

化 学 I ・ 化 学 II

必要な場合には、次の値を用いよ。

原子量：H = 1.0, C = 12.0, O = 16.0,

S = 32.0, Ca = 40.0, Br = 79.9

気体定数： $R = 8.30 \text{ kPa}\cdot\text{l}/(\text{K}\cdot\text{mol})$

$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$

注) [1]から[5]は必答問題。[6]は選択問題。[6 A]または[6 B]のいずれか一つを選択し、解答用紙の問題番号左の□を黒くぬりつぶし、その問題のみを解答すること。

例) [6 A]を選択する場合

■ [6 A]

□ [6 B]

(両方ともぬりつぶしたり、あるいは両方ともぬりつぶさなかった場合は採点の対象としないことがあるので充分注意すること。)

〔1〕 次の文章を読み、問1～問3に答えよ。(18点)

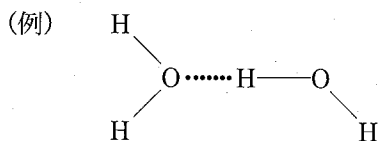
水素結合は一般に、共有結合、イオン結合、金属結合などの化学結合に比べてはるかに弱い結合であるが、分子の結晶構造や化学的性質、さらには生体内の諸現象に重要な役割を果たしている。水素結合は、水素原子Hよりも〔ア〕の大きな原子XとYがH原子を仲立ちとして引き合うことで生じるものであり、 $X-H\cdots Y$ の形で示される。ここで、実線(—)は単結合を、点線(⋯)は水素結合を表す。また、XとYは互いに同じ原子であっても異なる原子であっても良い。

水 H_2O は16族元素の水素化合物の一つであるが、その融点と沸点は同族の水素化合物で、より大きな分子量をもつ H_2S 、 H_2Se 、 H_2Te の融点と沸点に比べて異常に〔イ〕。これは H_2O 分子の間に水素結合が存在しているためである。すなわち H_2O 分子では、O原子とH原子の〔ア〕の違いから、O原子はわずかに〔ウ〕の電荷を帯び、H原子はわずかに〔エ〕の電荷を帯びるため、 H_2O 分子間には $O-H\cdots O$ の形で表される水素結合が生じている。 H_2O 分子と同じ総電子数を持つ、15族および17族元素の水素化合物の分子間にも水素結合が形成されており、それらの融点と沸点は16族元素の水素化合物の場合と同様の傾向がある。一方、炭素の水素化合物であるメタン CH_4 の分子間には水素結合はない。 CH_4 分子ではC—H結合に電荷の片寄りはあるものの、C原子が〔オ〕形の中心に、H原子がその各頂点に位置する構造をとるため、分子全体として電荷の片寄りが打ち消されている。このような分子を〔カ〕分子とよぶ。

タンパク質はポリペプチドの一種であり、その複雑な構造の形成には〔キ〕^(b)間の水素結合が重要な役割をもっている。タンパク質のらせん構造は、らせんの長軸方向に並んだ隣り合う〔キ〕間の水素結合により安定化される。一方、タンパク質のシート構造は、ジグザグ状に伸びて隣り合って並んだペプチド鎖の〔キ〕間で水素結合が生じることで形成される。6,6-ナイロンは、分子間の〔キ〕の間に水素結合が存在するため、強い繊維となる。

問 1. 文中の〔ア〕～〔キ〕に適切な語句を記せ。ただし〔キ〕には官能基名を入れよ。

問 2. 下線部(a)について、各水素化合物の名称を答えよ。また、各水素化合物について、2分子の間で形成される水素結合の形を、下の H_2O 分子の例にならって示せ。なお、書き方は【図示にあたっての注意】に従うこと。



問 3. 下線部(b)について、2つの〔キ〕基の間で形成される水素結合の形を図示せよ。ただし、書き方は問 2 に示した H_2O 分子の例にならい、【図示にあたっての注意】に従うこと。

