

化 学

(4 問題 100 点)

化学問題 I

次の文章(a), (b)を読んで, 問1~問7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, Lはリットルを表し, $[X]$ はmol/Lを単位としたイオンXの濃度を表す。必要なら $\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$ を用い, 数値は有効数字2けたで答えよ。

(a) 硫化亜鉛(ZnS)は鉱物として天然に産し, 金属亜鉛や亜鉛合金の製造などに用いられる。ZnSは空気中の酸素と反応し, 有毒な気体を発生する。このとき粉末状のZnSでは, 同じ物質量で塊状のZnSと比べて, 反応速度は{ア: 1. 大きく, 2. 変わらず, 3. 小さく}, 反応熱は{イ: 1. 大きい, 2. 変わらない, 3. 小さい}。また, ZnSは酸化力の弱い強酸とも反応し, 別の有毒な気体を発生する。

①
②
一般にZnSは, 亜鉛イオンを含む水溶液に硫化水素を吹き込むことによって生成する。ここに亜鉛イオンと銅イオンを共に含む水溶液がある。この水溶液からできるだけ純粋なZnSを生成する方法を考える。まず, {ウ: 1. 酸性, 2. 中性, 3. アルカリ性}に保った水溶液に硫化水素を吹き込み, CuSを沈殿させる。その後, 沈殿をろ過し, 水溶液を中性付近にして, さらに硫化水素を吹き込みZnSを沈殿させる。

上記の方法に関して, たとえば, 1.0×10^{-5} mol/Lの $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ と 1.0×10^{-5} mol/Lの $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ を含む試料溶液に硫化水素を吹き込んだところ, 平衡において硫化物イオンの濃度 $[\text{S}^{2-}]$ は 1.0×10^{-20} mol/Lと見積もられた。このとき水溶液に残存する金属イオンの濃度は, $[\text{Cu}^{2+}] = \boxed{\text{a}}$ mol/L, $[\text{Zn}^{2+}] = \boxed{\text{b}}$ mol/Lとなる。

問 1 {ア}～{ウ)について、{ }内の適切な語句を選び、その番号を解答欄に記入せよ。

問 2 下線部①の化学反応式を示せ。

問 3 下線部②で発生した気体を水に吹き込み、次に下線部①で発生した気体を吹き込むと、どのような反応が起こるか。その化学反応式を示せ。

問 4 および にあてはまる適切な数値を答えよ。ただし、CuS と ZnS の溶解度積は、それぞれ $9.0 \times 10^{-36} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ と $1.0 \times 10^{-21} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ とする。

(b) 硫化亜鉛 (ZnS) の結晶構造を図 1 に示す。比較のため、塩化ナトリウム (NaCl) の結晶構造を図 2 に示す。両者ともイオン結晶に分類され、各図には各イオンの配置が描かれている。どちらの結晶においても陰イオンが面心立方格子を形成し、陽イオンがそれぞれ異なる位置を占めている。まず NaCl 結晶において、あるナトリウムイオンに着目する。ナトリウムイオンの周囲にある最も近い塩化物イオンとナトリウムイオンの数は、それぞれ 個と 個である。次に ZnS 結晶において、ある亜鉛イオンに着目する。亜鉛イオンの周囲にある最も近い硫化物イオンと亜鉛イオンの数は、それぞれ 個と 個である。

一般にイオン結晶の構造は、その構成イオンのイオン半径に応じて制限される。たとえば図 2 に示すような NaCl 型の構造がイオン半径に応じて制限される様子を図 3 に示す。図 3 はイオンの接し方を表しており、陽イオンと陰イオンが接するとき結晶は安定であるが、陽イオンの半径 (r^+) が陰イオンの半径 (r^-) に比べて極端に小さくなると、陰イオンと陰イオンが接して不安定になる。このような場合、NaCl 型の結晶構造はとれない。NaCl 型の結晶構造がとれるのは、陽イオンと陰イオンの半径比 $\frac{r^+}{r^-} > \text{$ のときである (ただし、 $r^+ < r^-$)。この ^③ が NaCl 型構造の限界半径比とよばれる値である。

