

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 Li = 6.9 C = 12.0 N = 14.0 O = 16.0
Na = 23.0 Cl = 35.5 K = 39.1 Ca = 40.1 V = 50.9
Fe = 55.8 Br = 79.9 I = 126.9

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： $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$

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

$\log_e 10 = 2.30$ ($e = 2.718$)

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 次の文を読み下の間に答えよ。

共有結合からなる単体や化合物は電子式もしくは構造式で表現される。共有結合からなる単体や化合物中の構成原子の最外殻電子について考察しよう。第1周期の水素の場合、最外殻電子は2個である。第2周期の炭素、窒素、酸素、フッ素は最外殻に共有、非共有を問わず、全部で8個の電子をもつが、このように最外殻電子の総数が8個になると安定な電子配置になることをオクテット則という。第3周期のケイ素、リン、硫黄、塩素もオクテット則に従って構造式を書くことになっているが、硫酸の構造式では、オクテット則に従わない構造式が見られる(表1-1)。

表1-1に記した分子はいずれも構成原子は電荷を帯びておらず電氣的に中性である。しかし、他の分子では構造式の特定の原子に正もしくは負の電荷の存在が認められることがある。この電荷を形式電荷という。分子は全体として電氣的に中性であるので、各原子の形式電荷の総和はゼロになる。ただし、イオンの場

合は、その総和はイオンの電荷に等しくなる。

表 1-1 化合物の化学式, 電子式, 構造式

	メタン	アンモニア	水	硫酸
化学式	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	H ₂ SO ₄
電子式	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H} : \text{C} : \text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \vdots \\ \text{H} : \text{N} : \text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \vdots \\ \text{H} : \text{O} : \text{H} \\ \vdots \end{array}$	(X)
構造式	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{N}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\text{H}-\text{O}-\text{H}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}-\text{O}-\text{S}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{O} \end{array}$

分子内の各原子の形式電荷を求める方法を以下に示す。

- ・共有結合をつくっている原子には共有された電子の半分ずつを割り当てる。
- ・共有されない価電子は、それが含まれる原子の所有とする。
- ・その原子が電氣的に中性の遊離状態で持っている価電子の数から分子中でその原子に割り当てられた価電子の数をひいて、形式電荷は求められる。

すなわち、

(形式電荷) = (中性状態における価電子の数) - (共有電子の数の半分 + 非共有電子の数)

で求められる。

例えば、水分子の酸素原子は、中性状態における価電子の数は6、共有電子の数は4、非共有電子の数は4であるので、形式電荷はゼロとなる。水素原子はいずれも、中性状態における価電子の数は(ア)、共有電子の数は(イ)、非共有電子の数は(ウ)であるので、形式電荷はゼロとなる。したがって、水分子全体の形式電荷の総和はゼロである。

溶媒としての水は、わずかながらオキシニウムイオンと水酸化物イオンを生じる。溶媒分子同士がH⁺の授受をしてイオン化することを自己解離という。



オキソニウムイオンの酸素原子の形式電荷は +1 である。オキソニウムイオンの +1 の電荷を酸素原子が形式的に帯びているということになる。

オゾン分子をオクテット則に従うように構造式を書くと、(a) $O=O-O$ もしくは (b) $O-O=O$ の 2 通りの書き方が可能である。(a) の構造式では、左側の酸素原子の形式電荷は (エ), 中央の酸素原子の形式電荷は (オ), 右側の酸素原子の形式電荷は (カ) である。しかし、オゾン分子の 2 個の末端酸素は等価であることが知られているので、実際の構造は (a) と (b) の共鳴構造を平均化した共鳴混成体であると考えられる。

共鳴構造の構造式がいくつか考えられる場合の記載方法については、正、負の形式電荷の間の距離の小さいものを優先させるという規則がある。また、形式電荷の絶対値が 1 よりも大きいもの、同符号の形式電荷がとなりあった原子上に存在するものはなるべく避けるべきである。構造式中の原子に形式電荷を記す場合は、+1 のときは +, -1 のときは - の符号をつけることが多い。形式電荷は、無機化合物、有機化合物のいずれの構造式にも見られるが、特に有機化学では反応中間体の形式電荷が反応機構を理解するうえで重要である。

