

化 学

第1問

次の I, II の各問に答えよ。

I 次の文章を読み、問ア～エに答えよ。必要があれば以下の値を用いよ。

元素	H	C	O
原子量	1.0	12.0	16.0

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

水の飽和蒸気圧(27 °C)： $3.5 \times 10^3 \text{ Pa}$

結果だけでなく、答に至る過程も示せ。気体はすべて理想気体とし、液体の体積および液体に対する気体(H_2 , O_2 , CO_2)の溶解は無視できるものとする。

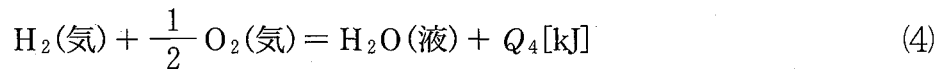
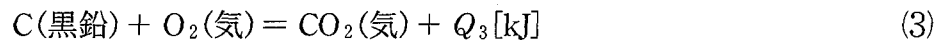
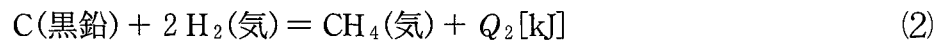
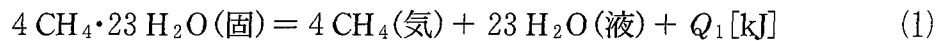
近年、メタンハイドレートと呼ばれるメタンの水和物が、日本近海の海底に多量に存在することが明らかになった。メタンハイドレートは水分子とメタン分子とからなる氷状の固体結晶である。高濃度にメタンを蓄える性質から「燃える氷」としても知られており、新しいエネルギー資源としてその有効利用に大きな期待が寄せられている。

水中における水分子は、水素結合によって周りの水分子と会合し、分子の集団を形成する。このような分子の集団はクラスターと呼ばれる。液体の水を冷却すると、水分子間の水素結合が切断されにくくなるため、クラスターのサイズが大きくなり、やがて氷の結晶へと成長する。水中にメタンのような疎水性分子が存在すると、水分子は疎水性分子を取り囲むようにしてクラスターを形成する。メタンハイドレートの結晶では、水分子がメタン分子の周りを“かご”状に取り囲んだ構造をとることが知られている。このようにして、メタン分子と水分子からハイドレートが形成され、全体としてエネルギーが低下する。以下では、メタンハイドレート(固体)の組成比は、メタン：水＝4：23、またメタンハイドレート(固体)の密度は $0.91 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ とする。

〔問〕

ア メタン(気体)と水(液体)からメタンハイドレート(固体)が生成する反応は、低温・高圧ほど有利である。その理由をルシャトリエの原理に基づいて80字以内で説明せよ。

イ 以下の式を用いて、メタンハイドレート(固体)の完全燃焼を熱化学方程式で記せ。ただし、式中でメタンハイドレートを $4\text{CH}_4 \cdot 23\text{H}_2\text{O}(\text{固})$ と表す。また、燃焼後の水はすべて液体とする。

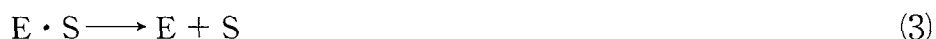


ウ 容積 $1.0 \times 10^3 \text{ cm}^3$ の密閉容器を 0°C で $5.1 \times 10^4 \text{ Pa}$ の酸素で満たし、その中に体積 1.0 cm^3 のメタンハイドレート(固体)を入れ、完全燃焼させた。燃焼後に容器内に存在する水の物質質量[mol]を有効数字2桁で求めよ。

エ 問ウにおける燃焼の後、密閉容器を 27°C に保ち、平衡状態とした。このとき、容器内の圧力[Pa]を有効数字2桁で求めよ。

II 次の文章を読み、以下の問オ～クに答えよ。

生体内で起こる多くの化学反応において、酵素と呼ばれるタンパク質が触媒として働いている。酵素(E)は、基質(S)と結合して酵素—基質複合体(E・S)となり、反応生成物(P)を生じる。また酵素—基質複合体から酵素と基質に戻る反応も起こる。これらの反応は次式(1)～(3)のように表すことができる。



[問]

オ 以下の文の空欄(a)～(d)に入る適切な式を記せ。ただし、反応(1)、(2)、(3)の反応速度定数をそれぞれ k_1 、 k_2 、 k_3 とし、酵素、基質、酵素—基質複合体、反応生成物の濃度をそれぞれ[E]、[S]、[E・S]、[P]とする。

