

第1問 次の問題A, Bに答えよ。

A. 図1は食塩型結晶構造の単位格子のモデル図である。図1では、●は陽イオン、○は陰イオンの位置を模式的に示している。この構造に関する以下の問に答えよ。必要があれば以下の数値を参考にせよ。なお、計算問題においては結果だけでなく途中の考え方や式も示すこと。

イオン半径(単位: nm)

$\text{Na}^+ : 0.116$, $\text{Li}^+ : 0.090$, $\text{Cs}^+ : 0.181$, $\text{Mg}^{2+} : 0.086$, $\text{Cl}^- : 0.167$,
 $\text{O}^{2-} : 0.126$

原子量 $\text{Na} : 23.0$, $\text{Cl} : 35.5$

アボガドロ定数 $6.02 \times 10^{23}/\text{mol}$

$\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$

[問]

- I 質量が 11.7 mg の食塩の結晶中に含まれるナトリウムイオンの個数を、有効数字 2 桁で求めよ。
- II 食塩型構造では、理想的な場合、陽イオンとその周りの陰イオンが接し、かつ陰イオンどうしがすべて接している。この場合の陽イオン半径 r_c と陰イオン半径 r_a の比 (r_c/r_a) を有効数字 2 桁で求めよ。
- III NaCl , LiCl , MgO は食塩型構造をとるが、 CsCl は体心立方格子の中心に Cs^+ 、各頂点に Cl^- が位置する構造をとる。この理由を 2 行以内で述べよ。
- IV 1 価の陽イオン M^+ 、1 価の陰イオン X^- からなる食塩型構造の結晶において、一つの陽イオン M^+ に最も近い位置にあるイオン、2 番目に近い位置にあるイオン、および 3 番目に近い位置にあるイオンは、それぞれどちらのイオンで何個ずつあるか。

V 中心間の距離が y だけ離れた 2 個の n 価イオンの間に生じる静電的なエネルギー E は、無限に離れて存在している場合のエネルギーを 0 とすると、

$$E = \pm k n^2 e^2 / y$$

で与えられる。ここで e は電気素量 (電子 1 個の電荷の絶対値)、 k は定数であり、符号は正と負のイオンの場合には $-$ を、同符号のイオンどうしの場合には $+$ をとるものとする。結晶中のあるイオンには、その周囲のすべてのイオンとの間に静電的なエネルギーが生じている。

結晶中の一つの M^+ がもつ静電的エネルギーは、その M^+ に最も近い位置、2 番目に近い位置、および 3 番目に近い位置にあるイオンとの間の静電的なエネルギーの総和 E_a で近似できるものとする。食塩型構造の結晶ではその総和 E_a は

$$E_a = - C k e^2 / x$$

で表された。ここで、 x は隣り合う陽イオンと陰イオンの中心間の距離である (図参照)。 C の値を有効数字 2 桁で求めよ。

VI とともに食塩型構造をもつ MgO と $NaCl$ について、 $E_a(MgO)/E_a(NaCl)$ を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、隣り合う陽イオンと陰イオンの中心間の距離には前ページで示したイオン半径を用いよ。また、求めた E_a の比から、それぞれの固体 (結晶) から MgO や $NaCl$ の気体分子が生成するために必要なエネルギーは、 MgO と $NaCl$ とではどちらが大きいかわか推定せよ。理由とともに 3 行以内で説明せよ。

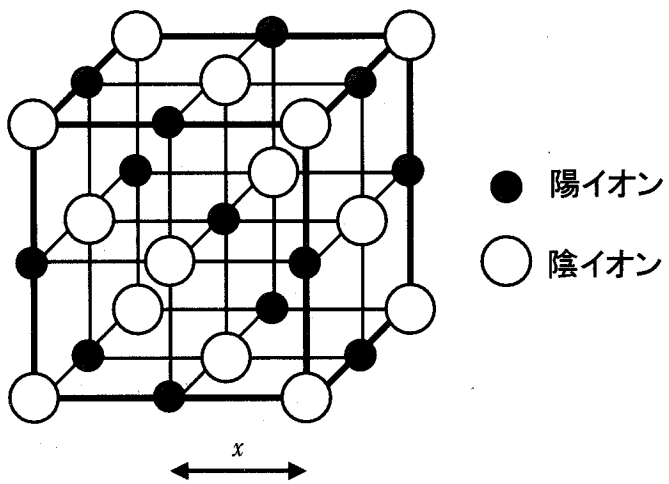


図 1

B. マンガン乾電池を分解し、その構成要素をできるだけ分離して調べる目的で、下記のような実験を行った。以下の問に答えよ。ただし、必要があれば次の値を用い、計算問題については途中の過程も示すこと。

ファラデー定数 96500 C/mol

原子量 Mn : 54.9, Zn : 65.4, Al : 27.0, N : 14.0, H : 1.01, O : 16.0,
Cl : 35.5

[実験]

