

# 化 学

(4 問題 100 点)

## 化学問題 I

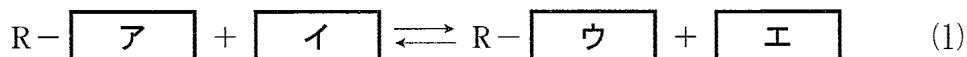
次の文(a), (b)を読んで, 問 1 ~ 問 6 に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。ただし, 原子量は  $H = 1.00$ ,  $C = 12.0$ ,  $O = 16.0$ ,  $Na = 23.0$ ,  $Cl = 35.5$  とする。

(a) ある高分子化合物を濃硫酸で処理すると, ベンゼン環部分で反応し, 多数の強酸性の官能基をもつ樹脂 A が得られる。A は 3 次元の網目状に連結された構造をもつため水中でも樹脂の形は保持されるが, 下線部①の官能基中の水素イオンは, 樹脂に接する水溶液中の陽イオンで可逆的に置換される。A は十分な量の塩酸ですすいだ後, 純水により塩酸を完全に洗い流すことで精製される。精製後, 水分を除去した 1000 g の A には, 下線部①の官能基が 2.50 mol 含まれている。この樹脂 A を 30.0 g とりビーカーに入れた。そこへ, 濃度 0.100 mol/l の食塩水 500 ml をよく攪拌しながら加えたところ, 樹脂と溶液との全量が 520 ml となって, 樹脂はビーカーの底に沈んだ。次に, 樹脂をビーカーの底に残したまま, 溶液部分を全て別のビーカーに回収した。この回収した溶液を換気に注意しながら, 蒸発皿とガスバーナーを用いて水分が完全に無くなるまで加熱したところ, 1.17 g の固形物が残った。

ここでは, 樹脂 A および溶液の体積は, 反応の前後で変化しないものとする。溶液相(樹脂外)の物質のモル濃度は, 溶液の体積 1 l あたりで表し, 樹脂相(樹脂内)の下線部①の官能基のモル濃度は, 樹脂の体積 1 l あたりで表すこととする。溶液中の強酸や強塩基からなる物質は, 完全に解離するものとする。加熱以外の操作では, 溶液中の物質は蒸発しないものとする。

問 1 下線部①の官能基の名称を記せ。

問 2 樹脂Aの示性式において、下線部①の官能基の部分を除いた部分の構造をRと略記(例えばアミノ基をもつ樹脂の場合、R-NH<sub>2</sub>)すると、下線部②における反応は、次の(1)式で表すことができる。 ア と ウ には適する原子団を、また、 イ と エ には適するイオン式を答えよ。



問 3 上の(1)式の反応に化学平衡の法則が成立するとしたとき、下線部②の状態における ア ~ エ の原子団やイオンのモル濃度[mol/l]を有効数字3けたで答えよ。

問 4 上の(1)式の反応の平衡定数  $K$  の値を有効数字3けたで答えよ。

(b) 上で述べた実験により、樹脂Aの基本的な性質がわかった。ここでは、目的にあわせて効率良く樹脂Aを利用するための理論的計算をおこなうことにする。いま、1回の反応に用いる樹脂Aに含まれる下線部①の官能基の量を  $x$  [mol]とする。また、(1)式における反応前および反応後の イ の量をそれぞれ  $y$  [mol]および  $y_1$  [mol]とする。平衡定数  $K$  は、 $x$ 、 $y$ 、 $y_1$  を用いて、次の(2)式で表すことができる。

$$K = \frac{y_1^2 - \text{オ} y_1 + y^2}{y_1(y_1 + \text{カ})} \quad (2)$$

ここで、問4で求めた  $K$  の値を誤差のない数値とみなして、上の(2)式に代入すると、 $y_1$  は、 $x$ 、 $y$  を用いて、次の(3)式で表すことができる。

$$y_1 = \frac{\text{キ}}{\text{ク}} \quad (3)$$

反応前の イ の量  $y$  および平衡定数  $K$  の値を変化させずに、(3)式の値を小さくするもっとも簡単な方法は、1回の反応に用いる樹脂Aの量を増やすことで