反応(1)によってE・Sが生成する速度は $v_1 = (a)$ 、反応(2)においてPが生成する速度は $v_2 = (b)$ と表される。一方、E・Sが分解する反応は、反応(2)と反応(3)の2経路があり、それぞれの反応速度は、 $v_2 = (b)$ 、 $v_3 = (c)$ と表される。したがってE・Sの分解する速度 v_4 は、 $v_4 = (d)$ となる。

カ 多くの酵素反応では酵素—基質複合体 $E \cdot S$ の生成と分解が釣り合い、 $E \cdot S$ の濃度は変化せず一定と考えることができる。この条件では、反応生成物 P の生成する速度 v_2 は、次式(4)となることを示せ。

$$v_2 = \frac{k_2 \times [E]_T \times [S]}{K + [S]} \quad (4)$$

ただし、 $[E]_T$ は全酵素濃度、

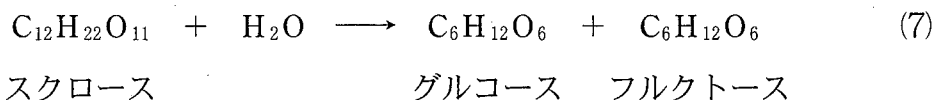
$$[E]_T = [E] + [E \cdot S] \quad (5)$$

である。また、

$$K = \frac{k_2 + k_3}{k_1} \quad (6)$$

である。

キ インベルターゼは加水分解酵素の一種であり、スクロースをグルコースとフルクトースに分解する。



式(7)の反応速度はスクロースを基質(S)として式(4)に従い、 $K = 1.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ とする。インベルターゼ濃度が一定の場合、スクロース濃度が $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ の範囲にあるとき、スクロース濃度と反応速度 v_2 との関係として最も適切なものを(A)~(D)から選べ。また、その理由を式(4)を用いて簡潔に説明せよ。

- (A) 反応速度 v_2 はスクロース濃度にほぼ比例する。
- (B) 反応速度 v_2 はスクロース濃度の2乗にほぼ比例する。
- (C) 反応速度 v_2 はスクロース濃度にほぼ反比例する。
- (D) 反応速度 v_2 はスクロース濃度によらずほぼ一定である。

ク 問キにおいて、スクロース濃度が $1 \sim 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ の範囲にあるとき、スクロース濃度と反応速度 v_2 との関係として最も適切なものを、問キの(A)~(D)から選び、その理由を式(4)を用いて簡潔に説明せよ。

第2問

次の I、II の各問に答えよ。必要があれば以下の値を用いよ。

元素	Li	C	O	Al	Co
原子量	6.9	12.0	16.0	27.0	58.9

ファラデー定数： $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

I 次の文章を読み、問ア～オに答えよ。

一度放電したら、充電して再び用いるのが困難な電池を一次電池という。リチウムの単体が一次電池の負極として広く用いられるのは、高い電圧を取り出すのに有利なためである。アルカリ金属であるリチウムの単体は水と激しく反応するため、電解質には有機溶媒やポリマーが用いられる。^①

一方、繰り返し充電と放電が可能な電池を二次電池といい、中でもリチウムイオン二次電池は携帯機器の電源として急速に普及した。リチウムの単体からなる電極は充電と放電の繰り返しには適していないため、負極には黒鉛を電極の表面に接着したものが用いられる。^② また、正極には電極表面にコバルト酸リチウム LiCoO_2 を接着したものが用いられる。

充電のときには、図2-1のように電解質中で正極側をプラス、負極側をマイナスとする電圧を加える。負極では黒鉛が電解質中のリチウムイオンと反応し、炭素とリチウムからなる化合物が形成される(反応1)。^③ この反応と同時に正極の LiCoO_2 は、電解質へリチウムイオンが引き抜かれて $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$ ($0 < x \leq 1$)^④ (*注)へ変化する(反応2)。一方、放電のときには、負極では炭素とリチウムの化合物がリチウムイオンを放出して黒鉛へ戻る反応(反応3)が起こると同時に、正極では $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$ が電解質からリチウムイオンを受け取って LiCoO_2 へと戻る反応(反応4)が起こり、外部回路に電流が発生する。