(操作1) 最も外側の印刷塗装のある円筒状の金属をとりはずした。その内側には、半透明の合成樹脂があり、それに包まれて、灰色金属光沢を持つ一端が閉じた円筒状の金属(負極板)と正極側端子があった。合成樹脂を切り開き、正極側端子を引き抜くと炭素棒がくっついてきた。円筒部分の中には湿った黒い粉(正極合剤)が入っていたので、これをビーカーにとった。黒い粉を取り出した後の缶状の部分を金工用はさみで切りひらいた。負極板の内側には繊維状の膜があり、膜と負極板の間にはペースト状の物質(1)があった。

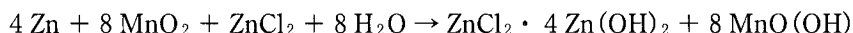
(操作2) 炭素粉等を含む正極合剤からマンガンを溶液の形で取り出すため、十分な量の硫酸酸性シュウ酸水溶液を加温して、正極合剤を加えかき混ぜた。気体が発生し終わった後ろ過し、炭素粉を除いた。

(操作3) 負極板をよく水洗いして細かく切断した後2つにわけ、希塩酸の入ったビーカー、および水酸化ナトリウム水溶液の入ったビーカーに入れた。

[問]

VII 操作2で起こる反応の反応式を書け。ただし、分解した電池は未使用で、マンガンはすべて MnO_2 の形で存在しているとする。

VIII 負極板を調べたところ、亜鉛できており、質量は10gであった。電池の放電が終了したときにZnとともに MnO_2 も完全に消費されるとして、はじめに入っていた MnO_2 の質量を有効数字2桁で求めよ。ただし、このマンガン乾電池の中で起こっている化学反応は全体で



であるものとする。

IX VIIIと同じ条件の下で、この乾電池が生み出せる電気量の理想的な値を有効数字2桁で求めよ。

X 操作3で、希塩酸と水酸化ナトリウム水溶液それぞれの中で何が起こるか。化学変化が起こる場合は反応式を書き、起こらない場合は「起こらない」と書くこと。

XI 下線部(1)のペースト状の物質は、電解質水溶液に糊のようなものを加えペースト状にしたものであり、その中には ZnCl_2 と NH_4Cl が含まれていた。このうち、 NH_4Cl の役割について2行以内で説明せよ。

XII 下線部(1)のペースト状の物質に ZnCl_2 が高濃度で含まれている場合と含まれていない場合で、乾電池が液もれを起こす危険性に差があると考えられる。どちらの場合が液もれを起こしにくいと考えられるかを答え、その理由を化学反応式を用いて4行以内で説明せよ。ただし、いずれの場合にも NH_4Cl は含まれているものとし、放電に伴い気体のアンモニアが発生する可能性があることを考慮に入れよ。