問 5 ~ にあてはまる適切な整数を答えよ。

問 6 にあてはまる適切な数値を答えよ。

問 7 下線部③に関して、図 1 に示すような ZnS 型構造の限界半径比を求め、適切な数値を答えよ。

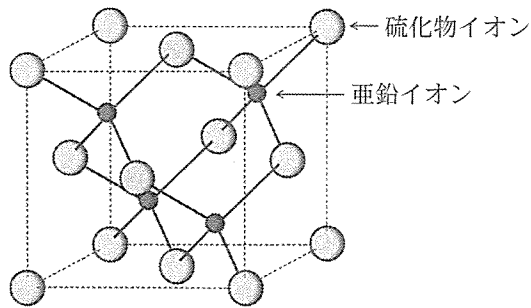


図 1

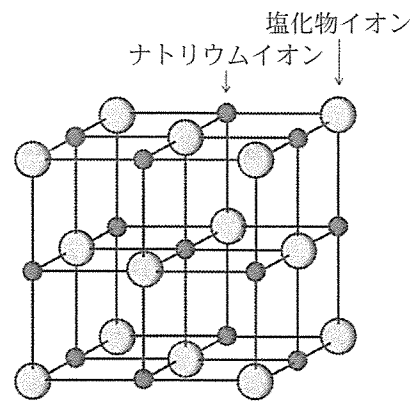


図 2

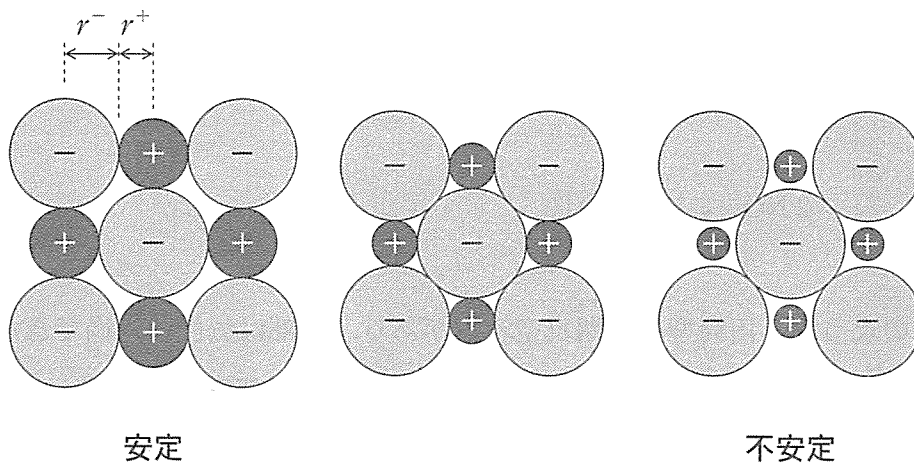


図 3

化学問題 II

次の文章(a), (b)を読んで, 問1~問6に答えよ。解答は所定の解答欄に記入せよ。ただし, 問題文中のLはリットルを表す。また, 分子Xについての表記[X]はmol/Lを単位としたXのモル濃度である。Xの生成あるいは分解の速度は[X]の変化速度として規定でき, mol/(L・s)を単位とする。ここでsは秒を表す。窒素酸化物, 酸素, アルゴンはすべて気体状態にあり, 理想気体とみなせる。(a)および(b)それぞれにおいて, 書かれている反応以外は起こらないものとする。

(a) 二酸化窒素とその2分子が結合した四酸化二窒素の間には, 式(1)の平衡反応が成り立つ。



図1のように, 円筒型の密閉真空容器があり, 内部は気体が透過できない壁で部屋Aおよび部屋Bに仕切られている。部屋Aおよび部屋Bの容積はそれぞれ V_A [L]および V_B [L]であり, それらの和は一定で V [L]である。壁は左右になめらかに動き, 任意の場所で固定することもできる。容器内の温度を常に一定に保ったまま, 次の一連の実験1~実験4を行った。