ある。たとえば、(3)式において  $x$  の値を 2 倍すれば、このときの(3)式の値を簡単に算出することができる。

しかし、<sup>④</sup>同じ  $2x$  [mol] の下線部①の官能基を含む樹脂 A を用いるとしても、はじめに  $x$  [mol] の下線部①の官能基を含む樹脂 A を用いた後に、下線部③のようにして回収した溶液に対して、あらたに  $x$  [mol] の下線部①の官能基を含む樹脂 A を用いた方が効率的であることが知られている。この 2 回目の反応後の イ の量を  $y_2$  [mol] とする。 $y_2$  は、 $x$ 、 $y$  を用いて  $y_1$  を消去した形で表すと、次の(4)式で与えられる。

$$y_2 = \frac{\text{ケ}}{\text{コ}} \quad (4)$$

問 5 オ ~ コ に適する式を答えよ。

問 6 下線部④に示された方法で、樹脂 A と濃度 0.100 mol/l の食塩水 500 ml との反応をおこなった。はじめの イ の量に対する 2 回目の反応後の イ の量の割合を 1.00 パーセントとするためには、1 回当たり何 g の樹脂 A を用いればよいか。有効数字 3 けたで答えよ。

## 化学問題 II

次の文(a), (b)を読んで, 問1~問5に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。ただし, 原子量は  $\text{Li} = 6.94$ ,  $\text{C} = 12.0$ ,  $\text{O} = 16.0$ ,  $\text{S} = 32.0$  とする。

(a) 炭素の単体の一つである黒鉛では, 図1に示すように炭素原子は他の3個の炭素原子と  結合して, 巨大な平面状網目構造をつくる。平面網目間(層間)は弱い  により結合している。そのため, 黒鉛の層間距離は容易に変化するので, 多くの原子, 分子を挿入させたり, 脱離させたりすることができる。この現象を利用しているのがリチウム二次電池である。

リチウム二次電池では適当な有機溶媒中で正極からリチウムイオンが脱離し, 負極の黒鉛の層間にリチウムイオンが取り込まれることにより充電反応が生じる。この負極の充電反応を考えてみる。いま, 炭素  $n$  [mol] に対して, リチウムイオン 1 mol が黒鉛中に取り込まれ,  $\text{LiC}_n$  という化合物ができたとする。この反応式を電子  $e^-$  を含んだ式で表すと,

となる。黒鉛の層間にリチウムがもっとも多く取り込まれた場合, リチウムは, 黒鉛のすべての平面状網目構造に対して図2の配置をとり, 黒鉛の層間では1層である。したがって, このときの  $n$  は  となる。

問1  ~  にそれぞれ適切な語句, 化学式, 数値を入れよ。

問2 下線部①の  $\text{LiC}_n$  を大気中に出すと, 大気中の水分と反応して分解し, 黒鉛層内からリチウムイオンを放出する。このときの反応式を記せ。ただし,  $\text{LiC}_n$  は金属リチウムと似た性質を示すことが知られている。