(*注) 化合物の中には、各元素の構成比を整数で表現することが困難なものがあり、その場合は小数を用いて化学式を表現することがある。例えば本文中の化合物 $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$ ($0 < x \leq 1$) は、充電反応の進行に伴って LiCoO_2 中の Li がところどころ失われている。失われた Li の量が充電前に存在した Li のうちの割合 x に相当するとき、化合物全体で平均した組成は Li : Co : O = $1 - x$: 1 : 2 となっている。

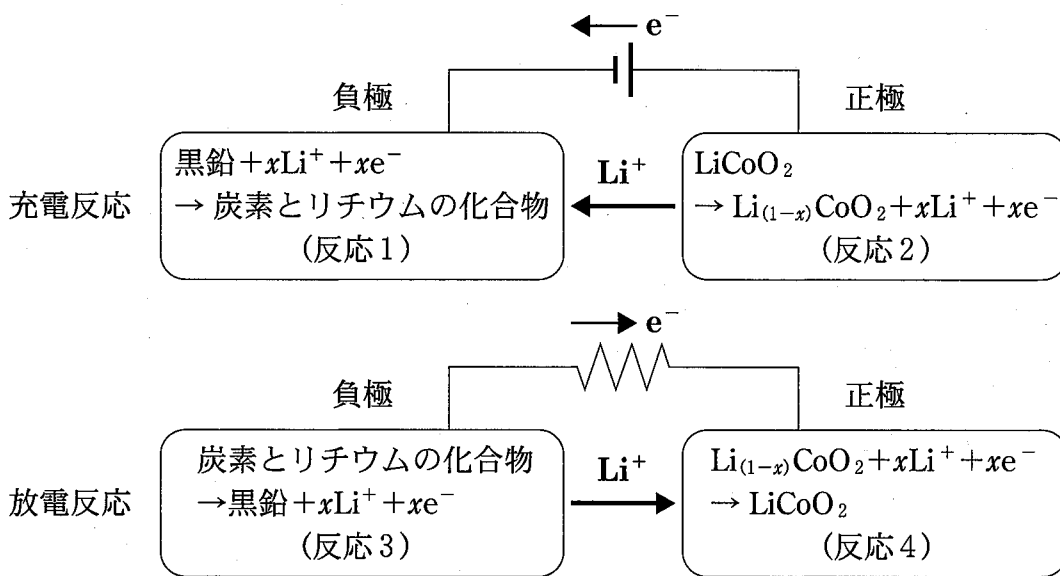
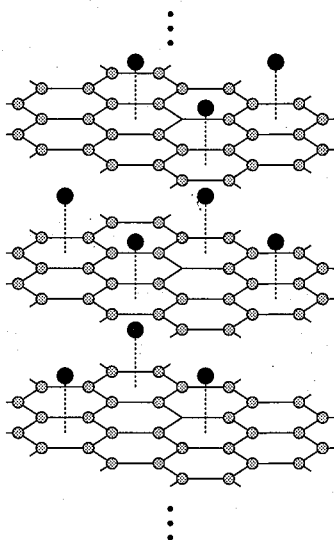


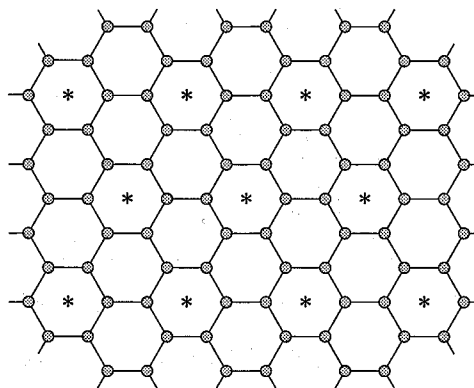
図 2—1 リチウムイオン電池の充電反応と放電反応

(1) 化合物 X の炭素平面を
斜めから見た図



◎ : 炭素 ● : リチウム
 点線はリチウムから真下にある
 炭素平面への垂線

(2) 化合物 X の 1 つの炭素平面を
上から見た図



◎ : 炭素
 * : 直上のリチウムから炭素平面へ
 引いた垂線との交点

図 2—2 炭素とリチウムからなる化合物 X の構造

〔問〕

ア 下線①の反応式を書け。

イ 下線②の黒鉛は炭素の単体であり、ダイヤモンドなどの同素体が存在する。炭素以外の元素の単体のうち、互いに同素体となる物質が存在するものの組み合わせを1つ挙げ、以下の例にならって物質名で答えよ。なお、化学式は使わないこと。

