

[注意]

原子量は、**H** = 1.00, **He** = 4.00, **C** = 12.0, **N** = 14.0, **O** = 16.0,  
**Na** = 23.0 とする。気体定数は  $8.3 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 。必要があれば、  
 $\sqrt{2} = 1.414$ ,  $\sqrt{3} = 1.732$ ,  $\sqrt{5} = 2.236$  を用いよ。

[I] 次の文を読み、問い(1)～(5)の答えを解答用紙(一)の[I]の該当する欄に記入せよ。

水素を除く1族元素はアルカリ金属(alkali metal)とよばれる典型元素である。アルカリとはアラビア語に由来し、植物の灰を意味する。アルカリ金属という慣用名は、1族元素の水酸化物が水に溶けたときに、植物の灰と同様に強い塩基性(アルカリ性)を示すという事実由来している。アルカリ金属の原子は価電子を1つもち、イオン化エネルギーが(あ)。そのため、1価の陽イオンになりやすい。それぞれの元素は特有の炎色反応を示す。天然には塩として存在し、イオン結晶の化合物を作る。アルカリ金属の単体は原子番号が大きくなるにつれて化学反応性は(い)なり、融点は(う)なり、イオン化エネルギーは(え)なるという性質をもつ。

2族元素はアルカリ土類金属(alkaline earth metal)とよばれ、(お)価の陽イオンになりやすい。アルカリ土類金属の酸化物は自然界に多く存在しており、熱に強く水に溶け難い性質をもつ。このような性質をもつ物質をかつての化学者は土類(earth)とよび、化合物ではなく元素であると長年考えていた。その後、土類は金属の酸化物であることがわかり、現在のように2族元素はアルカリ土類金属とよばれるようになった。化学的性質はアルカリ金属に似ているが、単体の反応性は同一周期のアルカリ金属の単体よりやや穏やかである。第(か)周期以降のアルカリ土類金属は炎色反応を示す。

- (1) 本文中の空欄 ( あ ) ~ ( か ) にあてはまる, 最も適する数字  
または語句を記せ。
- (2) 次の文章 ( a ) ~ ( d ) のうち, 正しいものには○, 誤っているもの  
には×の記号で答えよ。
- ( a ) ナトリウムの単体は常温の水と反応するが, マグネシウムの単  
体は常温の水とほとんど反応しない。
  - ( b ) ナトリウムの水酸化物とマグネシウムの水酸化物はいずれも水  
に溶けやすい。
  - ( c ) ナトリウムの炭酸塩とマグネシウムの炭酸塩はいずれも水に溶  
けにくい。
  - ( d ) 工業的には, 水酸化ナトリウムは塩化ナトリウム水溶液の電気  
分解により得られる。
- (3) 次の反応 ( i ) ~ ( iii ) を化学反応式で記せ。
- ( i ) 石灰水に二酸化炭素を通じると, 白濁する。
  - ( ii ) 反応 ( i ) の白濁液にさらに二酸化炭素を通じ続けると白濁が  
消える。
  - ( iii ) 次亜塩素酸ナトリウム水溶液に塩酸を加えると, 塩素ガスが発  
生する。

- (4) 1 mol のイオン結晶を構成するイオンを、それぞれ気体状態のイオンにばらばらにするのに必要なエネルギーを格子エンタルピー（格子エネルギー）という。たとえば、 $\text{KCl(固)}$  の格子エンタルピーは次の反応で吸収するエネルギーである。



次の問い (i) および (ii) に答えよ。

- (i) 表 1 中の空欄 (ア) および (イ) にあてはまる反応式を表 1 中の他の反応式にならって記せ。
- (ii) 25℃における  $\text{KCl(固)}$  の格子エンタルピー [kJ/mol] を求め、整数で答えよ。

表 1 種々のエンタルピー変化\*

名称	反応式	$\Delta H$ [kJ/mol]
KCl(固) の生成エンタルピー	(ア)	- 438
K(固) の昇華エンタルピー	$\text{K(固)} \longrightarrow \text{K(気)}$	+ 89
$\text{Cl}_2(\text{気})$ の解離エンタルピー	$\text{Cl}_2(\text{気}) \longrightarrow 2 \text{Cl}(\text{気})$	+ 244
K(気) のイオン化エネルギー	(イ)	+ 425
Cl(気) の電子親和力	$\text{Cl(気)} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^-(\text{気})$	- 355

