

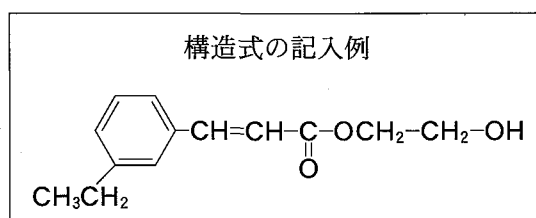
化 学

答えは、すべて解答用紙に記入せよ。複数の解答を要する場合には、特に指示がなければ、解答の順番は問わない。数値を計算して答える問題では、特に指示がなければ有効数字2桁で答えよ。

必要ならば、以下の値を用いよ。原子量：H, 1.00, C, 12.0, O, 16.0。

アボガドロ数： $N_A = 6.0 \times 10^{23}$ 。気体定数： $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 。

構造式は次の記入例にならって示せ。



1. 次の文を読み、下記の問い(問1～問6)に答えよ。

周期表の第 族から第 族までの元素を遷移元素と呼び、第 周期元素では ${}_{21}\text{Sc}$ 以降の元素が含まれる。以前には、 ${}_{30}\text{Zn}$ もこれに含める考え方があったが、現在は典型元素に分類されている。これは、遷移元素が、通常安定な+2あるいは+3の酸化数のほかに、 ${}_{25}\text{Mn}$ に代表されるように多くの酸化数を示すのに対し、Zn の同族元素には、最高+2の酸化数が知られるのみであるからである。この理由は、 Zn^{2+} イオンでは 殻以下の電子殻がすべて閉殻となる電子配置をとることによる。一方、Mn には から+7までの原子価が知られている。酸化数の大きい酸化マンガン(IV)や過マンガン酸カリウム(KMnO_4)は酸化剤として重要である。

KMnO_4 は、酸性の水溶液中で、ほとんどの有機化合物を二酸化炭素と水まで酸化する強い酸化作用を示し、排水の有機化合物による汚染度を測る尺度である化学的酸素要求量(COD)を測定する試薬として用いられる。このとき、マンガンは Mn^{2+} まで還元される。

酸化マンガン(IV)は炭素と混ぜてマンガン乾電池の 極活物質として用いられる。マンガン乾電池は次のような構成をしている。

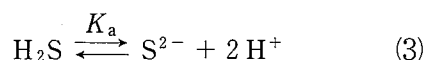


極活物質である亜鉛の電離で生じた電子が酸化マンガン(IV)を還元するときに、電解質中の水と反応して酸化マンガン(III)と水酸化物イオンを生成する。生成した水酸化物イオンはアンモニウムイオンとの中和反応により水とアンモニアに変わる。アンモニアは、さらに、塩化亜鉛との反応で錯塩化合物である固体の $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ を生成する。

廃棄乾電池の再資源化は社会的課題であるが、乾電池のように複数の金属を含む廃棄物の再資源化では金属元素の分離工程を必要とすることが問題である。金属は硝酸塩のような水溶性の塩の水溶液にし、硫化物や水酸化物として沈殿させ精製することができる。回収された廃棄乾電池には、亜鉛、マンガンおよび包装材の鉄が含まれると考えられる。 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} を等量ずつ含む酸性水溶液に硫化水素を吹き込んでも沈殿は生じないが、 ZnS 、 MnS 、 FeS の溶解度積 $K_{\text{sp}}[(\text{mol/L})^2]$ は、それぞれ、およそ、 10^{-28} 、 10^{-19} 、 10^{-24} であるので、塩基で酸を中和していくことで硫化物が順に沈殿する。硫化水素は(1)(2)式のように二段階で電離するので、例えば、0.01 mol の Mn^{2+} を含む水溶液 1 L に、硫化水素を 0.1 mol 吹き込んだ後、水溶液の pH を 以上になると硫化マンガン(II)が沈殿する。



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 10^{-7} \quad K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 10^{-19}$$