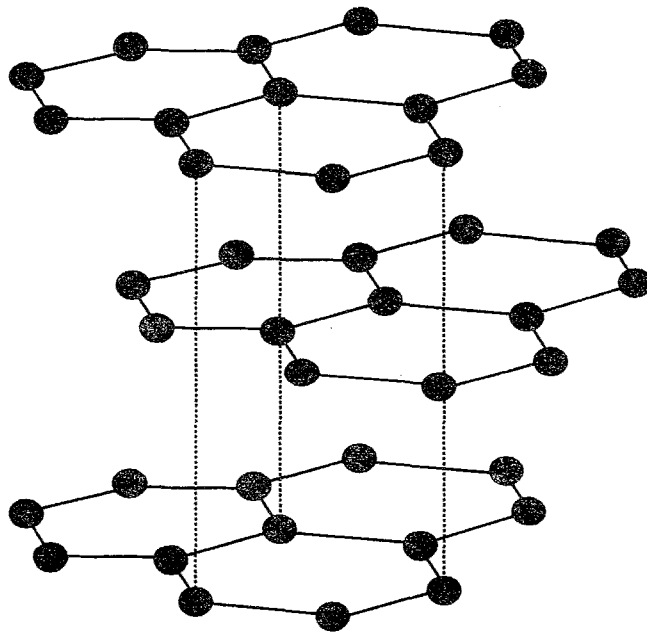


図 1

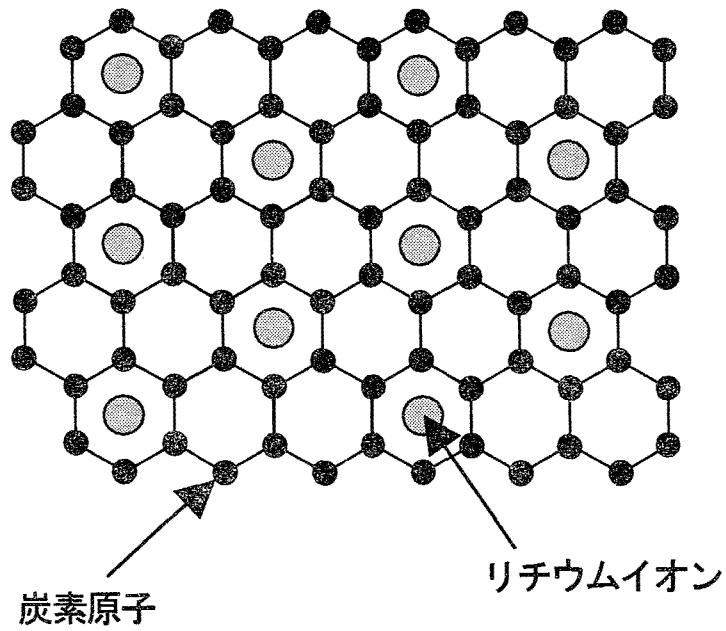


図 2

この問題は次のページに続いている。

(b) 次に図3に示すように配線し、リチウム二次電池を用いて鉛蓄電池を充電してみよう。鉛蓄電池を使用する放電反応の逆向きの反応が充電反応であるので、電極Ⅰの充電反応を電子  $e^-$  を含んだ式で表すと、

オ

であり、また、同様に電極Ⅱの充電反応は、

カ

となる。このとき、リチウム二次電池の負極の質量は 2.30 g 減少した。この質量変化から計算すると、リチウム二次電池から鉛蓄電池に流れた電子の物質量は  mol である。したがって、理論的には電極Ⅰの質量減少は  g となる。しかしながら、実際には電極Ⅰの質量減少は 9.80 g であった。

問 3  と  にそれぞれ適切な化学式を入れよ。

問 4  と  にそれぞれ適切な数値を有効数字 3 けたで入れよ。

問 5 リチウム二次電池が放電したエネルギーの何パーセントが鉛蓄電池の充電に利用されたか。有効数字 3 けたで求めよ。

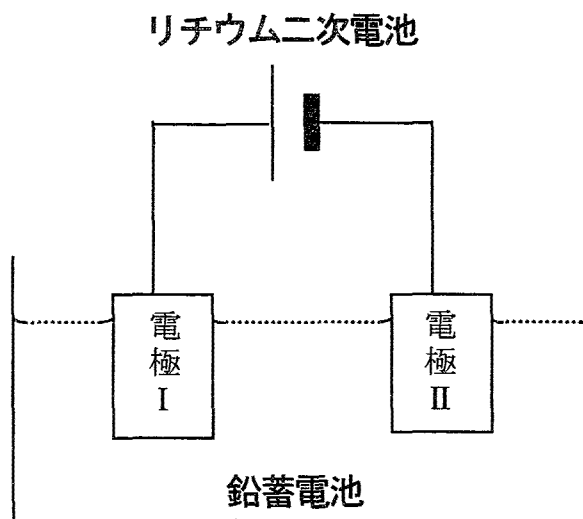


図 3

## 化学問題 Ⅲ

次の文を読んで、問1～問6に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。  
ただし、原子量は  $H = 1.00$ ,  $C = 12.0$ ,  $N = 14.0$ ,  $O = 16.0$  とし、気体の  $1.00$  mol の体積は標準状態で  $22.4$  l とする。また、有機化合物の構造については立体異性体までを考慮するものとする。

化合物A (分子式:  $C_{15}H_{20}N_2O_2$ ) のアミド結合を完全に加水分解したところ、化合物B (分子式:  $C_4H_6O_2$ )、化合物C、化合物D (分子式:  $C_4H_{11}N$ ) からなる混合物<sup>①</sup>が得られた。化合物Bは鎖式(非環式)化合物であり、化合物Cはベンゼン誘導体であることがわかっている。下線部①の混合物に十分量の希塩酸とジエチルエーテルを加えたところ、化合物Bだけがジエチルエーテルに溶け込んだ。次に、取り出したジエチルエーテル溶液に十分量の炭酸水素ナトリウム水溶液を加えたところ、化合物Bが水溶液に溶け込んだ。また、下線部①の混合物に十分量の水酸化ナトリウム水溶液とジエチルエーテルを加えたところ、化合物Dだけがジエチルエーテルに溶け込んだ。