\*25℃における値。

(5) 陽イオンと陰イオンの割合が1 : 1のイオン結晶には図1に示す塩化セシウム型、塩化ナトリウム型などがある。結晶構造の中で、陽イオンと陰イオンは互いに接する数が多いほど安定であるため、できるだけ配位数の高い結晶構造が有利である。しかし、同符号のイオン同士が接触する場合には反発力が大きくなり、同符号のイオン同士が互いに接しないように配位数の低い結晶構造をとるようになる。陽イオンの半径を $r_+$ 、陰イオンの半径を $r_-$ として、 $r_+ < r_-$ の場合に、次の問い(i) ~ (iv)に答えよ。ただし、すべてのイオンは球体と仮定せよ。また、問い(ii)および(iii)では、図1の灰色で示された面に着目して考えよ。

(i) 塩化セシウム型および塩化ナトリウム型の結晶構造中の陽イオンの配位数を答えよ。

(ii) 塩化セシウム型の結晶で、陰イオン同士がちょうど接するイオンの半径比 $r_+/r_-$ を求め、有効数字2桁で答えよ。

(iii) 塩化ナトリウム型の結晶で、陰イオン同士がちょうど接するイオンの半径比 $r_+/r_-$ を求め、有効数字2桁で答えよ。

(iv) イオン半径〔nm〕が、 $\text{NH}_4^+$ (0.175)、 $\text{Mg}^{2+}$ (0.072)、 $\text{O}^{2-}$ (0.140)、 $\text{Cl}^-$ (0.181)である時、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ および $\text{MgO}$ は塩化セシウム型、塩化ナトリウム型のいずれの結晶構造をとると予想されるか答えよ。

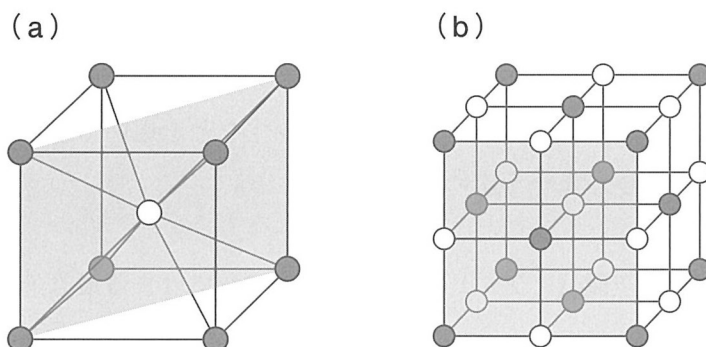


図1 塩化セシウム型 (a) および塩化ナトリウム型 (b) の結晶構造。白丸が陽イオン、灰色の丸が陰イオンを示す。

(50点)

〔Ⅱ〕 次の文を読み、問い（１）～（７）の答えを、解答用紙（一）の〔Ⅱ〕の該当する欄に記入せよ。

理想気体の物質量は、温度、圧力と体積が同じならば気体の種類によらず同じである。気体が一種類の化合物のみを含むときには、気体の温度、圧力、体積および質量がわかれば、その化合物の分子量を求めることができる。実在気体 1 mol の体積が理想気体 1 mol の体積に近くなるのは、一般に、温度が（ア）ときで、かつ、圧力が（イ）ときである。実在気体が理想気体と見なせるかどうかには分子の極性が影響する。分子の極性は、気体が凝縮する温度、すなわち液体が沸騰する温度にも影響を与える。

気体の水素と酸素が反応して液体の水が生成する①式および気体の水（水蒸気）が生成する②式の反応を考える。



①式の反応のエンタルピー変化（ $\Delta H_1$ ）は  $-572\text{ kJ}$  である。②式の反応のエンタルピー変化  $\Delta H_2[\text{kJ}]$  は負の値になるが、液体の水が水蒸気に変化するときには熱の（ウ）を伴うため、エンタルピー変化の絶対値について、 $|\Delta H_2|$  は  $|\Delta H_1|$  よりも（エ）。