(例) 黒鉛とダイヤモンド

ウ 充電後のリチウムイオン電池の負極の表面には、下線③の反応によって化合物 X が生成した。化合物 X は炭素とリチウムだけで構成されており、以下の2つの特徴を持つ。化合物 X に含まれる炭素とリチウムの原子数の比を求めよ。

特徴(1) 黒鉛は、炭素が正六角形の網目状に結合した平面(これを炭素平面とよぶ)をつくり、その平面がいくつも積み重なっている。一方、化合物 X は図 2—2 の(1)のように、黒鉛の各炭素平面の間にリチウムが挿入された構造になっている。

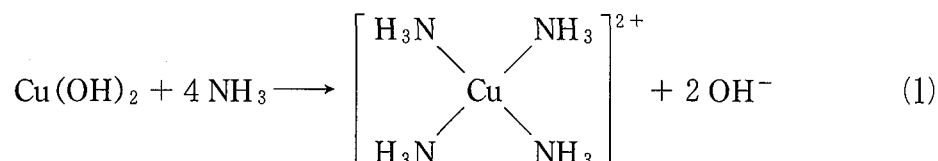
特徴(2) 図 2—2 の(2)に示すとおり、リチウムからその直下にある炭素平面へ垂線を引くと、垂線は炭素のつくる正六角形の中心で炭素平面と交わっている。この垂線と交わる正六角形が互いに隣り合うことなく最密となるように、リチウムが配置されている。

エ 0.60 g の化合物 X をリチウムイオン電池の負極に用いて 20 mA の電流値で放電するとき、放電が可能な最大の時間(秒)を有効数字 2 桁で計算せよ。ただし、負極においては図 2—1 の反応 3 以外の反応は起こらないものとする。なお、途中の計算過程も記すこと。

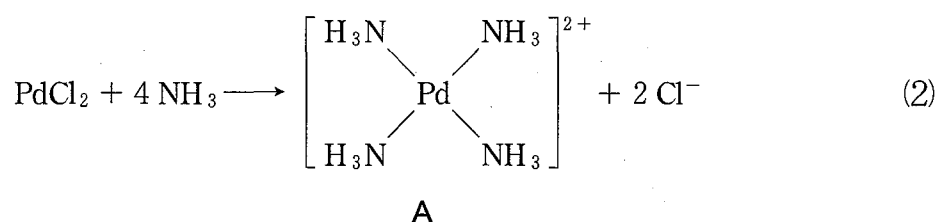
オ LiCoO_2 の Co のうちの一部を Al と入れ替えてつくった化合物 $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Al}_y\text{O}_2$ ($0 < y < 1$) を正極に用いて充電を行うと、下線④と同様の反応によって $\text{Li}_{(1-x)}\text{Co}_{(1-y)}\text{Al}_y\text{O}_2$ が生じる。 LiCoO_2 と $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Al}_y\text{O}_2$ それぞれ 1.96 g を正極に用いて充電を行い、両方の正極の x が等しくなるように充電を停止したところ、 $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Al}_y\text{O}_2$ を用いた正極に充電された電荷量は $9.65 \times 10^2 \text{ C}$ であった。また充電後の $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$ と $\text{Li}_{(1-x)}\text{Co}_{(1-y)}\text{Al}_y\text{O}_2$ の重量の差は $4.2 \times 10^{-3} \text{ g}$ であった。 x と y の値を有効数字 2 桁で求めよ。なお、途中の計算過程も記すこと。

II 次の文章を読み、問カ～ケに答えよ。

水酸化銅(II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ は、濃アンモニア水中で(1)式の反応を起こし、正電荷を持った正方形構造の錯イオンとなる。



また、塩化パラジウム(II) PdCl_2 に濃アンモニア水を加え、加熱を続けると、(2)式の反応が起こり、塩化パラジウム(II)は正電荷を持った正方形構造の錯イオン A となる。



このように、銅(II)やパラジウム(II)の錯イオンは正方形構造をとりやすいことが知られている。

[問]

カ (1)式および(2)式において、 NH_3 と金属イオンの間の化学結合は何結合と呼ばれるか。

キ 塩化パラジウム(II)の水溶液に、塩化パラジウム(II)に対して2倍の物質量の NaCl を加えると、塩化パラジウム(II)は負の電荷をもった錯イオン B となる。錯イオン B の構造式を示せ。