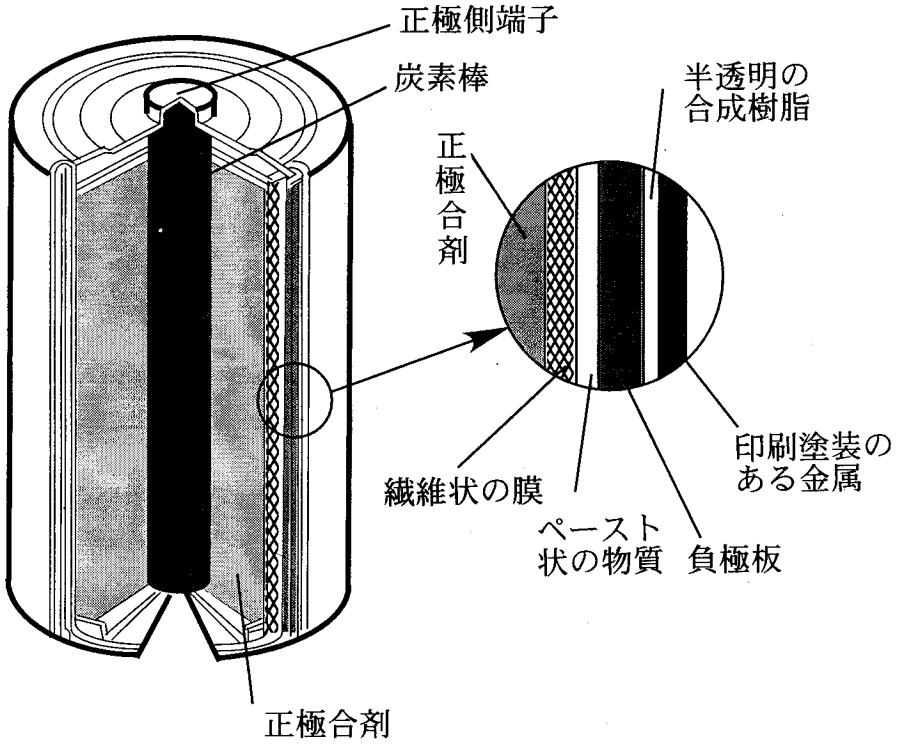


図 2

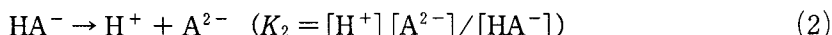
第2問 次の問題A, Bに答えよ。

A. 以下の問に答えよ。ただし、温度はすべて25℃とする。また、必要であれば以下の値を用いよ。

$$\log_{10} 2 = 0.303, \log_{10} 3 = 0.477, \log_{10} 5 = 0.699, \log_{10} 7 = 0.845$$

〔問〕

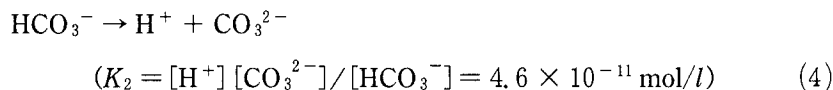
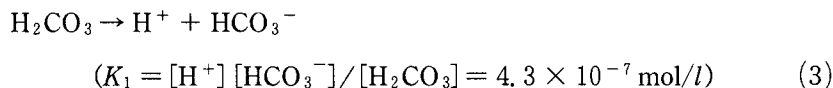
I 2価の酸(H_2A)が以下のように電離している。



ただし、 $K_1 \gg K_2$ であるとする。 H_2A の初期濃度(C_a)が $C_a \ll K_1$ あるいは $C_a \gg K_1$ の場合について、水素イオン濃度($[H^+]$)を表す式を求めよ。また、 $\log_{10}[H^+]$ と $\log_{10} C_a$ の関係の概略図を示せ。

ただし、水からの $[H^+]$ 、 $[OH^-]$ の寄与は無視できるものとする。また、 $K_1 \gg K_2$ であるので、第2段の電離も無視できるものとする。

II CO_2 は水に溶解し、以下のように電離する。



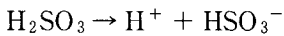
このため、自然界の水は弱酸性を示す。

大気中 CO_2 の体積分率を350 ppmとしたとき、これと平衡状態にある水のpHを求めよ。ただし、 CO_2 1 atmのもとでの CO_2 の溶解度を 3.4×10^{-2} mol/lとする。また、ppm(parts per million)は割合を表すことばで百万分率(0.0001%)である。

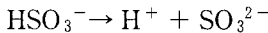
Ⅲ 酸性霧は、大気中の滞在期間が長いために汚染物質をより多く取り込みやすく、また付着した後も流れ去ることがないため、酸性雨に比べその影響が大きいと言われている。SO₂ガスは、こうした酸性雨や酸性霧の原因として、問題となっている。

SO₂の体積分率が0.01 ppmであったときに霧が発生した。霧の粒が1 m³中に0.5 g含まれていた場合、反応が十分に進んだとして、霧の粒のpHはどこまで下がりうるか。解答は答えだけでなく、途中の考え方も含めて答えよ。ただし、周辺部からの新たなSO₂の流入がないものとし、霧の粒の密度は1 g/cm³とする。また、大気圧を1 atm、O₂分圧(P(O₂))を0.2 atm、SO₂ 1 atmのもとでのSO₂の溶解度を1.5 mol/lとする。

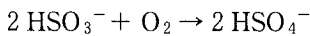
必要であれば、以下の(5)-(9)を用いよ。



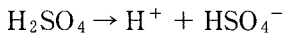
$$(K_1 = [\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]/[\text{H}_2\text{SO}_3] = 1.7 \times 10^{-2} \text{ mol/l}) \quad (5)$$