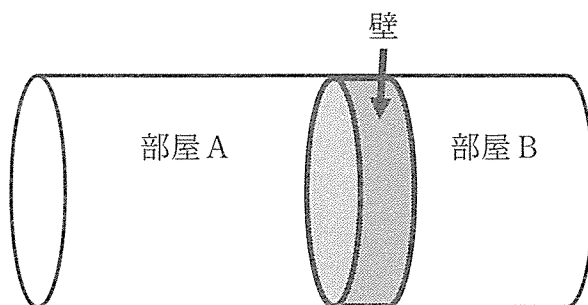


図1

実験 1

壁を容器の中央で固定し、部屋 A のみに NO_2 と N_2O_4 の混合気体を入れた。その後しばらくして平衡に到達し、部屋 A の全圧は p [Pa] に、 NO_2 と N_2O_4 のそれぞれの物質量は x [mol] および y [mol] になった。このとき、式(1)の反応の平衡定数 K は、 x , y , V を用いて [L/mol] と表される。また、モル濃度の代りに平衡状態のそれぞれの気体の分圧を用いて平衡定数を表すことができ、これを圧平衡定数 K_P とよぶ。 K_P は、 x , y , p を用いて [1/Pa] と表される。

実験 2

続いて、実験 1 で最初に部屋 A に入れたのと同じ組成を有する混合気体を、全物質量で 倍だけ部屋 B に入れた。そして、壁の固定を外したところ、容積の比が $V_A : V_B = 5 : 2$ となって新しい化学平衡に到達した。

実験 3

さらに、実験 2 の平衡状態にあった壁を少し右側に移動させてから再び固定したところ、部屋 A の混合気体の式(1)で表される平衡は {エ : 1. 右, 2. 左} 側に移動した。

実験 4

最後に、実験 3 の平衡状態において壁を固定したままで、アルゴンを部屋 A に加えて部屋 A の全圧を増加させ、放置した。このときアルゴンを加える前の状態と比べて、部屋 A の N_2O_4 の分圧は {オ : 1. 大きくなり, 2. 変わらず, 3. 小さくなり}, その物質量は {カ : 1. 増加した, 2. 変わらなかった, 3. 減少した}。

問 1 , にあてはまる適切な式を記せ。

問 2 にあてはまる数値を答えよ。

問 3 {エ} ~ {カ} について、{ } 内の適切な語句を選び、その番号を解答欄に記入せよ。

(b) 二酸化窒素を生成する反応の一つに、式(2)に記す一酸化窒素の酸化反応がある。



① 化学反応の速度は温度上昇とともに増大するのが通常である。しかし、それとは逆に、気相における式(2)の反応では、ある温度範囲においては温度上昇とともに反応速度が低下する。この反応速度 v は NO_2 の生成速度であり、反応物の濃度を用いて、

$$v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2] \quad (3)$$

のように表されることが実験的にわかっている。ここで、 k は反応速度定数である。

以下では、上記の v の一見異常な温度依存性を説明する機構の一つについて考察する。それは、式(2)の反応が次の式(4)と式(5)に記した二段階の素反応によって進む機構である。



式(4)の正・逆反応における N_2O_2 の生成速度 v_1 と分解速度 v_2 、および式(5)における NO_2 の生成速度 v_3 は、それぞれ

$$v_1 = k_1[\text{NO}]^2, \quad v_2 = k_2[\text{N}_2\text{O}_2], \quad v_3 = k_3[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2] \quad (6)$$

と表され、 v_1 と v_2 は v_3 よりも充分に大きいものとする。すなわち、式(5)の反応によって N_2O_2 が消費されても、式(4)の平衡が速やかに達成されるものとする。このとき、式(4)の反応の平衡定数 K および式(2)の反応の速度定数 k を、 k_1 、 k_2 、 k_3 を用いて表すと、 $K = \boxed{\text{キ}}$ 、 $k = \boxed{\text{ク}}$ となる。これらの単位は、 K につ