ク (2)式の反応の後、未反応のアンモニアを完全に取り除き、錯イオン A に対して2倍の物質量の HCl を加えると、電荷を持たない化合物 C が沈殿する。この時、化合物 C に対して2倍の物質量の塩化アンモニウムが生成する。ここで化合物 C に対して、正方形構造を有する2種類の異性体を考えることができる。この2種類の異性体の構造式を、その違いがわかるように示せ。

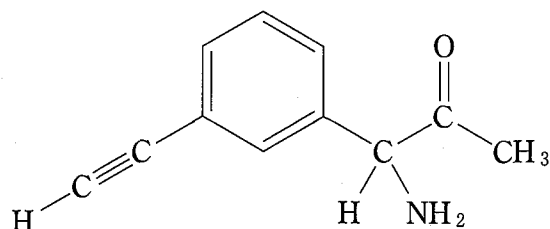
ケ 錯イオン A および錯イオン B の水溶液を混合すると、化合物 D が沈殿する。化合物 D と化合物 C は構成する元素の組成が等しく、かつ化合物 D は化合物 C の2倍の式量を持つ。化合物 D の構造式を示せ。

第3問

次のⅠ、Ⅱの各問に答えよ。

Ⅰ 次の文章を読み、問ア～エに答えよ。化学構造式を示す場合は、不斉炭素上の置換様式(紙面の上下)を特定しない平面構造式で示すこと。

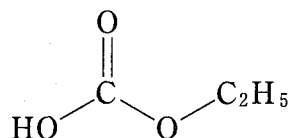
(平面構造式の例)



ある植物の果汁に含まれる酸味成分として分子式 $C_4H_6O_5$ を持つ化合物 A を得た。化合物 A の化学構造式を決定するために以下の実験を行った。

化合物 A の $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ の水溶液 10 mL をつくり、 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ の水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ、20 mL で中和点に達し、溶液はアルカリ性であった。この実験により、平面構造式の候補は 5 個に絞られた。ただしここで、モノ炭酸エステルは中性の水中において容易に分解するため、候補として考慮しない。

(モノ炭酸エステルの例)



化合物 A をエーテル中で金属ナトリウムと反応させたところ、化合物 A 1.0 mol あたり、水素 1.5 mol が発生し、反応後も金属ナトリウムは残っていた。この反応により化合物 A の平面構造式の候補は、5 個から 3 個に絞られた。^①

化合物 A をクロム酸二カリウムで酸化したところ、分子式 $C_4H_4O_5$ の化合物 B が得られた。この反応により、上記 3 個の候補の 1 個が除外され、候補は 2 個に絞られた。^②

化合物 A に強酸を加えると、分子内から水が 1 分子除去されて、化合物 C と D の混合物が得られた。この化合物 C と D は、いずれもオゾンおよび臭素と反応した。2 つの化合物 C と D が得られたことから、上記 2 個の候補の 1 個が除外され、化合物 A の平面構造式が特定できた。^③

〔問〕

- ア 下線部①で除外された2個の平面構造式を示せ。
- イ 下線部②および③で除外された平面構造式をそれぞれ示し、各々の理由を記せ。
- ウ 化合物AおよびBの平面構造式をそれぞれ示せ。
- エ 化合物CとDの組み合わせに対して考えられる2個の平面構造式を示せ。

II 次の文章を読み、問オ～ケに答えよ。

互いに混ざり合わない等容量の有機溶媒と水または緩衝液を分液漏斗(図3—1)内で混合し、そこに化合物を加えて攪拌すると、化合物は2種の溶媒にある特定の比率で分配される。その比率を $a:(1-a)$ とすると、 a は0から1の範囲で化合物に固有の値となり、化合物の親水性が高いと0、親油性が高いと1に近い値となる。この分配操作は、複数の化合物の混合物から特定のものを分離する目的に利用される。以下では、3つの異なる条件にて多段階の分配操作を行い、1回の分配操作では分離できない混合物の分離を試みた。