- 問 1. 空欄 に入る適切な数字, 空欄 に入る適切な文字を答えよ。
- 問 2. マンガンの酸化数が最小の化合物として, 一酸化炭素分子を配位子とする錯塩化合物 $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ が知られている。このことを参考に空欄 に入る数字を答えよ。(中性分子である一酸化炭素を構造式で表すのはむずかしいが, 炭素原子上に非共有電子対を有し, これを使って, 金属原子に配位結合する。また, この化合物ではナトリウムはイオン結合していると考えられる。)
- 問 3. COD の測定では, 試料水を KMnO_4 水溶液で酸化処理した後, 残った KMnO_4 量を測定する。試料水の酸化処理に必要な酸化剤の物質量を, 酸素 (O_2) で酸化するときに必要な O_2 の物質量に換算する。COD はこの O_2 質量を試料水体積で割って, 質量濃度 (mg/L) で表す。
- (1) 酸化剤 KMnO_4 1 mol に相当する酸化剤 O_2 の物質量は, 何 mol か。分数で答えよ。ただし, KMnO_4 は Mn^{2+} まで還元され, O_2 は H_2O まで還元されるとする。
- (2) トルエン ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$) を 20 mg/L 含む試料水の COD を求めよ。
- 問 4. 海水の COD 測定では海水中に多く含まれる溶質が, KMnO_4 に対して還元性を示すので, 上記の方法では測定できない。そこで, 測定前処理として海水試料にある物質の水溶液を加えて問題の溶質を除く必要がある。加える物質は何がよいか物質名で答えよ。
- 問 5. 下線部①の反応を, (1)亜鉛電極側と, (2)酸化マンガン(IV)電極側に分けてイオン反応式で記せ。
- 問 6. (1) 式(3)の反応における硫化水素の電離定数 K_a を求めよ。
- (2) 下線部②で沈殿する硫化物の金属を元素記号で, 沈殿する順に左から記せ。
- (3) 空欄 の値を求めよ。ただし, 少数点以下は必要ない。

2. 次の文を読み、下記の問い(問1～問6)に答えよ。

炭素には多種類の同素体が存在する。ダイヤモンドはすべての炭素原子が共有結合で結び付いた構造^①をしており、非常に硬い結晶で、その結晶の単位格子は立方体で図1のような構造である。これに対し、黒鉛結晶は図2のように、共有結合で形成された平面状の網目構造が積層した構造であり、層間の結合が弱いので、ダイヤモンドに比べ、もろく、こわれやすい結晶で、高温で動作する機械の固体潤滑剤としても使われる。最近、新しい同素体として真空中、高電圧で放電させて黒鉛を分解すると、生成したスス中に、球状あるいは楕円球状分子のバックミンスターフラーレン類が存在することが発見された。バックミンスターフラーレンは、二硫化炭素やベンゼンを用いてススから抽出され精製される。^③

書道に用いる墨は、松ヤニを多く含む松材や植物油を不完全燃焼させて得られるススを、にかわという接着剤とねり固めてつくる。にかわは、コロイドという語の語源になった物質で動物の骨や皮を煮出してつくり、その主成分は不溶性の [A] 性タンパク質コラーゲンが熱変成により水溶性に変化した [B] コロイドであるゼラチンである。このススは、黒鉛のような分子構造を持つ微粒子からなる非晶質微粉末である。したがって、スス自体は、ほとんど炭素のみからなる [C] コロイド粒子で、水には分散しにくい。しかし、ゼラチン分子表面には疎水性の部分と親水性の部分があるので、ゼラチン分子が [D] 性の部分を使って、スス微粒子の表面を覆いコロイド粒子表面を [E] 性にした安定な [ア] コロイドを形成するため墨は水に分散しやすい。墨汁は衣服に付着すると洗濯しても簡単には落ちないが、これはコロイド表面の [F] 性アミノ酸置換基と布地のセルロースのヒドロキシ基が [イ] 結合により強く結びつくからである。墨汁に多量の硫酸ナトリウムを溶かすとコロイド粒子は凝集するが、この現象を [ウ] という。これは、加えたイオンがコロイド粒子表面を覆う水分子を奪い取ることにより起こる。

