

化 学

必要のある場合には次の数値を用いよ。

原子量：H = 1.0 C = 12.0 N = 14.0 O = 16.0 Na = 23.0

Si = 28.1 Cl = 35.5

気体定数： $R = 8.31 \times 10^3 \frac{\text{Pa} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$

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

ファラデー定数： $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$

対数： $\log_{10} 2 = 0.30$ $\log_{10} 3 = 0.48$ $\log_{10} 7 = 0.85$

数値を計算して答える場合は、結果のみではなく途中の計算式も書き、計算式には必ず簡単な説明文または式と式をつなぐ文をつけよ。

1 次の文を読み、下の問に答えよ。

Siは地表付近に2番目に多く存在する元素で、そのほとんどは酸化物(SiO_2)として存在する。地表付近に存在する元素の割合を質量パーセントで推定した数字をクラーク数と呼び、地表付近の元素の存在量を表す数値として長い間使われてきた。表1-1に上位5番目までの元素のクラーク数を示す。地球科学とその分析技術の発展に伴って、クラーク数の数値そのものの意味は曖昧になってしまったが、地殻の元素存在量を把握する上で参考になるものである。

表1-1 地表付近に存在する元素の割合

順位	元素	クラーク数
1	(ア)	49.5
2	Si	25.8
3	(イ)	7.6
4	Fe	4.7
5	Ca	3.4

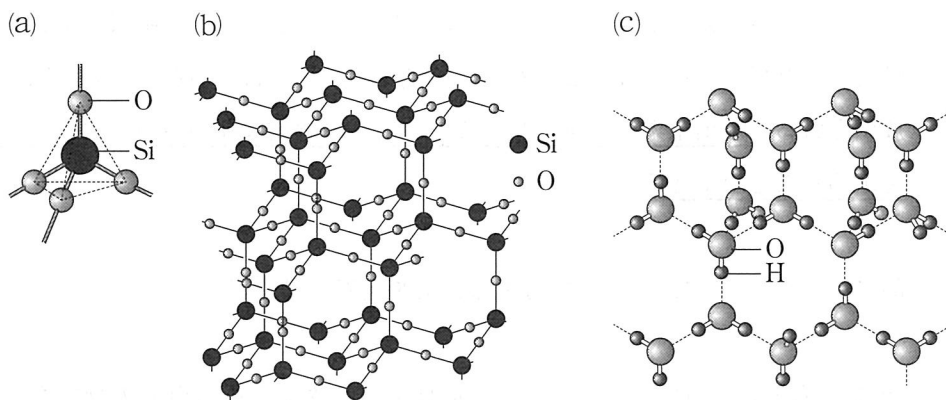


図 1-1 SiO₂ の基本構造(a), クリソバライトの結晶構造(b), 氷の結晶構造(c)

SiO₂ は 図 1-1 (a) のような Si を中心とした正四面体を基本構造としており、その配置がわずかに変わり、様々な結晶構造に変化する。石英(水晶)は SiO₂ 鉱物として最もよく知られているが、石英を高温に加熱するとクリソバライト⁽¹⁾と呼ばれる図 1-1 (b) のような構造となる。図 1-1 (b) と同様の構造をもつ物質は他にもあり、身近なところでは氷も図 1-1 (c) のように似た結晶構造をもつことが知られている。

SiO₂ を得る方法としては、通常は石英などの鉱物を原料とするが、ケイ酸ナトリウムを用いる方法も知られている。ケイ酸ナトリウム (Na₂SiO₃) を水に溶かして加熱すると、粘性の高い溶液⁽²⁾となる。この溶液に塩酸を加えるとゲル状のケイ酸 (H₂SiO₃) が沈殿する(式 1)。



沈殿した H₂SiO₃ を加熱・乾燥すると、わずかに水分を含む SiO₂·nH₂O となる。この物質は内部に微小な孔を多数もち、表面積が大きい⁽³⁾ため乾燥剤などに用いられる。これをさらに高温に加熱すると緻密な SiO₂ となる。⁽⁴⁾