実験 a 3つの化合物 E, F, G がそれぞれ 1g ずつ含まれる混合物がある。これらは図3—2に構造式を示したいずれかの化合物に該当する。この混合物を図3—3の操作段階数 $n=1$ に示したように、等容量の有機溶媒と pH=7 の緩衝液を用いて分配した。次に操作段階数 $n=2$ に示したように、得られた下層の水相 1—i を新しい等容量の有機溶媒と、また、上層の有機相 1—I を新しい等容量の緩衝液と混合して分配した。更に、操作段階数 $n=3$ に示したように、得られた下層 2—ii を新しい等容量の有機溶媒と混合、上層 2—I を下層 2—i と混合、上層 2—II を新しい等容量の緩衝液と混合して、分配操作を行った。このような操作を順次繰り返すことにより、操作段階数 $n=9$ に示したように、9つの分液漏斗が得られた。上から分液漏斗の番号を①から⑨としたとき、上層と下層をあわせた各分液漏斗に含まれる化合物の存在量は図3—4 a の折れ線グラフのように示された。

実験 b 緩衝液の pH を変えて実験 a と同様の操作を行ったところ、図3—4 b のように化合物 E, F, G の分布が変化した。実験 a および実験 b の操作では、化合物 E と F を分離することができなかった。

実験 c 3つの化合物の混合物を少量の酸とともに熱した後に中和したところ、化合物 F は化合物 H に変化した。化合物 E と化合物 G は変化しなかった。この混合物に対して、実験 a と同様に pH=7 の緩衝液を用いた分配操作を行ったところ、化合物 E, G, H は図3—4 c のような分布を示した。

〔問〕

- オ 実験bの操作段階数 $n = 3$ において、中央の分液漏斗内(3—IIと3—iiを合わせたもの)に含まれる化合物Eの量は0.18 gであった。操作段階数 $n = 1$ において、上層には化合物Eが何g含まれていたか。
- カ 実験bでは酸性、アルカリ性のいずれの緩衝液を用いたと考えられるか、理由とともに記せ。
- キ 化合物E, F, Gは、それぞれ図3—2の構造式のいずれに該当するか、構造式を用いて示せ。
- ク 実験cにおける酸処理により化合物Fから化合物Hが生じた反応を構造式を用いて示せ。
- ケ 図3—4 cで示された化合物E, G, Hの分離をさらに改善させるため、実験cの操作段階数が49回になるまで同様の分配操作を行った。このとき、各化合物の分布の近似曲線は図3—5のbからfのいずれになると予想されるか。なお、図3—5 aは図3—4 cの折れ線グラフを曲線で近似したものである。

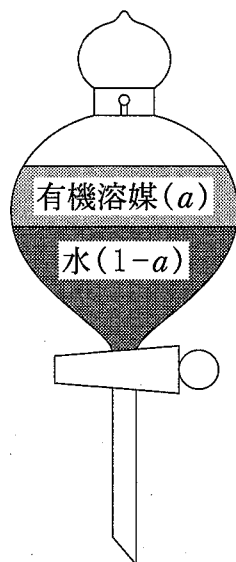


図3—1 分液漏斗

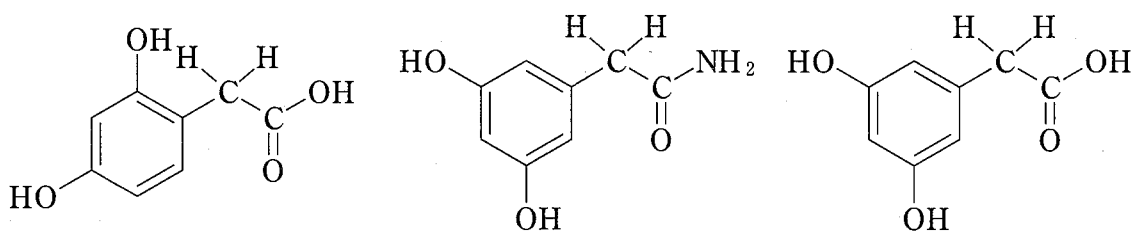


図3—2 混合物に含まれる3つの化合物の構造式

操作段階数 (n)

