

化 学

第1問

以下はマイケル・ファラデーによる1860年のクリスマス・レクチャー「ろうソクの化学」の抜粋である。これを読み、後の問Ⅰ、Ⅱに答えよ。

『レクチャー1—ろうソク：炎とその源・形・動き・光』より

私達は、皆さんがこうして、ここでの催しに関心を持たれて、見に来て下さったことを光榮に思います。そのお礼に、このレクチャーで「ろうソクの化学」をご覧に入れようと思っています。

…(中略)…

気流の向き次第で、炎は上にも下にも向くことをお目にかけましょう。この小さな実験装置で簡単にできます。今度はろうソクではありません。煙が少ないアルコールの炎を使います。ただ、アルコール ^A だけの炎は見にくいので、別の物質[原注1]で炎に色をつけています。 炎を下に吹いてやると、気流が曲がるように細工した、この小さな煙突に、炎が下向きに吸い込まれていくことがわかるでしょう。(図1—1)

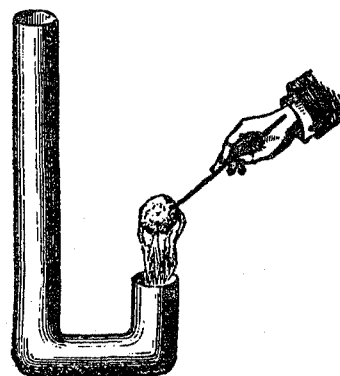


図1—1

[原注1]：アルコールに塩化銅(Ⅱ)を溶かしてあった。

『レクチャー2～3—炎の出す光・水の生成・他』より

…(中略)…

この黒い物質は何でしょうか？それはろうソクの中にあるのと同じ炭素です。それは明らかにろうソク中に存在していたはずですが、そうでなければここにあるはずがありません。固体の状態を保っている物質は、それ自身が燃える物であろうが、なかろうが、炎の中で明るく輝くのです。

これは白金製の針金です。高温でも変化しない物質です。これを炎の中で熱
してみると明るく輝いているのがわかるでしょう。^B 炎自身の光が邪魔にならない
ように、炎を弱くしてみます。それでも炎が白金に与えている熱は—炎自身
の熱よりずっと少ないのですが—白金を輝かせています。

…(中略)…

ここにはまた(別のピンを取りながら)、オイルランプの燃焼で作られた水が
あります。1リットル(訳注1)の油をきちんと完全に燃やすと、1リットル以
上の水が生成します。こちらは蜜ロウソクから長い時間をかけて作った水で
す。^C このように、ほとんどの燃える物質は、ロウソクのように炎を出して燃え
る場合、水を生成することがわかります。

『レクチャー4—ロウソクの中の水素・燃えて水に・水の他の成分・酸素』(略)

『レクチャー5—空気中の酸素・大気の性質・二酸化炭素』より

…(中略)…

この物質をたくさん手に入れる、いい方法があります。おかげで、この物質
のいろいろな性質を探求することができます。この物質は、ほとんどの皆さん
が予想もしない所に大量にあります。石灰石はどれでも、ロウソクから発生す
るこの気体—「二酸化炭素」と言います—^Dを大量に含んでいます。チョーク(訳注
2)も貝殻もサンゴも皆、この不思議な気体をたくさん含んでいます。この気
体はこういう石の中に「固定」されているのです。

そして、これはとても重い気体です。空気よりも重いのです。その質量を、
この表の一番下に書いておきました。私達がこれまでに見てきた他の気体の質
量も、比較のために示してあります。

表1—1 標準状態(0℃, 1 atm)における 28.0 l の気体の質量(訳注1)

水素	2.50 g
酸素	40.0 g
窒素	35.0 g
空気	36.0 g
二酸化炭素	57.0 g

『レクチャー6—炭素/炭・石炭ガス・呼吸—燃焼との類似性・結び』より

ご覧に入れたように、炭素は固体の形のままで燃えます。そして皆さんがお気付きのように、燃えた後は固体ではなくなるのです。このような燃え方をする燃料は、あまり多くはありません。…(中略)…