いては L/mol , k については $L^2/(mol^2 \cdot s)$ である。

次に温度依存性について考える。素反応の速度定数 k_1 , k_2 , k_3 は、下線部①に従うような通常の温度依存性を示すものと考えてよい。このとき、式(4)の正反応が ケ 反応であるとすれば、圧力一定のもとで温度上昇とともに式(4)の平衡は左側に移動するので、ある条件のもとで、全反応としての式(2)の反応速度 v が温度上昇とともに低下することを説明できる。

ここで、下線部③が成り立つ条件において、 K と k_3 の温度依存性を比較するグラフとして適切なものを図2の㉞~㉟の中から選ぶ問題を考えてみよう。グラフの横軸は絶対温度 T の逆数を表し、縦軸は $\log_{10}(K/K_0)$ または $\log_{10}(k_3/k_0)$ を同一目盛りで表している。 K_0 , k_0 は、ある温度 T_0 における K と k_3 の値とする。まず、グラフ コ は下線部②に適さないので除外され、残りのグラフのうち、下線部③に適するものはグラフ サ である。

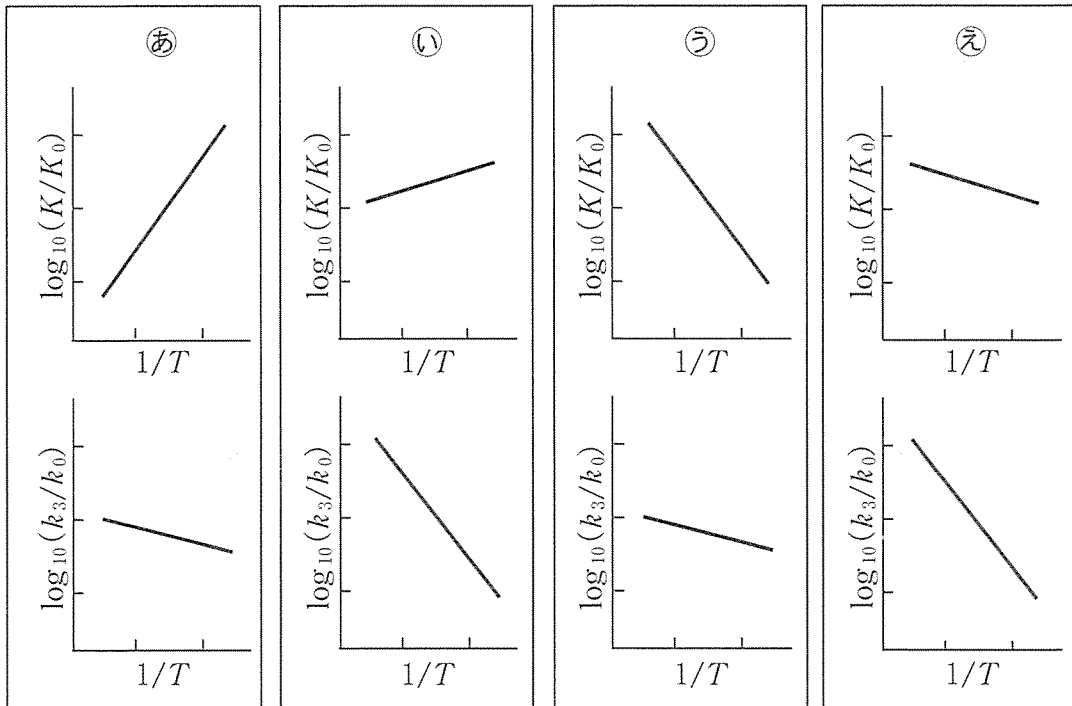


図2

問4 キ, ク の空欄を埋めて式を完成させよ。

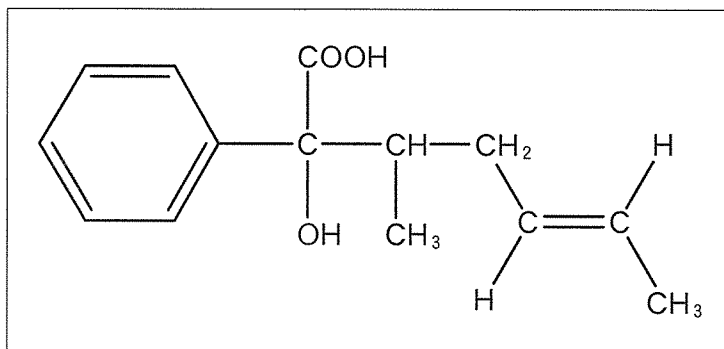
問 5 にあてはまる適切な語句を答えよ。

問 6 , にあてはまる適切なグラフを選び, その記号㉞~㉟
を解答欄に記せ。ただし, 各欄とも答は一つとは限らない。