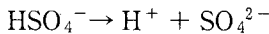
$$(K_2 = [\text{H}^+][\text{SO}_3^{2-}]/[\text{HSO}_3^-] = 6.5 \times 10^{-8} \text{ mol/l}) \quad (6)$$



$$(K_3 = [\text{HSO}_4^-]^2/P(\text{O}_2) [\text{HSO}_3^-]^2 = 1.0 \times 10^{80} / \text{atm}) \quad (7)$$



$$(\text{完全に進行}) \quad (8)$$



$$(K_4 = [\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HSO}_4^-] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}) \quad (9)$$

B. 水溶液中における不可逆反応に関する下記の各問に答えよ。なお、A から F の記号は各々異なる化合物を表し、元素記号ではない。化合物 B は、反応に使われた分だけ補充する装置によって、その濃度 [B] が一定となるようにしたが、溶液の量は変わらないものとする。また、生成物 C、D は反応に何ら影響を与えないものとする。

[問]

IV A と B は次の式 (10) のように反応する。



この反応の速さ(時間あたりの生成物濃度の変化量)は、A や B の濃度が高いほど大きくなる。その理由を簡潔に説明せよ。

V 次に、式(10)の反応が無視できるほど遅い場合について考える。このとき、溶液に酵素 E を溶解させると、式(11)と(12)の反応が進行し始めた。



ここで、F は E が変化したものである。式(11)と(12)の反応の速さは各々 $k_1[A][E]$ 、 $k_2[B][F]$ (k_1 と k_2 は定数)と表される。反応が始まって間もなく、これら二つの反応の速さは各々ほぼ一定となり、ある時刻 t から [A] が 50% 減少するまでの間に、これらの反応の速さはいずれも 2% しか低下していなかった。時刻 t における E と F の濃度比 $[E]/[F]$ を求めよ。答に至る過程も示せ。

VI 上記 V において、式(11)と(12)の反応の速さが等しいとした場合、これらの速さがほぼ一定であるための条件を示せ。また答に至る過程も記せ。

Ⅶ 上記Ⅴにおいて、酵素Eを、溶液に溶解させるのではなくビーカーの内側表面に結合させた(これを固定化酵素と呼ぶ)。そして、AとBを含む溶液をこのビーカーの中に入れると、式(11)と(12)の反応が進んだ。しかし、酵素を溶液に溶かしたときと比べると、同じ量の固定化酵素が溶液と接している場合でも反応は遅かった。考えられる理由を簡潔に述べよ(複数でもよい)。ただし、酵素が固定されているか否か以外のあらゆる実験条件は同じである。また、溶液の組成や固定化酵素の量を変えずに、反応を確実に速くするには具体的にどのようにすればよいか、その理由とともに述べよ。

第3問 次の問題A, Bに答えよ。

A. 以下の設問に答えよ。

[問]

- I 空気を遮断し, ある天然高分子Aを加熱して分解したところ, 炭素と水素のみからなる化合物Bが得られた。化合物Bの沸点は 34°C , 炭素含有率は88.2%であり, 密度は 47°C , 1.0 atm で 2.6 g/l であった。化合物Bの分子式を求めよ。また, 答にいたる過程も示せ。ただし, 気体定数は $0.082\text{ atm}\cdot\text{l}/(\text{mol}\cdot\text{K})$, 原子量は, C:12, H:1.0とする。
- II 天然高分子Aは化合物Bの付加重合によって得られるが, 重合体は繰り返し単位の立体構造によって, 弾性などの性質が大きく異なる。高分子Aに考えられる二種類の繰り返し単位を, 図3の構造式にならって示せ。

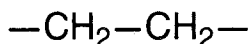


図3

- III 化合物Cは, 化合物Bと同じ分子式をもち, パラジウム触媒の存在下で水素と反応する。 0.17 g の化合物Cは完全に反応し, 標準状態(0°C , 1 atm)で 56 ml の水素を消費した。この際得られた化合物にはメチル基がなかった。化合物Cの構造式を書け。
- IV 分子式が化合物Bと同じで, 不斉炭素原子をもつ化合物の構造式を3つ書け。ただし, ここでは立体異性体を区別して示さないものとする。また, 構造式の中の不斉炭素原子を○で囲め。