ここにもう一つ、よく燃える、一種の燃料があります。ご覧のように空気中^Eに振りまくだけで発火します。(発火性鉛[原注2]の詰まった管を割りつつ)この物質は鉛です。とても細かい粒子になっていて、空気が表面にも中にも入り込めるので燃えるのです。しかし、こうやって(管の中身を、鉄板の上に山のように積み上げる)、かたまりにすると燃えないのはどうしてでしょうか？そう、空気が入って行けないのです。まだ下に燃えていない部分があるのに、生成したものが離れてくれないので、空気に触れることができず、使われずに終わってしまうのです。何と、炭素と違うことでしょう！^F先ほどご覧に入れたように、炭素は燃えて、灰も残さずに酸素の中に溶け込んでいきます。ところが、ここには(燃えた発火性鉛の灰を指して)燃やした燃料よりも沢山の灰があります。酸素が一体化した分だけ、重たいのです。これで皆さんは、炭素と鉛や鉄の違いがおわかり頂けたことと思います。

[原注2]：発火性鉛は乾燥した酒石酸鉛をガラス管(片方を封じ、他方を絞っておく)中で、気体の発生がなくなるまで加熱することで得られる。最後にガラス管の開いてあった端をバーナの火で封じる。管を割って中身を空中に振り出すと、赤い閃光を出して燃える。

(Michael Faraday, “The Chemical History of a Candle”, Dover, New York, 2002 より)

(訳注1)：原文のヤード・ポンド法による記述は、意図を損なわぬよう書き改めた。

(訳注2)：日本では、これと異なる物質でできたチョークも多く使われている。

I 以下の問ア～エに答えよ。必要であれば次の原子量を用いよ。

原子量 H : 1.0, C : 12.0, N : 14.0, O : 16.0, Ca : 40.1, Pb : 207.2

[問]

ア 下線部Aおよび下線部Bで観察した光の説明として最も適切なものをA、
Bそれぞれについて、以下の(1)～(5)から選び、その番号を答えよ。

- (1) 化合物中の炭素と水素の元素比により波長が異なる発光
- (2) 電球のフィラメントなど高温の物質が出す光で、物質の種類によらない
- (3) 大気中の微粒子が太陽光を散乱して、空が青く見えるのと同じ現象
- (4) 金属原子やそのイオンが、金属に固有の波長の光を放出する現象
- (5) 化合物が電離したときに生成する、陰イオンに特有の色

イ 下線部Cの蜜ロウソクの成分は、100 % セロチン酸(分子式 $C_{26}H_{52}O_2$) であるとする。99 g の蜜ロウソクの燃焼から生成する水の質量を求めよ。答に至る計算過程も示すこと。

ウ 下線部Dについて、この固定された二酸化炭素を取り出す方法を一つ、化学反応式を示した上で説明せよ。

エ 表1-1の窒素および二酸化炭素の質量から、窒素および二酸化炭素の分子量を計算し、上記の原子量から計算される分子量と比較せよ。これらの気体は理想気体であるとする。

II 下線部Eや下線部Fのようにファラデーは、炭素と鉛の燃え方の違いを述べている。炭素が燃焼するときには、二酸化炭素が散逸するのに対して、鉛が燃焼するときには、酸化生成物が散逸せずに留まっている。鉛の燃焼直後の状態を考察するために、以下の問オ、カに答えよ。必要であれば、次の生成熱を用いよ。

生成熱(25℃) [単位: $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$] CO_2 (気) : 394, PbO (固) : 219, PbO_2 (固) :

274

〔問〕

オ 燃焼直後の高温状態では、鉛の酸化物中で一酸化鉛(PbO)が最も安定である。鉛が燃焼して、固体の一酸化鉛を生成する反応の熱化学方程式を書け。

カ 燃焼する前の鉛と酸素の温度は 25 °C であるとし、燃焼反応の反応熱はすべて、生成物の温度上昇と融解と蒸発に使われるものとする。このとき、燃焼直後の生成物の状態は、固体、液体、気体の何れであるか、あるいはこれらの共存状態であるかを記し、その温度を求めよ。生成物が共存状態である場合は、それぞれの物質量の比も記すこと。また、答に至る計算過程も示すこと。