n = 1 n = 2 n = 3 n = 4 n = 9

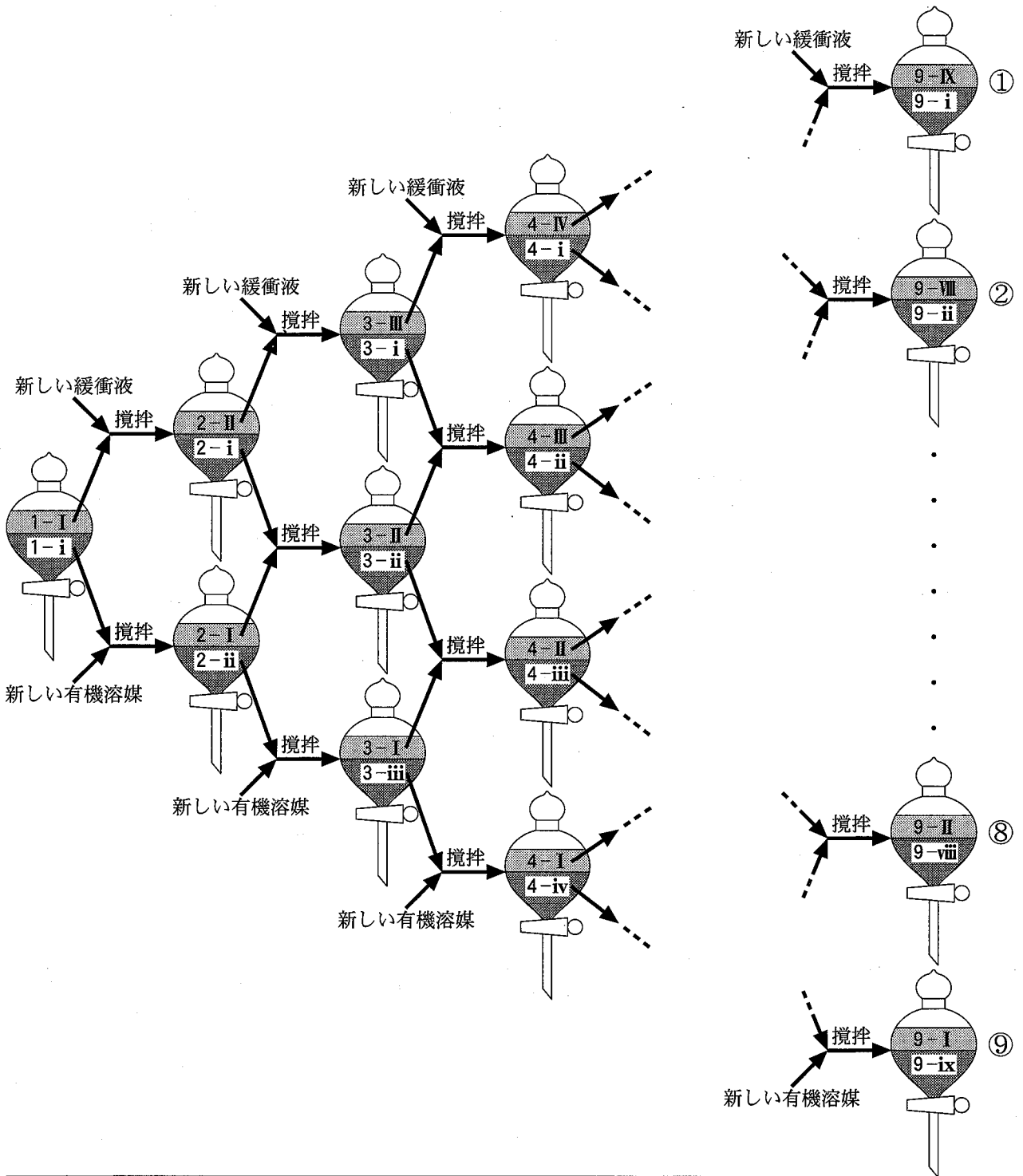


図 3-3 ①から⑨は分液漏斗番号を示す

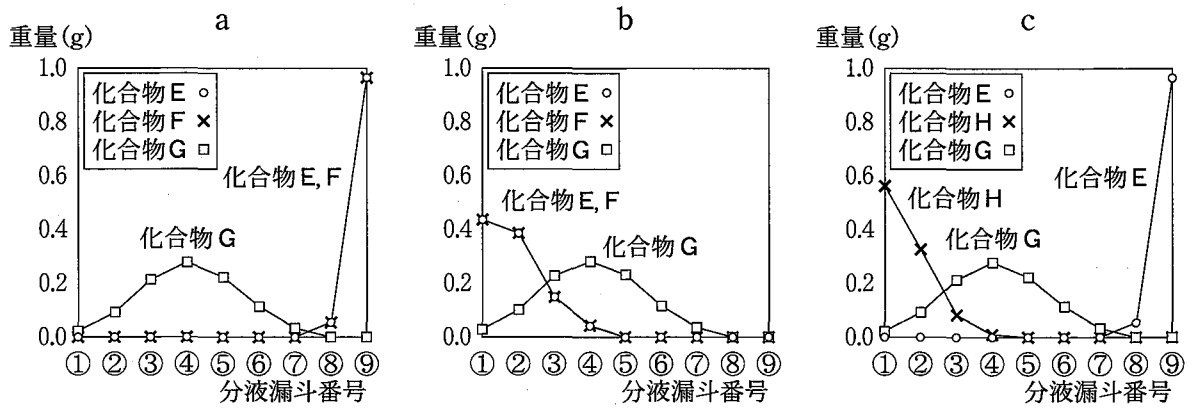