化合物B (0.200 g) は白金<sup>②</sup>の存在下、水素<sup>③</sup>を吸収して化合物Eとなった。化合物Eは  基<sup>④</sup>を有しており、これを硫酸<sup>⑤</sup>とともに2-メチル-1-プロパノール(イソブチルアルコール)中で加熱したところ、エステルが生成した。

下線部②と④で示された物質は、化学反応に対する役割から  と呼ばれ、一般に少量ではたらき、反応の  を低下させ  を増大させる一方、反応熱を変化させない。また、 が反応する物質と混ざり合って作用するか、混ざり合わずに作用するかによって、 を分類することができる。この観点からは、下線部④の物質は  に分類できる。

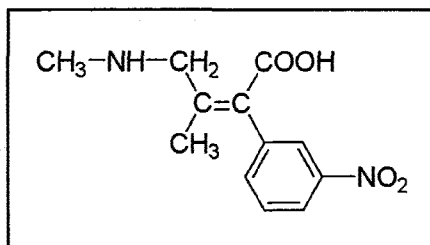
問1  ～  にそれぞれ適切な語句を記入せよ。

問2 下線部③について、吸収される水素の標準状態での体積( $l$ )を有効数字3けたで答えよ。

問 3 下線部⑤のエステルの分子式を示せ。

問 4 化合物Bについて、問題文の条件に合致するものの構造式を記入例にならってすべて示せ。

構造式の記入例：



問 5 化合物Cについて、問題文の条件に合致するものの構造式を問4の記入例にならってすべて示せ。

問 6 分子式(C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>N)を有する化合物には複数の構造が考えられるが、その中には問題文の条件から化合物Dとはなり得ないものもある。化合物Dになり得ないものの構造式を問4の記入例にならってすべて示せ。