物質 1 mol の温度を 1 K 上げるために必要な熱量を「モル比熱」と呼び、一般には温度の関数である。ただし、生成物である一酸化鉛については、固体、液体、気体の各状態の範囲内で、ほぼ一定とみなすことができる。その値を、融点、融解熱、沸点、蒸発熱とともに、以下に示す。

モル比熱〔単位： $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 〕 PbO(固)：55, PbO(液)：65, PbO(気)：38

PbO(固)融点：885 °C, 融点における融解熱：26 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

PbO(液)沸点：1725 °C, 沸点における蒸発熱：223 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

第2問

次の I, II の各問に答えよ。必要があれば下の値を用いよ。

原子量： H : 1.0 C : 12.0 O : 16.0 Mg : 24.3 Al : 27.0

Si : 28.1 Cl : 35.5 Ca : 40.1 Fe : 55.8

アボガドロ定数： $6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

気体定数： $8.3 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

I 次の文章を読み、以下の問ア～カに答えよ。

ケイ素は半導体としての性質をもち、コンピュータや太陽電池の材料として使われている。コンピュータの集積回路には、できるだけ純粋で大きなケイ素の結晶が必要であり、以下のような方法で製造されている。

SiO_2 を主成分とするケイ石をコークスとともに加熱し、ケイ素に還元する。得られたケイ素は、鉄、アルミニウム、カルシウムなどの不純物を 0.1 % 程度含む。次に、不純物を含むケイ素を塩化水素 (HCl) と反応させ、トリクロロシラン (SiHCl_3 ; 沸点 31.8°C) とした後、蒸留により精製する。精製した SiHCl_3 を水素 (H_2) で還元し、純粋なケイ素を得る。この純ケイ素は微細な結晶の集まりであるため、二酸化ケイ素のつぼのなかで融解し、この中に種となる結晶を入れて、これを徐々に引き上げながら冷却することにより大きなケイ素の結晶(単結晶と呼ぶ)を成長させる。この単結晶を薄い板状に切り出し、基板として用いる。

コンピュータ用の回路には、電気伝導性の高い半導体も必要である。そのためには、上記ケイ素の単結晶(基板)の上に、微量の他元素を添加したケイ素の薄膜を堆積させる。例えば、ケイ素の単結晶を加熱しておき、ここにシランガス (SiH_4) とともに微量の気体 A を流すと、単結晶の表面に、気体 A 由来の微量元素を含んだケイ素の薄膜が付着する。この薄膜中では、結晶中のケイ素原子の一部が添加元素と置き換わっている。添加元素は、ケイ素に比べ最外殻電子数が 1 個多く、余った電子は結晶中を動き回ることができる。そのため、純粋なケイ素に比べて高い電気伝導性を示す。添加元素の量を制御することにより、必要とす

る電気伝導性をもった半導体を作り出すことができる。

なお、ケイ素の結晶構造は図2-1のようであり、単位格子は1辺が0.54 nmの立方体である。また、微量の元素を添加しても、単位格子の大きさは変わらないものとする。

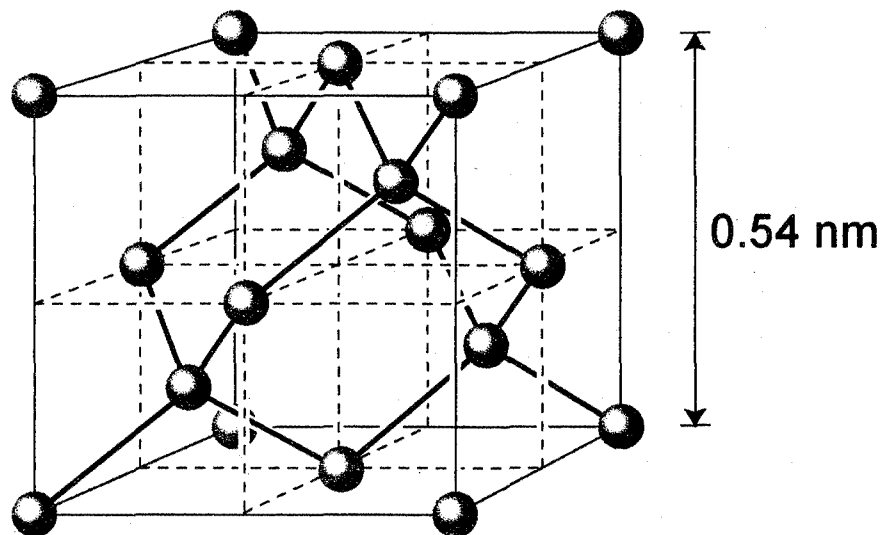


図2-1 ケイ素の単位格子

[問]