【図示にあたっての注意】

(i) 原子間の結合については必ず次のように示すこと。

単結合：実線(—)

二重結合：二重線(=)

水素結合：点線(⋯)

(ii) 構造を図示するとき、必要があれば適当な省略形(R など)を用いても良い。共有結合または水素結合が、どの原子とどの原子の間に形成されているのが明確にわかるように図示すること。ただし、共有結合や水素結合の長さや、互いのなす角度については、その正確さをここでは問わない。

〔2〕 次の文章を読み、問1～問4に答えよ。(20点)

水銀溜めに断面が均一で断面積 20 cm^2 のシリンダーが鉛直に挿入されており、初期にはメタノールと酸素だけが高さ 13.6 cm まで入っていた。このときメタノールは完全に気化しており、シリンダー内側の水銀の高さは周りの水銀面より 7.6 cm 深くなっていた(図1)。

測定はすべて 300 K で行われており、大気圧は $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ とする。水の飽和蒸気圧は $3.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ とし、水銀の蒸気圧は無視できるものとする。水銀は測定中、化学変化はしないものとする。

このシリンダー内のメタノールを完全燃焼させ、そのまま温度が 300 K になってから、気体の体積を計測すると、気体部の高さ 12.9 cm 、水銀面の高さ 7.6 cm となり、水銀表面には液体の水が観測された(図2)。

ここで、すべての気体は理想気体として扱い、測定はすべて気液平衡で行われたものとする。また、水銀、液体のメタノールおよび水への他成分の溶解はないものとし、液体のメタノールと水の体積およびそれらの重さによる水銀柱の高さへの影響も無視できるものとする。

答えはすべて有効数字2桁で求めよ。

問 1. 燃焼前のメタノールの全物質質量 [mol] を求めよ。

問 2. 燃焼後の液体の水の質量 [g] を求めよ。

問 3. 燃焼後の二酸化炭素の分圧 [Pa] を求めよ。

問 4. 燃焼後にシリンダーを引き上げ、図3のように気体部をある高さ x [cm] 以上にしたとき、生成した水はすべて気体になった。このときの高さ x [cm] を求めよ。

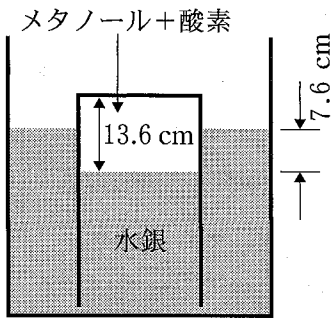


図1 燃焼前

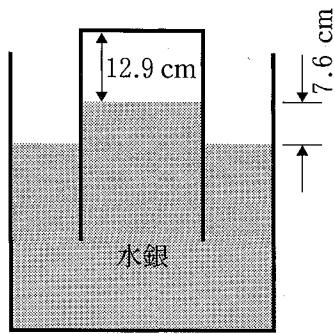


図2 燃焼後

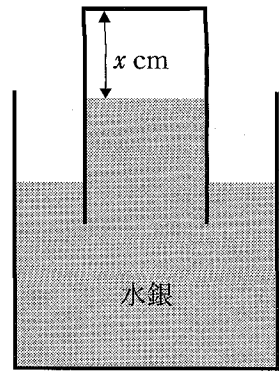


図3 燃焼後引き上げ

〔3〕 次の文章を読み、問1～問4に答えよ。(22点)

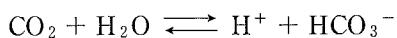
化石燃料中には硫黄化合物が含まれており、燃焼の際に生成する硫黄酸化物は大気汚染の原因物質の一つとなる。大気中への硫黄酸化物の放出を抑制するために、重油からの硫黄成分の除去ならびに石炭燃焼排煙からの硫黄酸化物の除去が行われる。

重油中に硫黄は有機化合物として存在するので、その結合を切るために、高温高圧にした重油に水素を吹き込み、固体の触媒と接触させる。このようにして重油中の硫黄は硫化水素として除去される。さらに、この硫化水素は二酸化硫黄と^(a)反応させて単体硫黄として回収される。これは硫酸の原料として利用される。