水素分子にエネルギーを加えると 2 個の水素原子に分解させることができる。理想気体と見なせる気体分子内の共有結合を切るのに必要なエネルギーを、その結合の結合エネルギーまたは結合エンタルピーという。理想気体と見なせる気体の反応によるエンタルピーの変化などを用いて、反応に関係する分子の結合エネルギーを求めることができる。

（１）本文中の空欄（ア）～（エ）にあてはまる最も適切な語句を、ア、イは「高い」あるいは「低い」から、ウは「放出」あるいは「吸収」から、エは「大きい」あるいは「小さい」から選んで記せ。ただし、反応や相変化に伴うエンタルピーの変化は、それらが進む温度や圧力に関係なく一定であるとせよ。



- (5) メタンが燃焼する③式の反応エンタルピー ( $\Delta H_3$ ) は  $-803 \text{ kJ}$  である。

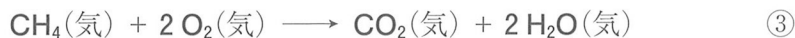


表 1 に示す  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  分子中の原子間の結合エネルギーの値を用いて、メタン分子中の  $\text{C-H}$  の結合エネルギー  $[\text{kJ/mol}]$  を求め、有効数字 3 桁で答えよ。ただし、 $\Delta H_3$  と結合エネルギーの値は温度、圧力に関係なく一定であり、 $\Delta H_3$  は気体がすべて理想気体のときの値であるとして計算せよ。結合エネルギーはすべて結合 1 mol あたりの値である。

表 1 結合エネルギーの値  $[\text{kJ/mol}]$

$\text{O}=\text{O} (\text{O}_2)$	$\text{C}=\text{O} (\text{CO}_2)$	$\text{O}-\text{H} (\text{H}_2\text{O})$
498	804	463

- (6) 室温で水酸化ナトリウム  $4.0 \text{ g}$  をすべて水に溶解させ、 $1.0 \text{ kg}$  の水酸化ナトリウム水溶液をつくった。溶解させる前の水酸化ナトリウムと水の温度は同じ  $T_1[\text{K}]$  であった。溶解で発生した熱がすべて水溶液の温度上昇に使われ、その熱が水溶液以外に伝わらないようにして水溶液の温度を測定したとき、温度は  $T_1 + \Delta T_1[\text{K}]$  であった。次の問い (i) および (ii) に答えよ。水と水溶液の比熱は常に  $4.2 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$  であるとし、水酸化ナトリウムに対して水は十分多量にあると見なせるものとせよ。
- (i)  $\Delta T_1 = 1.0 \text{ K}$  であるとして、水酸化ナトリウムの水への溶解エンタルピー  $[\text{kJ/mol}]$  を求め、有効数字 2 桁で答えよ。

(ii) 水酸化ナトリウム 4.0 g をすべて 0.30 mol の塩化水素を含む塩酸に溶解させ、1.0 kg の水溶液をつくった。溶解させる前の水酸化ナトリウムと塩酸の温度は同じ  $T_1$  [K] であった。水酸化ナトリウムが塩酸に溶解し水溶液となるまでに発生した熱を知るために、下線部と同様にして水溶液の温度を測定したところ、温度は  $T_1 + \Delta T_2$  [K] であった。 $\Delta T_1$  と  $\Delta T_2$  の関係について最も適切なものを次の (あ) ~ (う) から選び記号で記せ。また、そう考える理由を簡潔に記せ。

(あ)  $\Delta T_1 > \Delta T_2$

(い)  $\Delta T_1 = \Delta T_2$

(う)  $\Delta T_1 < \Delta T_2$

(7) 化合物 X と化合物 Y は分子式が  $C_m H_{2m+2} O$  で表される構造異性体である。ただし、 $m$  は自然数である。図 1 に示すように、X、Y をそれぞれ別々の容器に入れ 400 K に保ったところ、どちらも気体であった。容器は圧力が  $1.0 \times 10^5$  Pa で一定になるように容積が変化する。400 K における気体の体積は、X が 8.3 L であり、Y は 16.6 L であった。それらの気体を 273 K まで徐々に冷却していったところ、冷却の過程で X は液体となった。X のすべてを液体にして質量を量ったところ、その値は 11.5 g であった。一方、Y は 273 K でも気体のままであった。気体は理想気体であるとして次の問い (i) ~ (v) に答えよ。