- ア 下線①の化学反応式を書け。
- イ 下線②で、金属のるつぼを用いることはできない。この理由を1行程度で述べよ。
- ウ 下線③で、気体Aは第3周期の元素と水素との化合物である。気体Aの化学式を記せ。
- エ 図2-1の単位格子の中にケイ素原子はいくつ含まれるか。
- オ 下線③で、標準状態の SiH_4 ガスを5.0 ml流したところ、3.0 cm × 3.0 cmの基板の上に、ケイ素の薄膜が90 nm堆積した。流した SiH_4 ガスのうち、何%が薄膜として堆積したか。有効数字1桁で答えよ。なお、微量の添加元素については無視してよい。結果だけでなく、計算の過程も記せ。
- カ 下線④で、単位体積あたりの余分な電子の数は $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。薄膜中に含まれる添加元素の原子数とケイ素の原子数との比は : 1 である。四角の中に入る数値を有効数字1桁で答えよ。結果だけでなく、計算の過程も記せ。

II 次の文章を読み、問キ～コに答えよ。

地殻は硬い岩石によって構成されている。岩石の成分元素を定量するために、以下のような実験を行った。なお、岩石の主成分はケイ酸塩であり、アルミニウム、鉄、マグネシウム、カルシウムが含まれているものとする。

岩石中のケイ素酸化物は通常ポリマー構造であるため、まずポリマー鎖を短く切断する必要がある。そこで、上記の各元素を含んだ岩石試料を炭酸ナトリウムと混合し、高温で融解してケイ酸塩化合物と金属イオンを含んだ酸化物に分解した。得られた試料に希塩酸を加え加熱すると、金属イオンは溶解し、ゲル状物質が沈殿した。これをろ過して取り出し、十分に加熱乾燥することで白色固体を得た。

次に、ろ液中の成分分離を行った。ろ液に硝酸を加え、 Fe^{2+} を Fe^{3+} に酸化した後、ろ液に純水を加えて 500 ml にした。そのろ液を 2 等分して、溶液 (A)、(B) を用意した。溶液 (A) にアンモニア水を加え、沈殿物をろ過して、固体 (C) を得た。溶液 (B) にもアンモニア水を加え、生成した沈殿物をろ紙でろ過した。さらに、ろ紙上に残った固体を水酸化ナトリウム水溶液で洗浄し、不溶性の固体 (D) を得た。得られた固体 (C)、(D) をそれぞれ、 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 以上に加熱して、酸化物を得た。固体 (C) から得られた酸化物の乾燥質量は、47.2 mg、固体 (D) から得られた酸化物の乾燥質量は、31.9 mg であった。

[問]

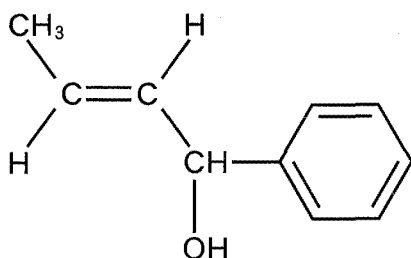
- キ 下線①の試料中に含まれるケイ酸塩化合物から、下線②の白色固体が得られるまでの過程を化学反応式で示せ。
- ク 下線②の白色固体の名称を述べ、その構造の特徴を簡潔に記せ。
- ケ 下線③、下線④の固体 (C)、(D) にはどのような化合物が含まれているか、それぞれ化学式で示せ。
- コ 下線⑤の酸化物に含まれる各金属イオンについて、溶液 (A) 中のモル濃度 [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$] を、それぞれ有効数字 2 桁で求めよ。ただし、金属イオンはすべて酸化物になったものとする。結果だけでなく計算の過程も記せ。