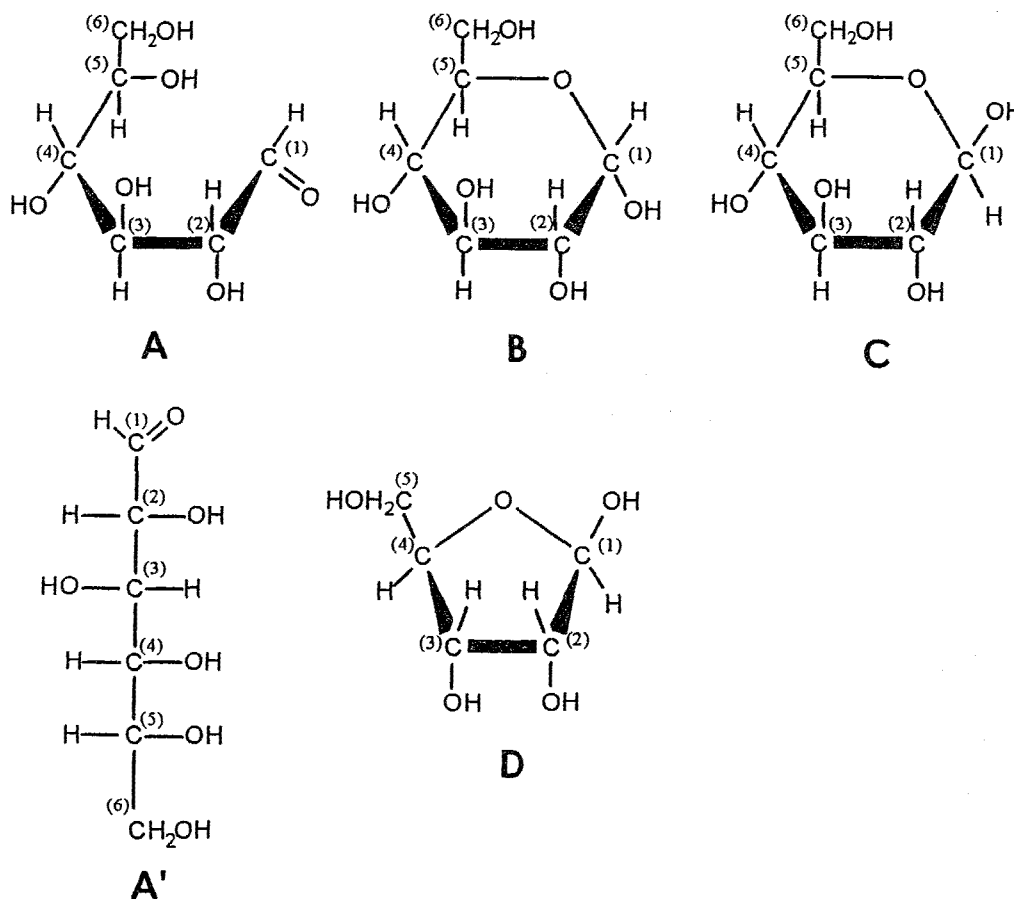


## 化学問題 IV

次の文を読んで、問1～問5に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。

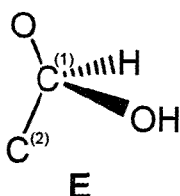
グルコース(ブドウ糖)は多くの不斉炭素原子をもっている。グルコースの鎖式(鎖状)構造はAで示されるが、水溶液では主に(5)位のOH基がCHO(アルデヒド)基に付加した六員環構造BとCの混合物として存在する。このほかに、(4)位のOH基がCHO基に付加した五員環構造 ア も微量含まれる。なお、鎖式(鎖状)構造Aは通常A'のように表される。

① リボ核酸(RNA)の構成成分であるリボースも水中では鎖式(鎖状)構造と環状構造の平衡混合物として存在する。RNAにおいてリボースは五員環構造Dをとっており、(1)位のOH基は核酸塩基とおきかわり、② (3)位のOH基と(5)位のOH基がリン酸ジエステル結合により分子間につながった高分子鎖が形成される。

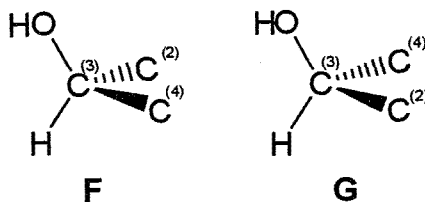


問 1 不斉炭素原子に関し、問(a)と問(b)に答えよ。

- (a) BやCの構造におけるC<sup>(1)</sup>は不斉炭素原子である。C<sup>(1)</sup>の配置(C<sup>(1)</sup>に結合している4種類の原子や原子団の配置)がEと同じであるのはB、Cのうちどちらか。B、Cのいずれかを選び、解答欄(a)に記入せよ。なお、Eにおいて結合C<sup>(1)</sup>—Oと結合C<sup>(1)</sup>—C<sup>(2)</sup>は紙面内に存在し、結合C<sup>(1)</sup>—OHは紙面から手前に、結合C<sup>(1)</sup>—Hは紙面から後ろにそれぞれ突き出ているものとする。



- (b) BにおけるC<sup>(3)</sup>の配置と同じであるのはF、Gのうちどちらか。F、Gのいずれかを選び、解答欄(b)に記入せよ。



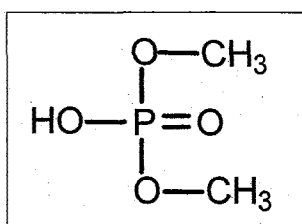
問 2 グルコースはフェーリング液を還元する。水溶液中のグルコースがA、B、Cの平衡混合物であるとしよう。フェーリング液の還元に関与する構造はA、B、Cのうちどれか。1つ、または2つを選び、記入せよ。

問 3 五員環を有する ア の構造を、環状構造(B、C、D)の表し方にならって記せ。なお、炭素の番号を示す数字は省略してよい。(1位のOH基はCおよびDと同じ上向き(β型)で書くこと。また、HとOHが結合したC<sup>(5)</sup>はCH(OH)のように書くこと。

問 4 下線部①に関し、リボースの鎖式(鎖状)構造をA'にならって示せ。炭素の番号を示す数字は省略してよい。

問 5 一般に酸とアルコールの脱水縮合により得られる物質をエステルとよぶ。3 価の酸であるリン酸  $\text{PO}(\text{OH})_3$  はアルコールの OH 基 1 個, 2 個, 3 個とエステル結合を形成することが可能で, それぞれリン酸モノエステル, リン酸ジエステル, リン酸トリエステルを生じる。下線部②に関し, リボース 2 分子とリン酸 1 分子から形成されるリン酸ジエステルのうち, RNA に見られるのと同じ結合様式をもつものの構造式を例にならって示せ。例はメタノール 2 分子とリン酸 1 分子から形成されるリン酸ジエステルの構造式である。なお, リボースを表す場合は D に基づくこと。また, 炭素の番号を示す数字は省略してよい。

構造式の記入例：



化学問題は, このページで終わりである。