排煙からの硫黄酸化物の除去には、粉状の石灰石を水に分散させたものが用いられる。この石灰石と水の混合物を霧のように排煙に吹き付けて二酸化硫黄を^(b)吸収させ、さらに酸素と反応させてセッコウ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)として回収する。また、排煙に含まれる三酸化硫黄も、同様にセッコウとして回収される。このようにして得られたセッコウはセメントの原料などに用いられる。

問1. 硫黄酸化物のような酸性大気汚染物質が存在しなくても、大気中には二酸化炭素が存在するため、雨水は酸性となる。そこで、大気中の二酸化炭素が溶けて平衡状態にある雨水の水素イオン濃度よりも高濃度の水素イオンを含む雨を一般に酸性雨と呼ぶ。25℃において、この酸性雨の目安となる水素イオン濃度を、次の(1)と(2)の手順に従って求めよ。

ただし、大気中の二酸化炭素濃度は0.038体積%、25℃における二酸化炭素の水への溶解度(気体の分圧が $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ の時の、水1lに溶ける気体の物質質量)は $3.4 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ であり、ヘンリーの法則が成り立つものとする。水に溶けた二酸化炭素は一部が水と反応して弱酸として働き、次のような電離平衡が成り立つ。



その電離定数は $4.3 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$ である。また、与えられた条件では HCO_3^- の電離は無視できる。

- (1) 水に溶けた二酸化炭素の濃度 [mol/l] を求め、有効数字 2 桁で答えよ。
- (2) 大気中の二酸化炭素が溶けた水の水素イオン濃度 [mol/l] を求め、有効数字 2 桁で答えよ。

問 2. 下線部(a)の反応を、硫化水素と二酸化硫黄にわけてそれぞれ電子を含む反応式として示せ。また、この反応で酸化剤として作用した化合物は何か。化学式で示せ。

問 3. 下線部(b)の反応をまとめて一つの反応式で示せ。

問 4. 質量パーセントで 2.4 % の硫黄を含む石炭を 1 分間に 1.0 kg 消費する燃焼炉がある。この炉から出る排煙中の硫黄酸化物をすべてセッコウとして回収するためには、1 分間に何 g の石灰石と反応させる必要があるか。有効数字 2 桁で答えよ。

ただし、すべての化学反応は完全に進むものとする。

[4] 気体の化学反応速度に関する次の(1)~(4)の文章を読み、問1~問7に答えよ。

(25点)

- (1) 運動する気体のもつエネルギーを気体の運動エネルギーといい、その大きさは、気体分子の質量と気体分子の平均速度の2乗の積で表され、それは、絶対温度に比例する。絶対温度を T [K]、気体分子の分子量を M 、気体分子の平均速度を v とすると、 v は、 M と T を用いて、