(i) X の分子量を求め、有効数字 2 桁で答えよ。

(ii)  $m$  の値を求めよ。

(iii) 実験に用いられている Y の質量 [g] を求め、有効数字 2 桁で答えよ。

(iv) X と Y として考えられる化合物の名称を、それぞれ 1 つ記せ。

- (v) この実験に用いた Y をすべて酸素と反応させたところ二酸化炭素と水のみが生成した。生成した水の質量 [g] を求め、有効数字 2 桁で答えよ。

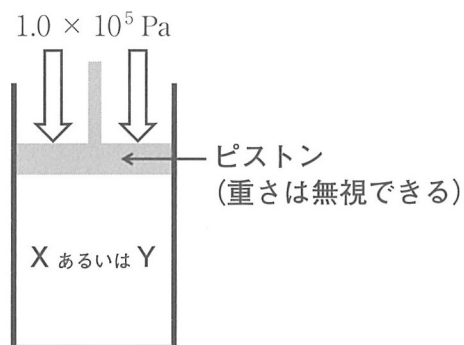


図1 圧力が一定になるようにピストンが動いて容積が変化する容器。  
X と Y は、それぞれ、別々の容器に入っている。

(50点)

〔Ⅲ〕 次の文を読み、問い（１）～（８）の答えを解答用紙（二）の〔Ⅲ〕の該当する欄に記入せよ。

糖類はカルボニル基をもつ多価アルコールであり、代表的な糖であるグルコース（ $C_6H_{12}O_6$ ）はブドウ糖ともよばれ、1747年に干しぶどうから単離された。ドイツの化学者エミール・フィッシャーは、(a) グリセリン（1,2,3-プロパントリオール）を臭素で酸化すると、グリセリンの第一級アルコールの部分が酸化されたAと第二級アルコールの部分が酸化されたBが得られ、互いに構造異性体の関係にあるAとBは、アルカリ性の水溶液中で反応して、6個の炭素原子からなる糖ができることを発見した。これ以外にも、糖の反応や構造に関する重要な研究を多く行い、1902年にノーベル化学賞を受賞している。

糖の分類として、それ以上小さな化合物に加水分解できない糖を単糖という。直鎖状のアルカンの1つの炭素原子がカルボニル基になり、ほかの炭素原子にヒドロキシ基が結合したものが、単糖の基本的な構造である。末端の炭素原子がホルミル基のものを（あ）、末端以外の炭素原子がカルボニル基のものを（い）とよぶ。単糖は、分子中に含まれる炭素原子の数によってさらに分類され、たとえば、(b) 炭素原子の数が5個のものを五炭糖、6個のものを六炭糖とよぶ。下線部（a）のAとBは、単糖の一種で、下線部（b）の炭素原子の数による分類では、どちらも（う）である。グルコースは、六炭糖（ヘキソース）であり、水溶液中では、鎖状構造のものと六員環構造のものが存在している。鎖状構造のグルコースは、不斉炭素原子を（え）個もち、六員環構造のものは、不斉炭素原子を（お）個もっている。2個の単糖が脱水縮合したものを（か）、(c) 多数の単糖が脱水縮合して連なったものを（き）という。