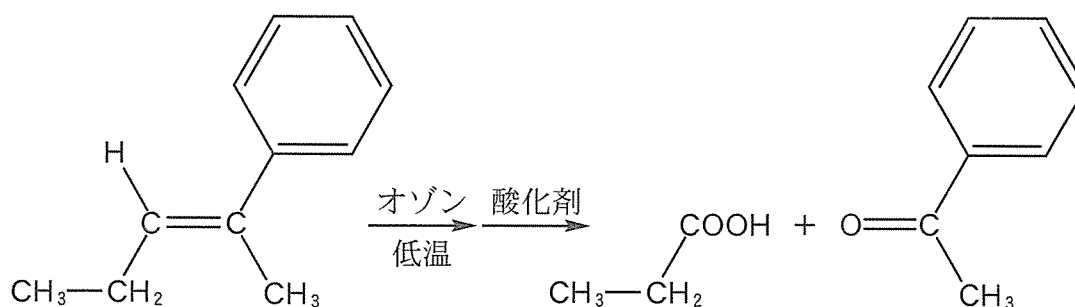
化学問題 Ⅲ

次の文章(a), (b)を読んで, 問1~問10に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。構造式を記入するときは, 記入例にならって記せ。

構造式の記入例：



- (a) アルケンの二重結合は, 低温でオゾンと反応させたのち, 酸化剤と反応させると, 次の例に示すように酸化的に切断され, アルケンの構造によってカルボン酸あるいはケトンが生成する。



分子式 $C_{32}H_{39}NO_3$ で示される化合物 A を完全に加水分解したところ, 物質量の比 1 : 1 : 1 で化合物 B, 化合物 C, 化合物 D からなる混合物が得られた。化合物 B は ア と縮合重合させることでポリエチレンテレフタラートを与える。また, 化合物 B は, 芳香族炭化水素である化合物 E を, 上の例のように, オゾンと反応させたのち酸化剤と反応させることでも得られた。白金触媒により化合物 E

には2倍の物質量の水素(H_2)が付加して、化合物Fが得られた。次に化合物Fをニトロ化したところ、化合物Gが単一の生成物として得られた。続いて、化合物Gを還元することで化合物Cが得られた。化合物Dは化合物Cの希塩酸溶液に氷冷下で 水溶液を加えたのち、加熱すると得られた。また化合物Dは化合物Fをスルホン化したのち、アルカリ融解して得られる生成物を酸によって中和することでも合成できる。