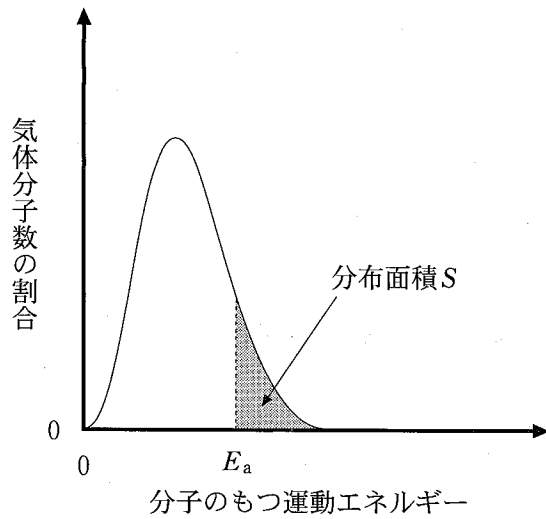
$$v \propto [\text{ア}]$$

と表すことができる(ただし、 \propto は比例記号)。この場合、温度 606 K から 20 K 上昇させたとき、 v は [(イ)] 倍になる。

問 1. [(ア)] にあてはまる文字式を記せ。

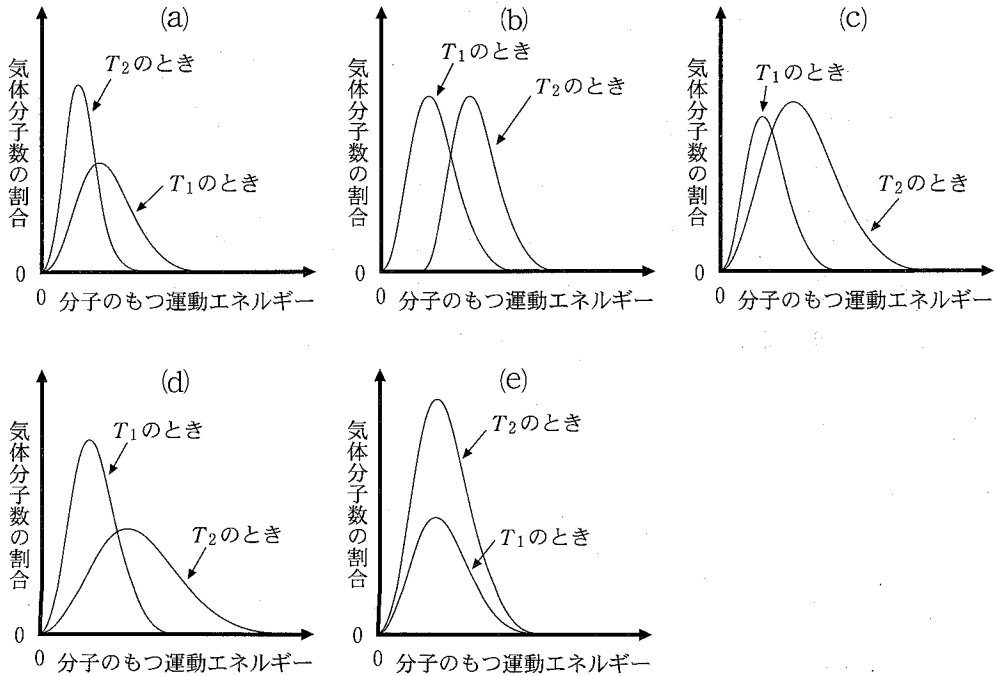
問 2. [(イ)] に数値を記せ。ただし、有効数字 2 桁とする。

- (2) 多くの実際の化学反応では、温度が 10 K 上昇すると、反応速度は 2~4 倍になる。運動している気体分子すべてが、化学反応するわけではない。化学反応することができる気体分子は、ある一定以上の運動エネルギーをもっていなければならない。絶対温度 T_1 [K] のときの反応する気体分子の運動エネルギー分布図(縦軸に気体分子数の割合、横軸に分子のもつ運動エネルギーをとったもの)は、次ページの図のようになる。図中に示している E_a はこの反応の活性化エネルギーであり、運動エネルギーが E_a 以上の分布面積 S は、化学反応することが可能な分子数の割合を示す。



絶対温度 T_1 [K] のときの気体分子の運動エネルギー分布図

問 3. この化学反応において、絶対温度 T_2 [K] ($T_1 < T_2$) のときの反応する気体の運動エネルギー分布を上図に書き入れた場合、下記のどのグラフになるか。記号で記せ。



- (3) 活性化エネルギー E_a 以上の運動エネルギーをもつ気体分子が化学反応に関わるが、その分布面積 S は底が e である次の指数関数で表すことができる。

$$\frac{1}{e^f}$$

ここで、 e は自然対数の底、 f は活性化エネルギー E_a と絶対温度 T で表される式である。

- 問 4. f はどのような式か。問 3 で解答した絶対温度 T_1 [K] と T_2 [K] における運動エネルギー分布図を参考にして、次のものから選び、記号で記せ (ただし、 C は比例定数)。