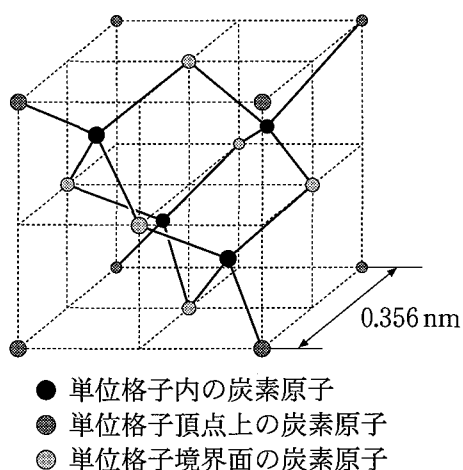


図1

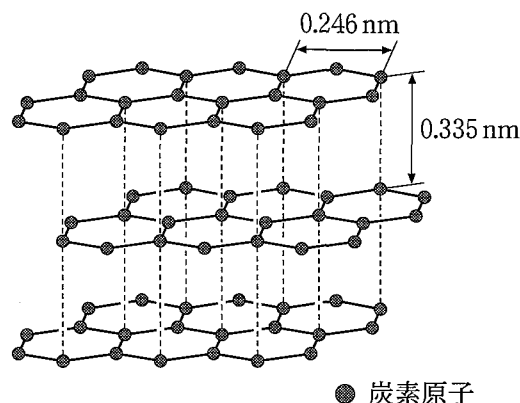


図2

問 1. 下線部①の同素体について、次の元素のうち、1気圧、25℃程度の条件で同素体が存在する元素の元素記号をすべて記せ。

He, N, O, F, P, S, Cl

問 2. 図1をもとに、ダイヤモンドの密度(g/cm^3)を計算せよ。ただし、図1において、炭素原子の円半径が小さいものほど奥に存在し、実線の結合線が引かれていない炭素原子はこの単位格子外にある炭素原子と結合していることを示す。

問 3. 下線部②の性質が生じる原因と同じ結合力による現象を前記問題文の中からさがし出し、その現象を20字以内で要約せよ。

問 4. 下線部③「抽出」とはどのような精製操作か、40字以内で説明せよ。

問 5. 空欄 ~ には「疎水」または「親水」という語が入る。「疎水」という語が入る空欄の記号のみをすべて記せ。

問 6. 空欄 ~ に入る適切な語句を記せ。

3. 次の文を読み、下記の問い(問1～問6)に答えよ。

化合物 A は、炭素、水素、酸素から構成されており、不斉炭素原子は存在せず、ベンゼン環に結合したヒドロキシ基をもつ、分子量 326 の化合物である。化合物 A に水酸化ナトリウム水溶液を加えて加水分解したのち、溶液を酸性にすると 3 種類の化合物 B, C, D が得られた。化合物 B の一定量を乾いた酸素と酸化銅(II)を用いて完全燃焼させ、生じた燃焼気体を塩化カルシウム管およびソーダ石灰管の順に通して元素分析を行なった。この元素分析の結果より、化合物 B は質量百分率で炭素 54.5 %、水素 9.10 %、酸素 36.4 % であることがわかった。化合物 B の 1.00 g をすべて気化させ、生じた気体が理想気体としてふるまうものとして、この気体の体積を 157 °C、 1.30×10^3 Pa に換算すると 31.2 L に相当した。化合物 B は 2 価アルコールで、ヒドロキシ基が結合している炭素原子は不飽和結合は形成していなかった。また、2 個のヒドロキシ基は同一炭素原子には結合していなかった。また、化合物 B の炭素鎖は鎖状構造で、枝わかれはなかった。化合物 C は組成式 C_4H_4O をもつ芳香族化合物であった。化合物 C を過マンガン酸カリウムの塩基性溶液と反応させたのち、この溶液を酸性にすると化合物 E が得られた。化合物 E を加熱すると分子内で脱水された化合物 F が得られた。化合物 F にメチルアミン(CH_3NH_2)を反応させると化合物 G が得られた。化合物 D はベンゼンのパラ二置換体であり、化合物 D を含む溶液に炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると気体が発生した。また、化合物 D を含む溶液に塩化鉄(III)水溶液を加えると特有の呈色反応を示した。