第3問

次のⅠ、Ⅱの各問に答えよ。必要があれば原子量として以下の値を用いよ。なお、構造式は例にならって解答せよ。

原子量： H：1.0 C：12.0 O：16.0

(構造式の例)



Ⅰ 次の文章を読み、問ア～エに答えよ。

有機化合物の構造は、一般に次のような手順で決定される。まず、元素分析によって を決定する。次に、沸点上昇度または凝固点降下度を測定して を決定し、 と から分子式を決める。分子式が決定できても、化合物の構造が決定できたことにはならない。炭素原子の結合の仕方は多様であり、結合の仕方が異なる複数の分子が存在しうるためである。これらの化合物は、互いに の関係にあるという。 を区別するためには、様々な化学的および物理的性質の違いを利用する。

ここに分子式 $C_3H_8O_2$ の3種類の化合物 A, B, C がある。これらの化合物を①エーテルに溶解し十分量のナトリウムを加えたところ、1 mol の A と B からはそれぞれ 1 mol の水素が発生したのに対し、1 mol の C からは 1/2 mol の水素が発生した。また、化合物 A, B, C を水に溶解し、塩基性条件下でヨウ素を加えて加熱すると、B からのみ黄色沈殿が生成した。次に、化合物 A, B, C を適当な条件で酸化剤と反応させたところ、それぞれから生じた化合物 D, E, F はすべて酸性を示した。分子式はそれぞれ D： $C_3H_4O_4$ 、E： $C_3H_4O_3$ 、F： $C_3H_6O_3$

であった。さらに、化合物 F は酸触媒の存在下で水を加えて加熱しても変化しなかったことから、エステルではないことがわかった。

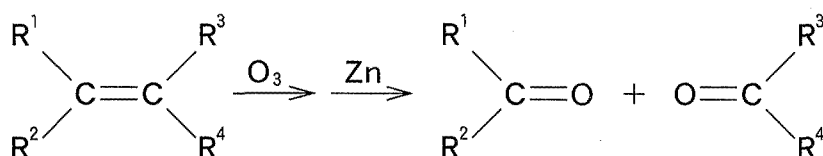
〔問〕

- ア ~ に適当な語句を入れよ。
- イ 化合物 A 1.0 g を完全燃焼させると、何 g の二酸化炭素が生成するか。有効数字 2 桁で答えよ。また計算式も示せ。
- ウ 下線①のように、ナトリウムと反応して水素を発生する官能基にはどのようなものがあるか。名称を一つあげよ。
- エ 化合物 A, B, C の構造式を示せ。

II 分子式 C_6H_{12} で表される有機化合物 **G**, **H**, **I**, **J**, **K**, **L** がある。次の文章を読んで、以下の問オ～キに答えよ。

- (1) 化合物 **G** と **H** はいずれも臭素と反応し、不斉炭素原子をもたない化合物を生成した。
- (2) オゾン分解を行うと、化合物 **G** からは 1 種類の生成物が、化合物 **H** からは 2 種類の生成物が得られた。

オゾン分解とは、次式のようにアルケンにオゾン (O_3) を反応させることによって、二重結合を開裂させ、カルボニル化合物を生成させる反応である。



- (3) 化合物 **I** と **J** はどちらもイソプロピル基をもち、互いにシス-トランス異性体の関係にあり、化合物 **I** はシス体である。
- (4) 化合物 **K** はビニル基をもち、かつ不斉炭素原子を 1 つだけもつ。
- (5) 化合物 **L** は臭素と反応しない。また、ニッケルを触媒としてベンゼンに水素を反応させると、この化合物が生成する。

[問]

- オ 6 種類の化合物 **G**～**L** の構造式を記せ。
- カ 化合物 **G**～**L** のうち、すべての炭素原子が同一平面上に存在する化合物はどれか。記号で答えよ。
- キ 化合物 **K** に臭素を反応させて生じる化合物には、光学異性体を含めていくつの立体異性体が存在するか、答えよ。