(ア) $C \times (E_a T)$

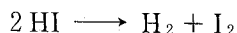
(イ) $C \times (E_a + T)$

(ウ) $C \times \left(\frac{T}{E_a}\right)$

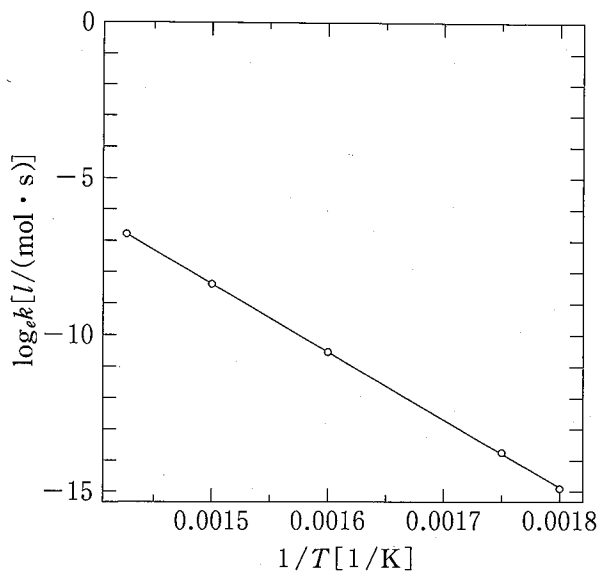
(エ) $C \times \left(\frac{E_a}{T}\right)$

- 問 5. 問 4 で解答した根拠を 35 字以内で記せ。

(4) ヨウ化水素の気体を一定容器中にいれ、高温に保つと、



の分解反応がおこる。この反応の反応速度定数 k [$\text{l}/(\text{mol}\cdot\text{s})$] と絶対温度 T [K] との関係調べた。各温度の結果を、横軸に T の逆数 ($1/T$)、縦軸に e を底にする k の対数値 ($\log_e k$) をとったグラフに書き入れると、次の図のように、直線上に並んだ。



問 6. この図の直線の傾きを $-A$ ($A > 0$)、縦軸切片を B ($B < 0$) とすると、

$$\log_e k = [\text{ウ}] \text{ となる。}$$

[ウ] に文字式を記せ。

問 7. 絶対温度 606 K のときのこの反応の反応速度定数を k_1 、その温度から 20 K 上昇させたときの反応速度定数を k_2 とすると、 k_2 は k_1 に比べて [エ] 倍となる。[エ] に数値を記せ。ただし、 $A = 21890$ 、 $\log_{10} e = 0.4343$ 、 $\sqrt{2} = 1.414$ 、 $\sqrt{3} = 1.732$ 、 $\sqrt{5} = 2.236$ とする。答えは、小数点第 2 位を四捨五入して示せ。

〔5〕 次の文章を読み、問1～問5に答えよ。(20点)

ベンゼンの不飽和結合は、エチレン(エテン)やプロピレン(プロペン)などの不飽和結合とは異なる反応性を示す。エチレンやプロピレンを臭素水に加えると臭素水の褐色が脱色されるのは、不飽和結合への〔ア〕反応が起こるためである。同じ条件では、ベンゼンは臭素水の褐色を脱色しないことから、ベンゼン中の不飽和結合への臭素や水などの〔ア〕反応は起こりにくいことがわかる。一方、ベンゼンに濃硫酸を加えて加熱する方法でベンゼンに〔イ〕基を導入することができる。このような方法でベンゼンに〔イ〕基やニトロ基を導入する反応は〔ウ〕反応とよばれ、同じ条件ではアルケン類では起こりにくい。

