

化 学 (問題用紙 1)

問題用紙は 3 枚ある

必要があれば、次の値を使用せよ。気体定数 $R = 8.31 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / (\text{K} \cdot \text{mol})$ 、アボガドロ定数 $N_A = 6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$ 、 $0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$ 、1気圧 = $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、標準状態は (0°C , 1気圧)、原子量 $\text{H} = 1.00$, $\text{C} = 12.0$, $\text{N} = 14.0$, $\text{O} = 16.0$, $\text{Na} = 23.0$, $\text{Mg} = 24.3$, $\log 2 = 0.3$, $\log 3 = 0.5$, $\log 5 = 0.7$

I 次の問(1), 問(2)に答えよ。いずれも、有効数字は2桁とする。

問(1) 下記の7種類の試薬をそれぞれ0.10 mol/Lの濃度で含む水溶液100 mLの入った試薬瓶を用意し、それらにAからGまで順不同でラベルをつけ、実験i)~iv)を行った。以下の設問(a)~(e)に答えよ。

(試薬) アンモニア 塩酸 過酸化水素 (硫酸酸性) シュウ酸
炭酸水素ナトリウム ヨウ化カリウム 硫酸銅 (II)

- (実験) i) A, Bの試薬瓶からそれぞれ10 mLずつピーカーにとり、混合したところ無臭の気体が発生した。
ii) C, Dの試薬瓶からそれぞれ10 mLずつピーカーにとり、混合したところ無臭の気体が発生した。
iii) D, Eの試薬瓶からそれぞれ10 mLずつピーカーにとり、混合したところ褐色の溶液となった。
iv) Fの試薬瓶から10 mL, Gの試薬瓶から100 mLをピーカーにとり、混合したところ深青色の溶液となった。

- (a) 0.10 mol/Lのアンモニア水溶液 100 mLを調製する際に、質量パーセント濃度 25%の市販のアンモニア水 (密度 0.91 g/mL) を何 mL 用いる必要があるか。
(b) i)の実験で発生した気体は何か。また、このときの反応を化学反応式で表わせ。
(c)

(掲載していません)

- (d) iii)の実験で起こる反応を化学反応式で表わせ。
(e) iv)の実験で深青色を呈する生成物のイオンの名称を答えよ。また、このときの反応を化学反応式で表わせ。

問(2) 次の文章を読み、空欄ア～オには適切な数値を、空欄Aには適切な式を、空欄Bには適切な語句を答えよ。

数値を求める際には根拠となる式も解答すること。ただし、弱酸HAの電離定数 K_a は右の式で与えられ、

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

その値は 25°C で $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ とする。

1.0 mol/Lの塩酸水溶液を希釈して作成したpH 4.7の水溶液 1 Lを水で2倍に希釈した場合、pHは (ア) となる。また、0.1 mol/Lの弱酸HAを希釈して、pH 4.7の水溶液 1 Lを調製し、これに1.0 mol/Lの塩酸1.0 mLを加えた場合、pHは (イ) となる。これに対して弱酸HAの塩を含む水溶液においては、pHは弱酸HAの pK_a を用いて、 $\text{pH} = (\text{ A })$ のように表される。これによれば、0.10 mol/LのHAの水溶液100 mLに、0.10 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を (ウ) mL加えた溶液ではpHは4.7となるが、この溶液を水で2倍に希釈した場合、pHは (エ) となる。さらに、この希釈した溶液に1.0 mol/Lの塩酸1.0 mLを加えた場合、pHは (オ) となる。このように弱酸とその塩を含む水溶液には、少量の酸の添加や希釈に対してpH変化を小さく抑える働きがあり、この働きを (B) と呼ぶ。

II 次の問(1), 問(2)に答えよ。いずれも、有効数字は3桁とする。

問(1) 次の文章を読み、以下の設問(a)~(c)に答えよ。

注射器に水200 mLと二酸化炭素を入れ、漏れないようにした。よく振り混ぜた後、全体が 20.0°C になるまでしばらく静置して測定したところ、気体の体積は600 mLであった。液体と気体を均一に保ちながら冷却していったところ、マイナス0.143°Cで液体が凍り始めた。そのとき、気体の体積は389 mLであった。実験中、注射器の圧力は常に1気圧に保たれていた。ここで、水の凝固点は 0.000°C 、モル凝固点降下は $1.85 \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$ であり、液体の密度は実験全体を通じて 1.00 g/cm^3 であるとする。気体は理想気体として振る舞うものとし、この温度範囲では水の蒸気圧は小さく無視できる。また、水に溶解した二酸化炭素の電離は無視して考えよ。