下線部(3)の物質のように大きな表面積をもつ物質の総表面積を求めるのに、低温で窒素ガスを表面に吸着させる窒素吸着法が用いられる。物質を充填した容器をまず真空にし、液体窒素温度に冷却した後に窒素ガスを容器に注入すると、物

質の表面に窒素分子が隙間なく一層となって吸着する。十分に窒素分子を物質に吸着させた後、物質を容器ごと室温に戻すと、吸着されていた窒素分子は一気に放出される。放出窒素総量を計測すると、物質の微細な孔の表面を含む総表面積⁽⁵⁾を求めることができる。

問 1 表 1-1 の(ア), (イ)に当てはまる元素を元素記号で答えよ。

問 2 下線部(1)に関し、図 1-1 (b)と同様の結晶構造をもつ単体の物質を 2 つ挙げよ。

問 3 氷が SiO_2 や問 2 の物質と比較して融点が低い理由を説明せよ。

問 4 SiO_2 を融解し、急速に冷却すると石英やクリストバライトとは異なる構造をもつ物質が得られる。そのような構造を何と呼ぶか。

問 5 (1) 下線部(2)の溶液を何と呼ぶか。

(2) 下線部(3)の物質を何と呼ぶか。

問 6 下線部(4)で 10 g の SiO_2 を得るのに必要な下線部(2)の溶液および塩酸の重量(g)を有効数字 2 桁で答えよ。但し、塩酸中の HCl の含有率、下線部(2)の溶液中の Na_2SiO_3 の含有率はそれぞれ質量パーセントで 36 %、64 % とする。

問 7 下線部(5)において、下線部(3)の物質 1 g をこの方法で測定した際に、物質に吸着された窒素の体積は標準状態 (0°C , $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$) で 160 mL であった。窒素 1 分子が吸着するのに必要な面積が 0.162 nm^2 とすると、この物質 1 g の総表面積 (m^2) を有効数字 3 桁で求めよ。

2 次の文を読み、下の間に答えよ。

夏の夜、ホタルが黄緑色の光を明滅させている様子は、風情ある季節の風物詩として、昔から日本人にたいへん愛されてきた。なぜ、またどんなしくみでホタルが光るのか。科学者たちも長い間このテーマに魅了され続けてきた。ホタルに代表される昆虫の発光現象が科学の目で解明されるようになったのは、19世紀終わり頃のことであったが、この現象の詳しい解明が進んだのは20世紀半ばになってからである。発光反応の基質であるルシフェリンが酵素であるルシフェラーゼの触媒作用によって、生物の体の中に広く存在するATP(アデノシン三リン酸)と反応する。生じた中間体がさらに酸素と反応し、発光体であるオキシルシフェリンが生成する。オキシルシフェリンはエネルギーの高い状態にあり、安定した状態になるためにエネルギーを光として放出する。

このホタルの光を試験管内で再現できないであろうか。科学者たちはルミノールやシュウ酸ジフェニルなどの合成化合物を用いて、化学反応で発光させることに成功した。このような化学反応により発光する現象は化学発光と呼ばれる。試験管の中で発光する反応として、塩基性水溶液中でルミノールに過酸化水素を加えると、3-アミノフタル酸(励起状態)が生じるが、そのエネルギーの高い励起状態からエネルギーの最も低い基底状態になるときに、余分なエネルギーを波長460 nmの青色の光で放出する(図2-1)。この反応はルミノール反応と呼ばれ、科学捜査における血痕の鑑定法、過酸化水素や金属の微量定量に利用されている。光の吸収、発光と物質の基底状態、励起状態の関係を図2-2に示す。