分子中にベンゼン環を一つもつ化合物Aがある。その成分元素の質量百分率は、炭素が64.9%、水素が6.3%、酸素が28.8%であった。Aを水酸化ナトリウム水溶液に加えて穏やかに加熱すると、Aは徐々に溶けていき均一の水溶液になった。この反応で、2種類の化合物BとCのみがB:C=2:1のモル比で生成した。その水溶液を蒸留して沸点100℃以下のBを得た。Bの水溶液にヨウ素のヨウ化カリウム水溶液を加えて温め、これに水酸化ナトリウム水溶液を加えてよく振り混ぜたのち、冷水で冷却すると黄色沈殿Dが生じた。一方、Cの水溶液に強酸を加えて酸性にすると白色沈殿Eが生じた。化合物Eの分子量を測定すると166であった。Eを加熱すると水蒸気が発生して化合物Fが生成した。Fは水と反応してEにもどることがわかった。化合物A～Fがベンゼン環に直接結合したヒドロキシ基をもたないことは、〔エ〕水溶液を加えても特有の紫色を示さないことで確かめられた。

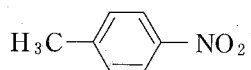
問 1. 文中の〔ア〕～〔エ〕に適切な語句を記せ。

問 2. 化合物Aの組成式を記せ。

問 3. 沈殿Dの化学式を記せ。

問 4. 化合物Fの構造式を次の例にならって記せ。

(例)



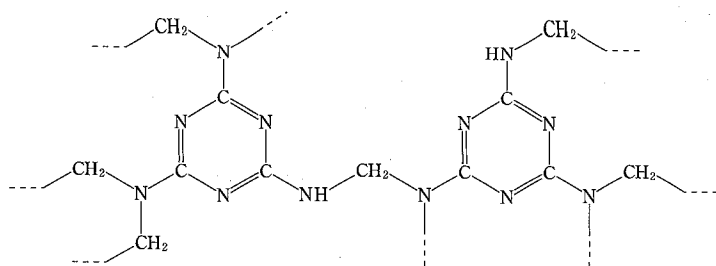
問 5. 酸化されて化合物Eを生成する芳香族炭化水素の一つを、上の例にならって構造式で記せ。

[6] (選択問題) (20 点)

[6 A] または [6 B] のいずれか一つを選択し、解答せよ。

[6 A] 次の文章(1)~(6)を読み、問 1 ~ 問 5 に答えよ。

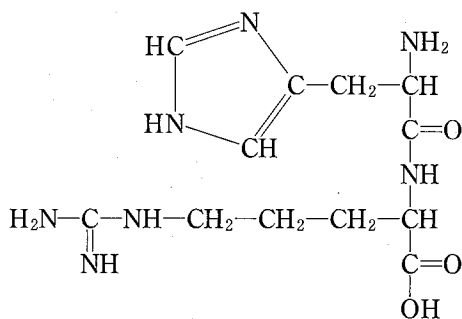
- (1) PET ボトル本体の材質はポリエチレンテレフタレートである。また、フタはポリプロピレン、ラベルはポリスチレンから主につくられる。分別回収された PET ボトルは、洗淨粉碎後、乾燥熔融などをへて、繊維や容器などの原料として再利用される。またポリエチレンテレフタレートを加水分解することにより、単量体にまで分解し、再利用することも試みられている。
- (2) 6-ナイロンは化合物 A の [(ア)] 重合により得られる。6-ナイロンを高温に加熱すると、A を含む平衡状態になる。この状態で、A を反応系外へと取り出すと、単量体である A が連続的に再生してくる。
- (3) ポリ酢酸ビニル を水酸化ナトリウムで加水分解すると ポリビニルアルコール ^(c) ^(d) ができる。ポリビニルアルコールを [(イ)] と反応させるとビニロンが得られる。
- (4) 生ゴムは化合物 B が重合した構造をもつもので、 [(ウ)] という操作により、S 原子を含む架橋構造を形成することで弾性が大きくなる。また、合成ゴムとして、B に似た構造をもつ単量体を重合させたものがつくられている。1,3-ブタジエンの重合体や、1,3-ブタジエンとスチレンとの共重合体はその例である。
- (5) スチレンと *p*-ジビニルベンゼンとの共重合体に、アルキルアンモニウム基を多数導入した樹脂は、 [(エ)] イオン交換樹脂として利用される。
- (6) 次の図は、化合物 C と [(イ)] とを重合させて得られる樹脂の構造式の一部である。立体網目構造を有するこの樹脂は、熱 [(オ)] 性樹脂の一つである。



