式を示せ。ただし光学異性体の構造は区別しなくてよい。
- 問 4 E のトランス体の構造式を示せ。ただし光学異性体の構造は区別しなくてよい。

【II】

油脂は三価アルコールであるグリセリン(1, 2, 3-プロパントリオール)と長鎖脂肪酸とのエステルである。一般に常温で固体の油脂は飽和脂肪酸より構成されるものが多く、常温で液体の油脂は不飽和脂肪酸や低級脂肪酸(炭素数が4から7程度の芳香環を含まないカルボン酸)より構成されるものが多い。油脂の不飽和度を表すのにヨウ素価が使われ、油脂 100 g に付加するヨウ素の質量(グラム数)で表される。不飽和脂肪酸や低級脂肪酸からなる油脂の場合、常温で液体のものが多くなる理由は、以下のように脂肪酸の性質によって説明される。

炭素数が9を越える脂肪酸の水に対する溶解度は 。このように脂肪酸の性質には、極性を有する 基部分よりも、 基部分の疎水性が大きく影響する場合がある。一般に分子量が大きくなると、 基が互いに強く引き付けあう が大きくなるため、密に詰まった構造をとって固体になりやすい。飽和脂肪酸は 構造をとって平行に並びあうことができ、互いの構造が邪魔をしないために比較的容易に固化する。一方、分子量が小さいと、 が小さくなるために融点が低くなる。不飽和脂肪酸の場合には、分子どうしが並びにくくなって固化しにくい。また、天然の不飽和脂肪酸の二重結合は 型がほとんどであるため、分子は二重結合の所で大きく 構造をとる。

問 5 ～ にあてはまる語句を、次の一群の中から最も適切と思われるものを選択してAからZまでの記号で答えよ。ただし、同じ番号の欄には同じ語句が入る。

- A. 炭化水素, B. ヒドロキシ, C. カルボニル, D. アルケン,
E. エステル, F. カルボキシル, G. 還元された,
H. 酸化された, I. 酸化力, J. 電気陰性度, K. 溶解性,
L. 水素結合, M. 共有結合, N. イオン結合, O. 高い,
P. 低い, Q. 反応速度, R. 分子間力, S. 分極, T. シス,
U. トランス, V. 真っすぐに近い, W. 枝分かれした,
X. けん化した, Y. 付加した, Z. 折れ曲がった

問 6 加水分解すると1:1:1:1の物質質量比で、オレイン酸($C_{17}H_{33}COOH$), リノール酸($C_{17}H_{31}COOH$), リノレン酸($C_{17}H_{29}COOH$)とグリセリンを与える油脂がある。この油脂のヨウ素価を計算し、有効数字3桁で答えよ。