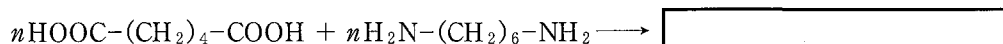
- 問 1. 下線部①のソーダ石灰管はどのような働きをしているかを 25 文字以内で記せ。ただし、句読点は 1 文字として数えよ。
- 問 2. 下線部②の条件のもと、化合物 B も含めて、化合物 B の 2 価アルコールとしての可能な異性体について、次の設問(i)と(ii)に答えよ。ただし、環状構造は考えないものとする。
- (i) 不斉炭素原子をもつ異性体の構造式を示し、不斉炭素原子には*印をつけよ。
- (ii) 幾何異性体をもつ化合物の構造式を、幾何異性体を区別して示せ。
- 問 3. 化合物 E の構造式を示せ。
- 問 4. 化合物 G の構造式を示せ。
- 問 5. 化合物 A の構造式を示せ。ただし、立体異性体を区別して示す必要はない。
- 問 6. 下線部③の反応を化学反応式で示せ。ただし、有機化合物は構造式で記せ。

4. 次の文を読み、下記の問い(問1～問5)に答えよ。

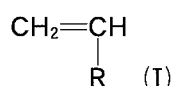
高分子は重合反応によりモノマー(単量体)が繰り返し結合したもので、繰り返し数 n を重合度という。複数のモノマーからなる高分子の場合には、各モノマーから得られる繰り返し構造の存在比が、高分子の元素組成などを記述するために重要である。

I. アジピン酸とヘキサメチレンジアミンから 6,6-ナイロンを合成する。

問 1. 下の反応式に示すモノマー n 個ずつからの重合反応式の右辺を答えよ。 n は十分に大きな数とし、高分子末端の構造を書く必要はない。



II. 1種あるいは2種のビニルモノマーから、問2・問3の高分子A, B1, B2を合成した。ここで用いたビニルモノマーはいずれも図1に示す(I)の化学構造であることが共通している。また、どの場合も用いたモノマーは残らず重合した。



Rは任意の原子あるいは原子団

図1. IIで用いたビニルモノマーに共通の構造

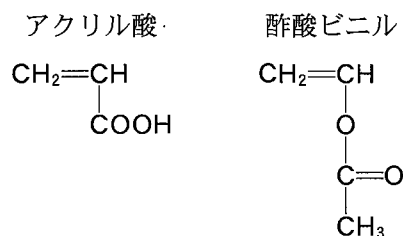


図2. 高分子Aの合成に用いた2種のモノマーの構造式

問 2. 高分子Aは図2に示すアクリル酸と酢酸ビニルのモノマーを重合して合成した。Aに含まれる酸素原子の質量百分率は40.0%であった。Aの重合の際の、全モノマー中の酢酸ビニル分子の数の比率(%)を答えよ。

問 3. ビニルモノマーX1を重合して高分子B1を、ビニルモノマーX2を重合して高分子B2を得た。モノマーX1とX2は互いに異性体であり、その分子量は200より小さい。B1とB2どちらの高分子にも酸性を示す官能基は含まれていない。B1とB2それぞれ40.0gをNaOH水溶液で十分に反応させた後、中和すると、どちらの場合も高分子Cが得られた。得られたCに含まれる酸を中和滴定すると、どちらの場合も中和には0.350 molのNaOHが必要であった。X1とX2を図2のような構造式で書け。

問 4. 次の文の空欄 ~ に適切な語句を入れよ。

6,6-ナイロンの分子構造中には 結合が含まれており、これはタンパク質に含まれているものと同じである。タンパク質を強酸で処理すると 結合が加水分解されて、低分子化合物であるアミノ酸にすることができる。また、この加水分解反応は生物が有する によっても起こすことも可能である。

一方、ビニルモノマーから重合して得られる高分子は、加水分解反応によって高分子の繰り返し構造が失われて低分子に変換することはない。また、この種類の高分子で最も小さな分子量のビニルモノマーから作られるのが であり、その重合法によって低密度のものと高密度のものに分類される。

問 5. 問 4 の高分子 の他に、(I)で示した構造のビニルモノマー 1 種から重合される高分子名 1 つを答えよ。ただし、この問題文中に現れた高分子および用いられたモノマーから作られる高分子は除外する。