問 1. 文中の〔ア〕～〔オ〕に適切な語句を記せ。ただし〔イ〕には化合物名を入れよ。

問 2. 化合物 A, B, C の構造式を以下の例にならって記せ。

(例)



問 3. 下線部(a)～(d)の合成高分子のなかで最も水溶性が高いものはどれか、記号で答えよ。

問 4. 分子量が 4.80×10^4 のポリエチレンテレフタレート 1.20 g を、単量体にまで加水分解するのに必要な水は理論上何 g か。有効数字 3 桁で答えよ。

問 5. 1,3-ブタジエンとスチレンとの共重合体 10.6 mg を完全燃焼させたところ、二酸化炭素が 35.2 mg、水が 9.00 mg 生成した。この共重合体 5.30 g に臭素を十分に反応させると理論上何 g の臭素が反応するか。有効数字 3 桁で答えよ。ただし臭素はベンゼン環とは反応しないこととする。

[6 B] 次の文章を読み、問 1～問 5 に答えよ。

衣料に用いられる木綿は、綿花から得られる繊維であり、その主成分は、〔ア〕である。〔ア〕は植物の細胞壁の主成分であり、木材からはパルプとして得られるが、そのままでは衣料に適さない。そこで無水酢酸と反応させ部分的にアセチル化して、〔イ〕にする。一方、〔ア〕を適当な試薬を含む溶液にして、再び長繊維としてとりだしたのが〔ウ〕とよばれる。

〔ア〕は、グルコースが〔エ〕重合した高分子であり、繊維にもちいられるばかりでなく、酵素や酸で加水分解したのち、アルコール発酵によってエタノールへ変換できる。一方、^(a)乳酸発酵では、グルコースから乳酸がつけられる。

アルコール発酵と乳酸発酵のいずれにおいても、1分子のグルコースは、解糖系とよばれる代謝経路をへて、2分子のピルビン酸に変換される。酵母菌は、ピルビン酸1分子を酸素のいらない嫌気呼吸により、1分子のエタノールと1分子の〔オ〕に分解する。一方、乳酸発酵では、ピルビン酸は還元のみで乳酸を生じる。乳酸を〔エ〕重合させたポリマーがポリ乳酸であり、生分解性プラスチック原料として注目されている。乳酸の重合反応において、加熱により、いったん乳酸2分子からなる環状二量体構造の化合物が得られ、続いて^(d)スズ触媒によって、それが開環すると同時に重合してポリマーになる。

問 1. 文中の〔ア〕～〔オ〕に適切な語句を記せ。

問 2. 下線部(a)について、次の問いに答えよ。

80 g のアをすべて加水分解したのち、さらに酵母菌により発酵させると、何 g のエタノールができるか。有効数字 2 桁で答えよ。

問 3. 下線部(b)について次の問いに答えよ。

- (1) 下線部(b)の説明から推定してピルビン酸の構造式を示せ。
- (2) アルコール発酵の際に、ピルビン酸からエタノールに至る中間体の構造式とその名称を答えよ。

問 4. 下線部(c)について、次の問いに答えよ。

80 g のアをすべて加水分解したのち、さらに乳酸菌により発酵させた。この乳酸菌は発酵効率が 47 % であり、得られた乳酸がすべて重合して、 1.0×10^{-2} mol のポリ乳酸が得られた。このポリ乳酸の重合度を求めよ。なお、解答は、小数第一位を四捨五入して整数で答えよ。

問 5. 下線部(d)の乳酸 2 分子から得られる化合物の構造式を以下の例にならって記せ。

(例)