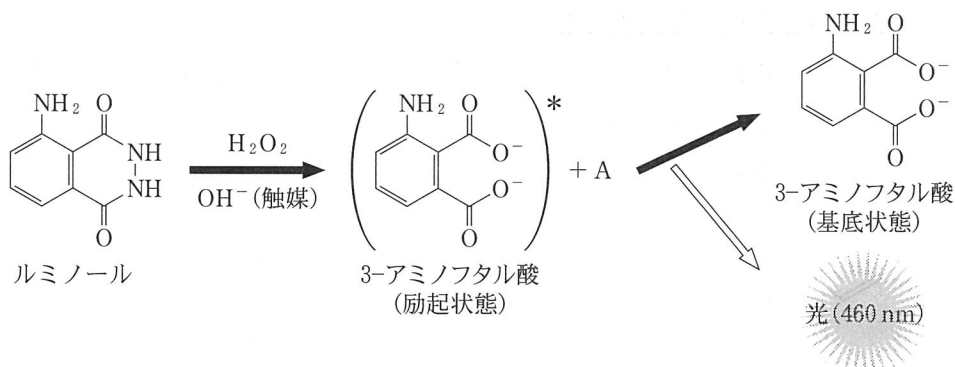


図2-1 ルミノール反応

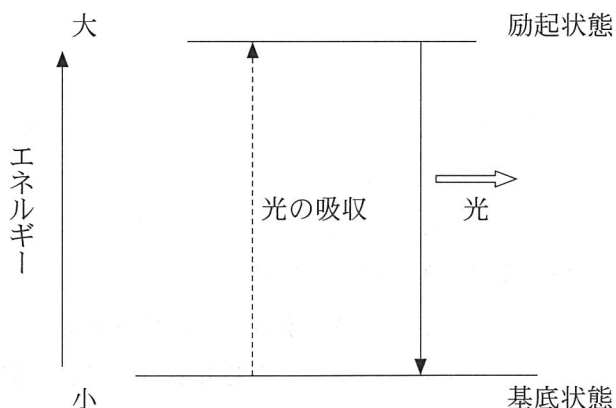
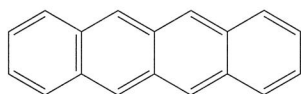


図 2-2 光の吸収，発光と物質の基底状態，励起状態の関係

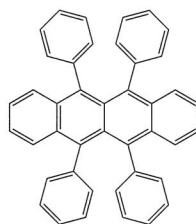
シュウ酸ジフェニルやシュウ酸ジフェニル誘導体も化学発光に用いられる。有機溶媒にシュウ酸ジフェニルを溶かし、シュウ酸ジフェニルに過酸化水素を加えると、フェノールとペルオキシシュウ酸無水物⁽¹⁾ができるが、中間体であるペルオキシシュウ酸無水物はすぐに分解して二酸化炭素になる。このときにシュウ酸ジフェニル溶液にあらかじめ蛍光物質を混合しておく、蛍光物質にエネルギーを与えて、蛍光を発光する(図 2-3)。これはケミカルライトとして利用されている。発光の色は、蛍光物質の励起状態(高エネルギー状態)と基底状態(低エネルギー状態)のエネルギーの差によって決まる。エネルギー差が大きくなるほど波長は短くなり、エネルギー差が小さくなるほど波長は長くなる。光の波長と色の関係を図 2-4 に示す。シュウ酸ジフェニルに過酸化水素を加える際に、蛍光物質としてテトラセン⁽²⁾を用いると青緑色の光が出るが、ルブレン⁽³⁾を用いると橙色の光が見られる。