問 1 化合物B, C, Fの構造式をそれぞれ記せ。

問 2 , にあてはまる適切な化合物名を記入せよ。

問 3 化合物Eとして考えられるすべての幾何異性体の数を記せ。

(b) 次の文章はある実験報告書の抜粋である。ただし、Lはリットルを表す。

《実験報告書》

＜題目＞ アセトアルデヒドの合成と性質

＜目的＞ エタノールの酸化反応とアセトアルデヒドの性質を理解するとともに、
化学実験法の基本を習得する。

＜方法＞ アセトアルデヒド合成装置を図1に、使用した試薬を表1に示す。

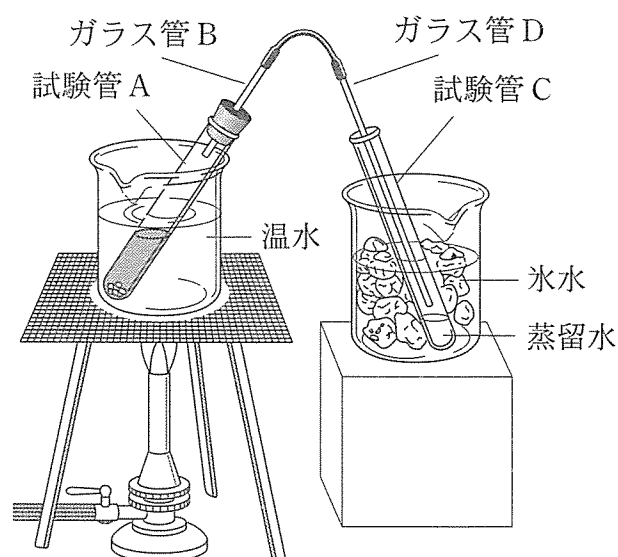


図1 アセトアルデヒド合成装置

表1 アセトアルデヒド合成試薬

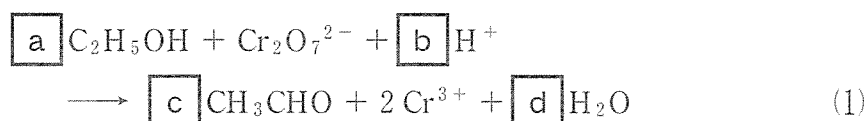
エタノール	3 mL
0.10 mol/L 二クロム酸カリウム水溶液	5 mL
1.0 mol/L 硫酸水溶液	6 mL

＜結果＞ まず、表1に示す試薬を沸騰石数粒とともに試験管Aに入れた。続いて、試験管Cに蒸留水(3 mL)を入れてから、ガラス管Dの先を水面から少し上に保つようにして合成装置を組み上げた。加熱を開始したところ、はじめ橙赤色であった試験管Aの反応液は最終的に緑色に変化した。最

①

後に、試験管 C の液体にアセトアルデヒドが含まれていることを定性反応で確かめた。

<考察> アセトアルデヒド合成のイオン反応式を式(1)に示す。



一般に、二クロム酸カリウムの硫酸酸性水溶液によって、あ はアルデヒドを経てカルボン酸に酸化されてしまう。一方、今回の実験ではアセトアルデヒドの性質を利用して、い ことによって、アセトアルデヒドを効率よく得ている。

<感想> はじめ教科書の合成装置の図をよく見ずに、ガラス管 D の先を水中に入れて実験しようとした。すると、「ガラス管 D の先から気泡が出終わってから、う ことがないように気をつけなさい」と先生から注意された。そこで、合成装置を組みなおして実験した。次回の実験では実験方法の細かい点にももっと注意を払いたい。

問 4 下線部①の観測事実と関連する次の説明の中で、誤っているものをすべて選んで番号で答えよ。ただし、解答するものがない場合は「なし」と記せ。

- 1 加えたエタノールの物質質量と二クロム酸イオンの物質質量は等しい。
- 2 はじめの色は酸性水溶液中での二クロム酸イオンの色である。
- 3 緑色になったときアセトアルデヒドの生成は終了した。
- 4 この過程で二クロム酸イオンは還元された。

問 5 式(1)の a ~ d に適切な整数を入れて、イオン反応式を完成させよ。

問 6 文中の に最も適したものを，次から選んで番号で答えよ。

- | | |
|------------|------------|
| 1 第一級アルコール | 2 第二級アルコール |
| 3 第三級アルコール | 4 フェノール |
| 5 ケトン | 6 アミド |