V 化合物群 Q に属する化合物は、分子式が化合物 B と同じであり、図 4 に示すような特徴的な構造をもつ。3つの炭素原子(C_1 , C_2 , C_3)は、2つの炭素—炭素二重結合で結ばれ、同一直線上に並んでいる。この構造では、 X_1 , X_2 , C_1 , C_2 がつくる平面と X_3 , X_4 , C_3 , C_2 がつくる平面は直交していることが知られる。化合物群 Q に属する化合物を、図 4 の構造式にならってすべて書け。ただし、平面を示す点線(-----)は書かなくてよい。なお、実線で示す結合は紙面上に、くさび形太線(▲)で示す結合は紙面の手前に、くさび形破線(⋯⋯)で示す結合は紙面の奥に、それぞれ存在することを表している。

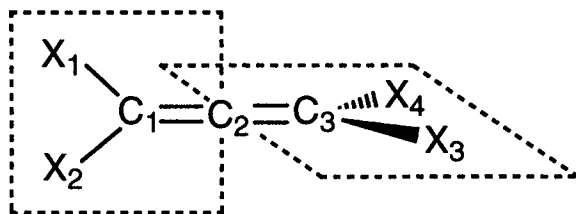


図 4

VI 化合物群 Q に属する化合物のうち、メチル基を 2 つもつすべての化合物の間で互いに異なる性質について説明せよ。

B. 以下の文章を読んで、各設問に答えよ。

図5に示す装置を用いてエステル化反応を行った。

300 ml の丸底フラスコ(a)にサリチル酸(6.9 g), 1-オクタノール $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OH}$ (18 ml, 比重 0.83), 化合物 A(0.86 g), およびトルエン(150 ml, 沸点 111 °C)を入れ, これらを約 140~150 °C の油浴で加熱した。なお化合物 A は, トルエンと濃硫酸の反応により得られるパラ置換化合物である。

図5の装置は次のような仕組みになっている。まずフラスコ(a)内が加熱され, 沸点に達した溶媒等は蒸気となり, 枝管(b)を通して冷却管(c)に達する。蒸気はここで冷やされて液化し, 下方にある側管(d)へたまる。側管(d)からあふれた液体は, 枝管(b)を伝ってフラスコ(a)にもどる。

原子量は, C : 12, H : 1.0, O : 16, S : 32 とする。

[問]

Ⅶ 上記のエステル化反応の化学反応式を, 構造式を用いて書け。

Ⅷ 化合物 A の構造を示せ。また, その役割について 1 行程度で述べよ。

Ⅸ 通常, エステルを合成する際は, カルボン酸に対して多量のアルコールを用いることにより, 反応を効率良く進行させる。しかし本実験条件下では, そのような多量のアルコールを用いることなく, 図5の装置を用いることにより, エステル化反応が効率良く進行した。その理由について 2 行程度で説明せよ。

X 上記のエステル化反応が完結したとき, 側管(d)はどのようなになっているか。側面から見た内部の様子を, 図6のような図を用い, 目盛も考慮して示せ。

XI 図5の装置を用い, 本実験をトルエン以外の溶媒で行う場合, 用いる溶媒が満たすべき性質を 3 つ示せ。

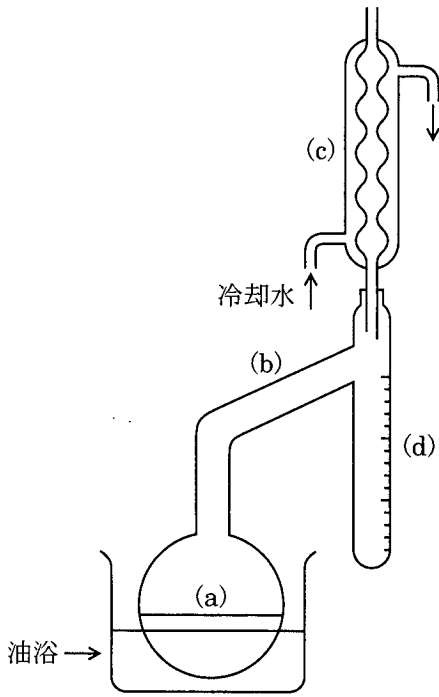


图 5

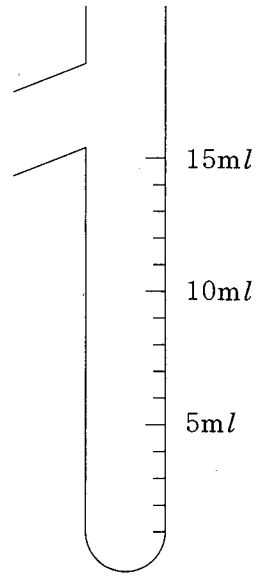


图 6