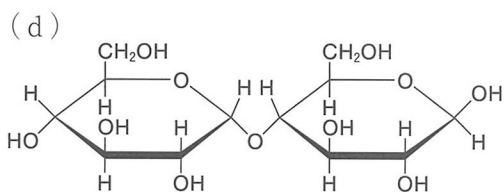
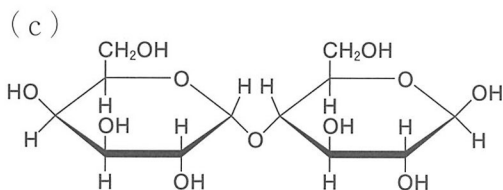
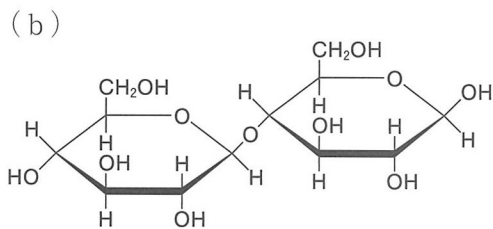
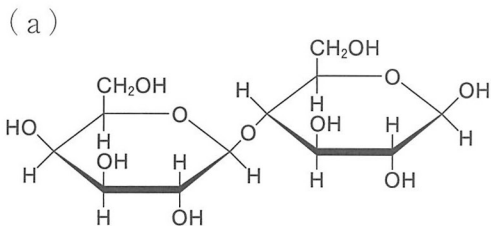
木など植物の細胞壁は、多数のグルコースが脱水縮合で連なったセルロース、五炭糖のキシロースなどが連なったヘミセルロース、芳香族の構造をもつリグニンからなっている。このうち、(d) セルロースは、植物によって1年間に地球上で $10^{14} \sim 10^{15}$  kgつくられ、バイオマスとよばれる重要な資源である。しかし、セルロースは、加熱しても軟化せず、多くの溶媒に溶けに

くいので、プラスチックのような加工が困難である。セルロースを濃い水酸化ナトリウム水溶液に浸し、これを二硫化炭素と反応させ、その後薄い水酸化ナトリウム水溶液に溶かすと（く）とよばれる粘性のある赤褐色のコロイド溶液になる。これを希硫酸中に押し出すと（け）とよばれる繊維が得られる。また、（く）を薄膜状のセルロースに再生したものは、（こ）とよばれテープや包装材に使われる。(e) セルロースを無水酢酸と少量の硫酸と反応させると、セルロースのすべてのヒドロキシ基がアセチル化されて（さ）とよばれる物質になる。

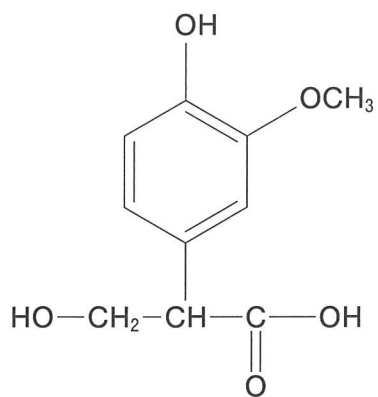
- (1) 文中の空欄（あ）～（う）、（か）～（さ）にあてはまる最も適切な語句、空欄（え）、（お）にあてはまる最も適切な数値を答えよ。
- (2) 下線部（a）のAとBの構造式を例にならって記せ。
- (3) 下線部（c）において、炭素原子を  $n$  個含む単糖が2個脱水縮合した糖の分子式は  $C_{2n}(H_2O)_{2n-1}$ 、 $m$  個脱水縮合した糖の分子式は、 $C_k(H_2O)_l$  で表される。 $k$ 、 $l$  を  $m$ 、 $n$  を用いて表せ。また、この分子式において、 $m$  が大きくなると酸素と炭素の物質量の比 ( $l/k$ ) は、どのような値に近づくか、 $n$  を用いて表せ。
- (4) キシロースの分子式を答えよ。
- (5) 下線部（d）において、 $1.0 \times 10^{15}$  kg のセルロースがすべて光合成で得られたグルコースからできたものとして、何 kg の二酸化炭素がセルロースに変換されたか、有効数字2桁で答えよ。ただし、セルロースの分子量は十分に大きいものとする。
- (6) 下線部（e）の（さ）の分子式は、セルロースの重合度を  $d$  として、 $(C_aH_bO_c(COCH_3)_3)_d$  で表される。 $a$ 、 $b$ 、 $c$  にあてはまる整数を答えよ。

(7) セルロースのヒドロキシ基が部分的にアセチル化されたセルロースにおいて、グルコース単量体あたりのアセチル基 ( $\text{CH}_3\text{CO}-$ ) の平均の数を置換度とよぶ。部分的にアセチル化されたセルロースの置換度を調べるために、元素分析を行うと炭素が重量分率で48%含まれていた。セルロースの分子量は十分に大きいものとして、この試料の置換度を有効数字2桁で求めよ。

(8) マルトースおよびセロビオースの構造式として正しいものを次の(a)～(d)の中からそれぞれ選び記号で答えよ。正しいものがない場合は、「なし」と答えよ。



構造式の例



(50点)