問 7 下線部②に関連するアセトアルデヒドの性質として最も適したものを，次から選んで番号で答えよ。

- | | |
|-------|-------|
| 1 酸性 | 2 塩基性 |
| 3 酸化性 | 4 還元性 |
| 5 低沸点 | 6 高沸点 |

問 8 文中の にあてはまる「どのようにして効率よく得ているか」についての説明を 30 字以内で記せ。

問 9 下線部③に関連して， にあてはまる現象を 10 字以内で記せ。

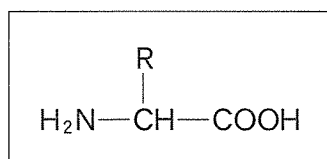
問10 の現象が起こり得る理由を 40 字以内で記せ。

化学問題 IV

次の文章(a), (b)を読んで, 問1~問4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 $H = 1.00$, $C = 12.0$, $N = 14.0$, $O = 16.0$, $S = 32.0$ とする。

(a) 生体には, 脂質やタンパク質の酸化を防ぐ機構が備わっている。化合物Aと化合物Bはいずれもこのような防御機構に重要な抗酸化物質であり, 下記(i)~(vii)の条件を満たすものである。

- (i) 化合物Aの分子式は $C_{10}H_{17}N_3O_6S$ である。
- (ii) 化合物Bの分子量は163である。
- (iii) 化合物Aを完全に加水分解すると, 下記の構造式で表される3種類の α -アミノ酸A1, A2, A3が得られる。



RはHまたはいろいろな置換基

- (iv) 化合物A1は不斉炭素原子を一つだけもつ α -アミノ酸であり, 3段階の電離平衡を示し, その等電点は3.22である。
- (v) 化合物A2を無水酢酸と反応させると, 主として化合物Bが生じる。
- (vi) 化合物A3は不斉炭素原子をもたない。
- (vii) 化合物Bを酸化すると, チオール基(-SH)同士の反応によりジスルフィド結合(S-S結合)をもつ2量体となる。

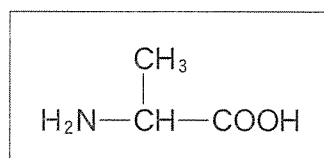
問 1 以下の(あ), (い)について, それぞれの反応を示す化合物を A 1, A 2, A 3, B からすべて選び, 記号で答えよ。ただし, 該当するものがない場合は「なし」と記せ。

(あ) 水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱した後, 酢酸鉛(Ⅱ)水溶液を加えると, 黒色沈殿が生じた。

(い) 濃硝酸を加えて加熱すると黄色になり, これを冷却してからアンモニア水を加えると橙黄色に変化した。

問 2 化合物 A 1, A 2, A 3, B の構造式を下記の記入例にならって記せ。ただし, 光学異性体を区別する必要はない。

記入例：



(b) 神経細胞膜の一成分であるセラブロシドは、下の図1に構造を示すスフィンゴシンが脂肪酸とアミド結合し、さらに第一級アルコールに相当するヒドロキシ基とβ-ガラクトースの1位のヒドロキシ基が脱水縮合したものである。アルコールとガラクトース間のこのような結合はグリコシド結合に分類される。また、ガラクトースは単糖であり、4位の炭素原子に結合したヒドロキシ基の方向がグルコースとは逆になった異性体である。

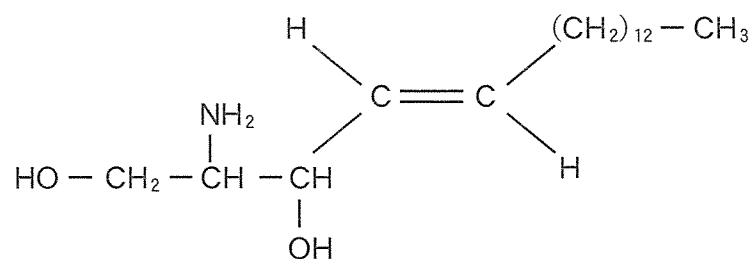


図1 スフィンゴシンの構造

脂肪酸部分にステアリン酸(炭素数 18)を有するセレブロシドを出発原料として用い、図 2 に示すように酵素反応 1 を行い、化合物 T1 と N1 を得た。さらに化合物 T1 に対して酵素反応 2 を行い、化合物 T2 と N2 を得た。ただし、それぞれの酵素反応は完全に進行するものとし、N1 と N2 は糖構造をもたない化合物である。