- (a) 下線部の液体に溶けている二酸化炭素の質量はいくらか。
(b) 冷却過程で水に溶け込んだ二酸化炭素の体積はいくらか。標準状態での値で答えよ。
(c) 20.0°C における二酸化炭素の水への溶解度はいくらか。質量モル濃度で答えよ。

化 学 (問題用紙 2)

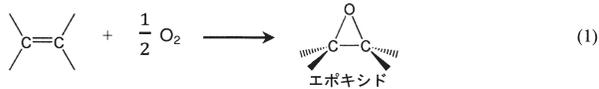
II (つづき)

問(2) フラーレン C_{60} に関する次の文章を読み、以下の設問(a)~(c)に答えよ。

C_{60} は炭素のみからなる球状分子である。図1に示すように、 C_{60} 分子を構成する60個のC原子は、5員環1つと6員環2つが接する頂点に位置し、いずれも3個のC原子と結合している。結合1本あたり2個のC原子が結合するため、 C_{60} 分子には全部で(ア)本の結合がある。 C_{60} 分子には5員環が12面あり、5員環の辺にあたる結合の数は(イ)本である。全部の結合の数からこれを引いた残りの(ウ)本は、6員環同士が接する部分の結合である。このように、 C_{60} 分子には2種類の結合が存在する。6員環同士が接する部分の結合はC=C二重結合の性質をもち、紫外線照射などによって酸素が付加してエポキシド型の酸化物 $C_{60}O$ となる。

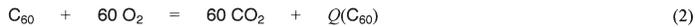


図1. C_{60} 分子。

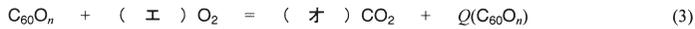


C_{60} 分子にはこのようなC=C二重結合が(ウ)本あり、順次エポキシドに変化して $C_{60}O_n$ のように酸化が進む。

C_{60} が完全燃焼するときの熱化学方程式は次の通りである。燃焼熱は $Q(C_{60}) = 2.67 \times 10^4 \text{ kJ/mol}$ である。



いま、途中まで酸化が進んだ試料の中から、 n 個のO原子が付加した酸化物 $C_{60}O_n$ だけを単離することに成功した。燃焼熱の測定結果は次の熱化学方程式にまとめられた。燃焼熱は $Q(C_{60}O_n) = 2.46 \times 10^4 \text{ kJ/mol}$ であった。



エポキシドはC-C結合1本とC-O結合2本で構成されるものとし、表1の平均結合エネルギーに加減性が成り立つものとして計算せよ。

- (a) (ア)~(ウ)に入る数値をそれぞれ答えよ。
 (b) (エ)と(オ)に入る数値または式をそれぞれ答えよ。
 (c) C_{60} 分子がC-C結合(イ)本とC=C結合(ウ)本からなるとすると、 C_{60} の解離エネルギーはいくらか。
 (d) C_{60} から $C_{60}O_2$ が生成する化学反応の反応熱はいくらか。
 (e) 下線部の酸化物のO原子の数 n はいくらか。また、その酸化物の分子量を計算せよ。

結合1本あたりの平均結合エネルギー (25°C)	kJ/mol
C=C	610
C-C	350
C=O (二酸化炭素)	800
C-O (エポキシド)	360
O=O	500