(注 1) IUPAC(国際純正および応用化学連合)の名称では、1, 2-ジオキセタンジオンである。

(注 2) テトラセン



(注 3) ルブレン



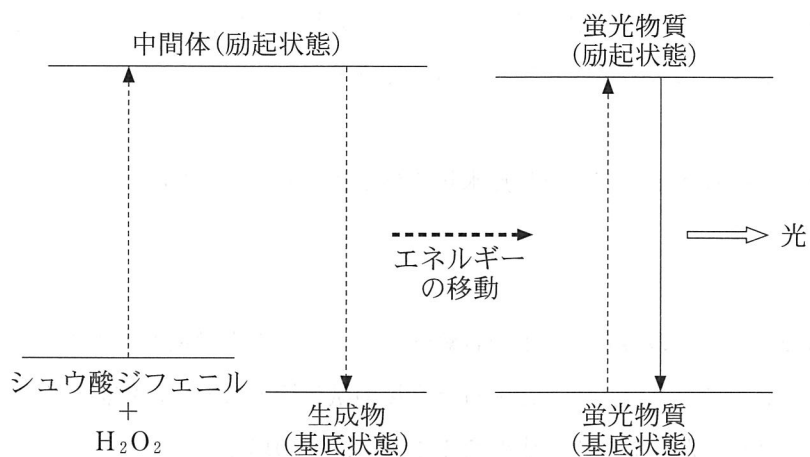


図 2-3 シウ酸ジフェニルを用いた化学発光の概念図

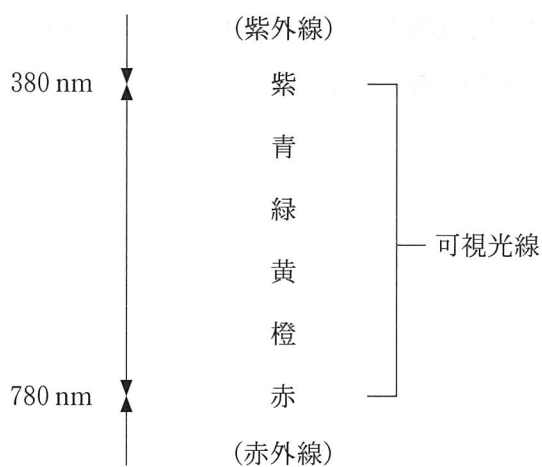


図 2-4 光の波長と色の関係

- 問 1 ルミノールの分子式を記せ。
- 問 2 ルミノール反応で生じる気体 A は何か。化学式で答えよ。
- 問 3 ルミノール反応で反応物の過酸化水素はどのような役割を果たすか。

問 4 下線部(1)の化学反応式を記せ。生成物は二酸化炭素とすること。シュウ酸ジフェニルの組成式は $C_7H_5O_2$ である。

問 5 ペルオキシシュウ酸無水物の分子式は C_2O_4 である。この分子の構造式を記せ。

問 6 発光中の溶液を 2 本の試験管に分けて、1 本は室温のまま、もう 1 本は熱水に入れた。熱水に入れた直後の試験管内の発光は室温のものとは比べてどうなるか。(ア)~(ウ)の中から 1 つ選び、その理由を述べよ。

(ア) 弱くなる (イ) 変わらない (ウ) 強くなる

問 7 下線部(2)で蛍光物質としてナフタレンを用いたところ、発光は観測されなかった。その理由を答えよ。

3 次の文を読み、下の問に答えよ。

水道水の消毒は、水道法の規定により塩素によるものとなっており、その塩素消毒剤として、次亜塩素酸ナトリウムが主に使用されている。次亜塩素酸ナトリウムは、反応性が高く、劣化しやすい化学薬品であることや、人が飲用する水に添加するものであることから、適切な取り扱いとその性状の保持に適した維持管理が必要である。

市販の水道水用次亜塩素酸ナトリウムは、通常、主成分である遊離有効塩素(注1)が12%以上、pH 12以上の淡黄緑色の透明な液体である。実際の製品には、次亜塩素酸ナトリウムのほかに、水酸化ナトリウム、食塩、次亜塩素酸ナトリウムの酸化物としての亜塩素酸ナトリウムと塩素酸ナトリウムを含んでいる。次亜塩素酸ナトリウムは時間とともに分解するため、分解を抑える方法として20℃以下の低温で保存する。