图 3—4

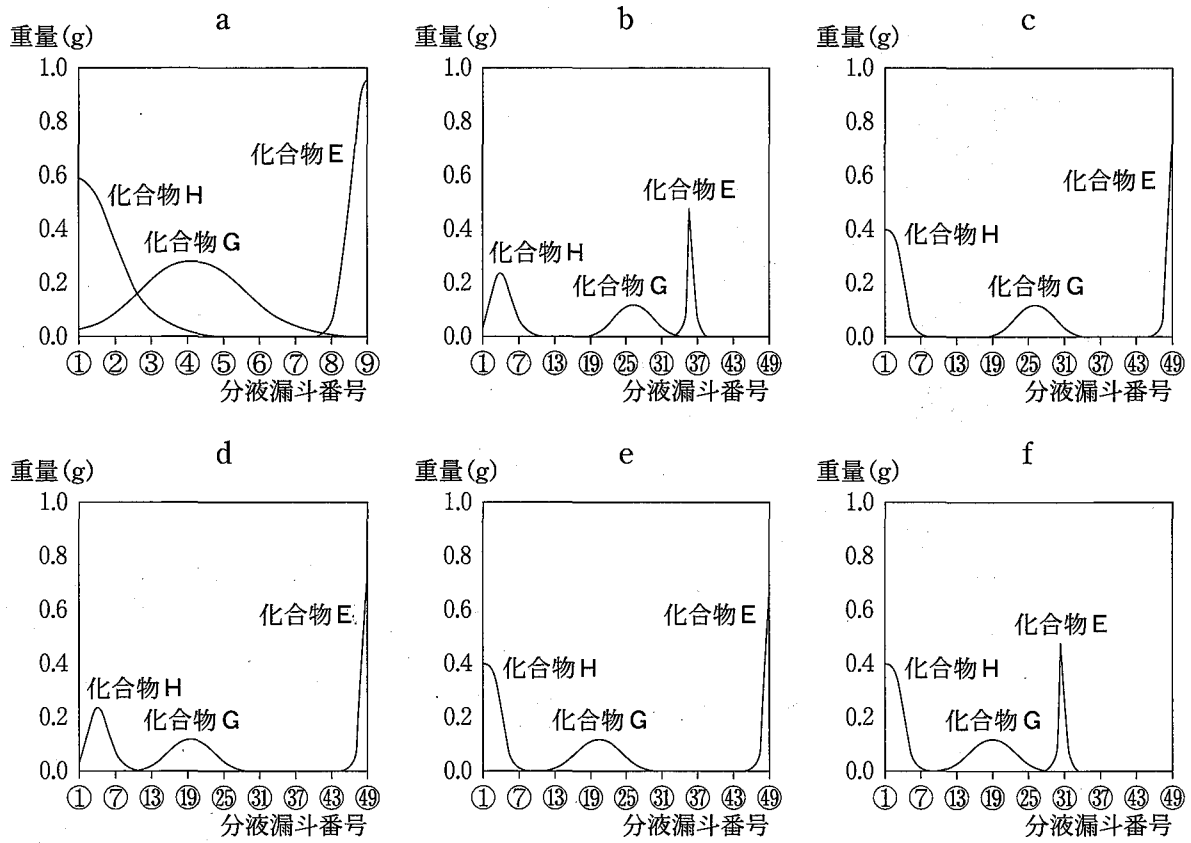


图 3—5

科目名

化学

21

ページ

第 2 問

補足説明


図 2-1  の記号は抵抗を示す。

図 2-2(1) 炭素平面の六角形のすべての頂点に炭素原子があるものとする。