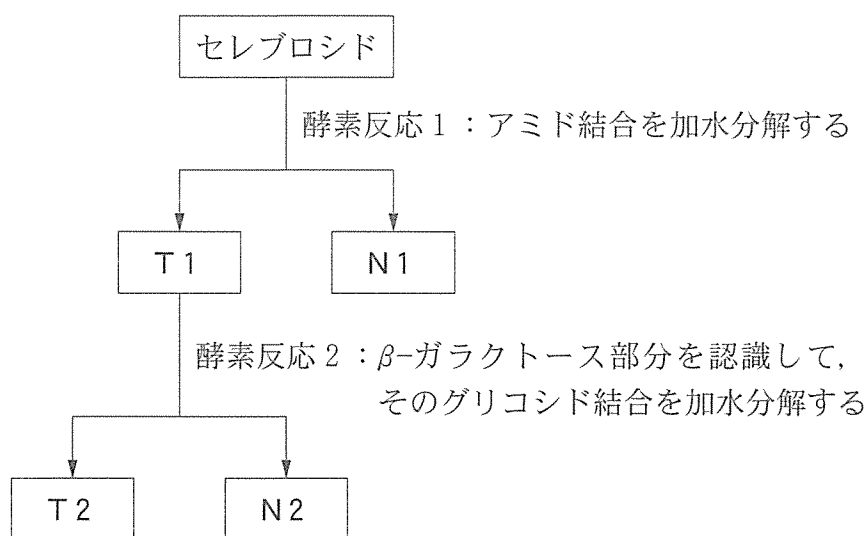
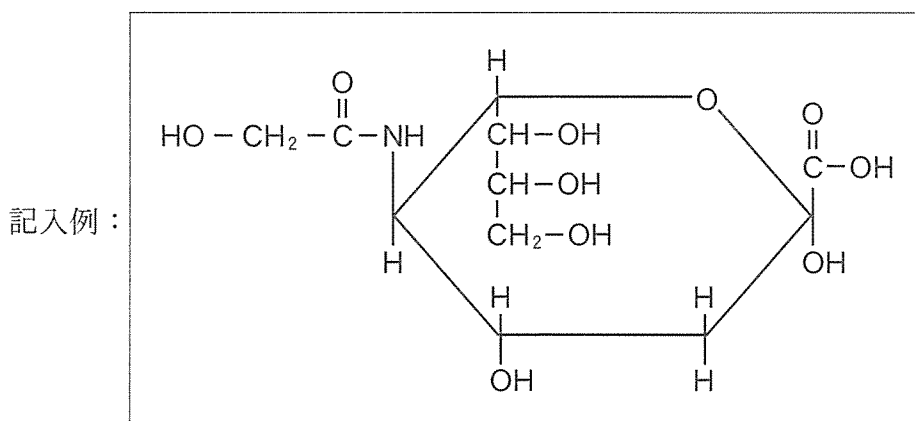


図 2

問 3 下記の記入例にならって化合物 T1 の構造式を示せ。



問 4 以下の(あ)~(う)のそれぞれの性質を示す化合物を T1, T2, N1, N2 からすべて選び, 記号で答えよ。ただし, 該当するものがない場合は「なし」と記せ。

(あ) アンモニア性硝酸銀水溶液によって銀鏡反応を示す。

(い) 塩酸水溶液中で塩をつくる。

(う) 不斉炭素原子をもつ。

化学問題は, このページで終わりである。