III 次の問(1), 問(2)に答えよ。

問(1) 糖類に関する次の設問(a)~(c)に答えよ。

- (a) 表2は、代表的な多糖類3種(A, B, C)についてその特徴をまとめたものである。空欄A~Iに適切な語句を入れよ。

表2. 代表的な多糖類の特徴。

多糖類の名称	(A)	(B)	(C)
所在	植物体内で光合成を経て作られる多糖類	動物が摂取した糖類が、肝臓内に蓄えられた多糖類	植物の細胞壁の主成分となっている多糖類
単糖の重合度	数百から数万個の(D)が縮合重合している	多数の(D)が結合しており、分子量は数百万にも達する	数千個以上の(E)が結合した構造をしている
構造的特徴	直鎖状の(F)と枝分かれ状の(G)の混合物	(G)よりも枝分かれの多い構造をもつ	隣り合った(E)の6員環部分が、結合方向に180°回転した形でエーテル結合し、直線状に伸びている
水に対する溶解度	冷水には溶けにくい、熱水には溶けてコロイド状になる	分子量により水に溶けたり、溶けなかったりする	水にはなじむが、熱水には溶けない
ヨウ素デンプン反応	(H)色となる	(I)色となる	示さない

化 学 (問題用紙 3)

III (つづき)

(b) 図2の構造をもつ多糖類Cに無水酢酸(CH₃CO)₂Oと少量の濃硫酸を作用させ、多糖類CのすべてのOH基をアセチル化するとトリアセチル誘導体が得られる。トリアセチル誘導体は有機溶媒に溶けにくい、一部のエステル結合が加水分解したジアセチル誘導体になるとアセトンに溶けるようになる。このアセトン溶液を細孔から暖かい空气中に押し出して乾燥させるとアセテート繊維が得られる。アセテート繊維 123 g を得るために必要な多糖類Cは理論上何 g か。有効数字2桁で答えよ。

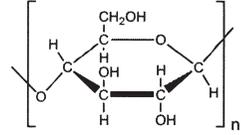


図2. 多糖類Cの構造.

(c) 1分子から3~10個程度の単糖分子を生じる糖類をオリゴ糖と呼ぶ。ここで、オリゴ糖のすべてのOH基をOCH₃基に変化させた後に酸加水分解すると、生成物として部分的にOH基がOCH₃基になった単糖類が得られる。そして、得られた生成物の構造と物質質量から、もとのオリゴ糖を構成する単糖の結合様式を推定することができる。いま、分子量828のオリゴ糖1molのすべてのOH基をOCH₃基に変化させた後に酸加水分解したところ、図3に示す3種類の生成物(J, K, L)が、それぞれJ: 2 mol, K: 1 mol, L: 2 molの物質質量で得られた。この結果から、もとのオリゴ糖を構成する単糖の結合様式として可能性のあるものをすべて書け。なお、結合様式は、生成物J, K, LのOCH₃基がすべてOH基となった単糖類をそれぞれ□, □, □で表し、結合位置を数字で示し、グリコシド結合を—O—で書き、右の例にならって答えよ。

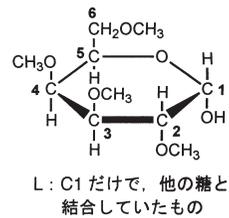
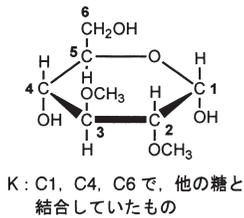
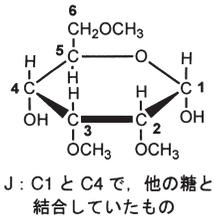
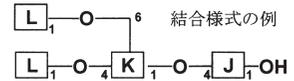
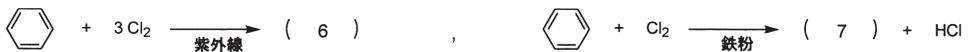
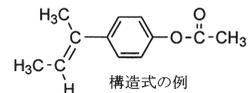


図3. 生成物J, K, Lの構造.

問(2) 塩素原子や臭素原子を含む化合物が生成する反応は、一般に(1)と総称される。その例を次に示した。以下の設問(a)~(d)に答えよ。構造式は右の例にならって示せ。



- (a) (1)にもっとも適切な語句を入れよ。
 (b) (2)~(7)に構造式を入れ、それぞれの化学反応式を完成させよ。なお、アルケンの幾何異性は考えなくともよい。
 (c) (3)を熱分解して得られる化合物の構造式と名称を書け。その化合物を付加重合すると、耐水性・耐薬品性にすぐれ、燃えにくい高分子となる。
 (d) (7)をさらに同様の条件(Cl₂, 鉄粉)で反応させると、防虫剤として用いられる化合物となる。その構造式と名称を書け。