次亜塩素酸(酸解離定数 $K_a = 3.2 \times 10^{-8}$ mol/L)は溶液中のpHに依存して OCl^- と H^+ に解離する。



HOClの存在比率と溶液のpHの関係を図3-1に示す。市販の次亜塩素酸ナトリウム水溶液を希釈した溶液はpH 10程度の塩基性を示すので、次亜塩素酸は主として OCl^- で存在する。pHを塩基性から酸性に変えていくと、HOClの割合が増える。pH 5～6付近ではHOClによる強力な洗浄消毒作用を発揮することが知られている。さらに、pHを酸性側に変えていくと、



の反応で塩素(Cl_2)に変化する。

(注1) HOCl, OCl^- , Cl_2 はいずれも殺菌効果を有しており、これらを総称して遊離有効塩素という。

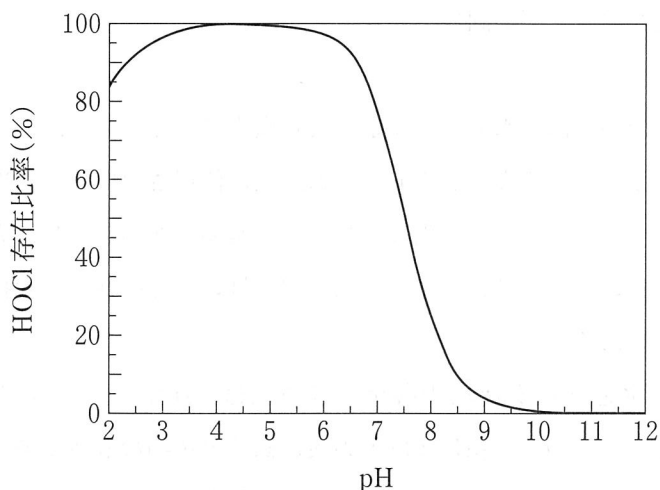


図 3-1 遊離有効塩素に含まれる HOCl の存在比率と pH の関係

問 1 (A)過塩素酸, (B)塩素酸, (C)亜塩素酸, (D)次亜塩素酸の中で酸として最も強いものはどれか。(A)~(D)の記号で答えよ。また, その酸に含まれる塩素原子の酸化数を答えよ。

問 2 過塩素酸イオン, 塩素酸イオン, 亜塩素酸イオンの構造式は図 3-2 で表すことができる。過塩素酸イオンの実際の構造は正四面体形をとることが知られている。(ア)塩素酸イオンと(イ)亜塩素酸イオンの立体構造を語群の中からそれぞれ選べ。

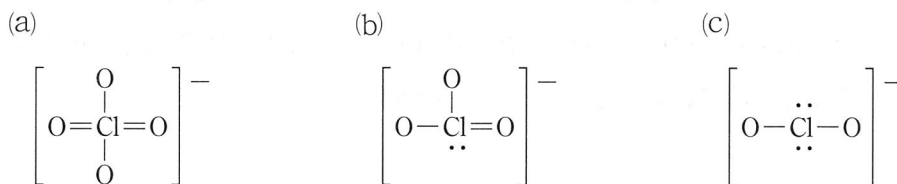


図 3-2 過塩素酸イオン(a), 塩素酸イオン(b), 亜塩素酸イオン(c)の構造式 (O の非共有電子対は省略している)

語群：正四面体形, 三角錐形, 正方形, 正三角形, 折れ線形, 直線形

- 問 3 次亜塩素酸ナトリウムが分解して、塩化ナトリウムと塩素酸ナトリウムが生成する反応式を書け。
- 問 4 遊離有効塩素が OCl^- もしくは HOCl のいずれかで存在しているものとして、pH 10 における HOCl の存在比率 (%) を有効数字 2 桁で求めよ。
- 問 5 OCl^- と HOCl が同じ割合で存在するときの pH を有効数字 2 桁で求めよ。
- 問 6 図 3-1 に基づいて、次亜塩素酸イオンの存在比率と溶液の pH の関係の曲線を記せ。pH 12 では遊離有効塩素はすべて OCl^- になっているものとする。
- 問 7 水道水の消毒剤として塩素 (Cl_2) を直接用いない理由を答えよ。