問 1 表 1-1 の硫酸の電子式(X)を他の化合物にならって記せ。

問 2 空欄ア~カを埋めよ。

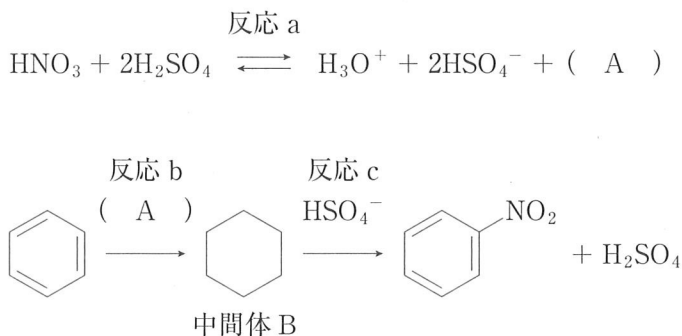
問 3 アジ化物イオン (N_3^-) の構造式はオクテット則を満たすものとして、二重結合 2 個で記すものと、単結合 1 個、三重結合 1 個で記すものが考えられる。それぞれの構造式を記し、それぞれの窒素原子の下に形式電荷をつけよ。

問 4 表 1-1 の硫酸の構造式について、S の最外殻電子がオクテット則を満たすようにすべて単結合で書いた場合、形式電荷についてどのような問題が生じるか。

問 5 自己解離は水だけに限らず，アンモニア，ギ酸，硫酸などの溶媒でも起こる。

- (1) アンモニア，硫酸について，それぞれ自己解離の平衡式を書き，生成したイオンの構造式を記せ。その際，形式電荷をもつ原子に + もしくは - を記せ。
- (2) ギ酸の自己解離において，ギ酸分子のうちギ酸イオン(HCOO^-)になっているものは何%か。有効数字 2 桁で答えよ。ただし，ギ酸の自己解離定数は $[\text{HCOOH}_2^+][\text{HCOO}^-] = 6.4 \times 10^{-7}(\text{mol/L})^2$ (25℃) で与えられるものとし，ギ酸の密度は 1.22 g/mL とする。

問 6 ベンゼンのニトロ化では，混酸中でニトロニウムイオンが生じ(反応 a)，これがベンゼン環の炭素原子のうち 1 個と共有結合で結びつき，不安定な中間体である炭素陽イオンをつくる(反応 b)。次に，この中間体から硫酸水素イオンが，ニトロ基の結合した炭素原子上の水素原子 H を水素イオン H^+ として引き抜き，ニトロベンゼンが生じてベンゼン環構造が取り戻される(反応 c)。



- (1) 空欄 A のイオンの構造式を記せ。形式電荷がある場合は，その原子に + もしくは - を書き加えよ。
- (2) 中間体 B の構造式を完成せよ。ただし，形式電荷のある原子に + を記せ。
- (3) ベンゼンのニトロ化の反応では硫酸はどのような働きをしているか。

2 次の文を読み下の問に答えよ。

第4周期の遷移元素には我々の身近で使われる金属元素が多い。遷移元素の特徴として、同じ元素が複数の酸化数を取ることが多く、そのイオンや化合物の多くが有色であり、単体もしくは化合物が触媒として働くものも多いことが挙げられる。

8族に属する鉄は工業的に最も多く用いられる金属元素である。鉄は酸化数+2と+3の化合物がある。製鉄の原料となる鉄鉱石は酸化物であり、 Fe_2O_3 と Fe_3O_4 の二種類が知られている。製鉄ではこれら鉄鉱石とコークス(炭素)を溶鉱炉の上部から投入し、下部から熱風を送ることで、コークスの燃焼で生成した一酸化炭素が鉄鉱石を還元し、単体の鉄を得ている。^①こうして得られる鉄は銑鉄と呼ばれ、炭素を約4%含み、硬くてもろい。広く構造材料に用いられる鋼は銑鉄に含まれる炭素を2%以下に減らしたものを指す。鋼は強度のある材料であるが、湿った環境中ではしばしば「さび」を生じる。そのため家屋の外壁や自動車の車体など、屋外で使用される鋼では表面に をめっきした「トタン」が用いられる。^②さらにさびにくさが求められる用途では鉄に6族の を添加した「ステンレス鋼」が用いられる。 Fe_3O_4 は工業的に窒素と水素からアンモニアを製造する 法の触媒としても知られる。

7族の は+2、+4、+7など多様な酸化数の化合物をつくり、酸化数+4の酸化物は乾電池の正極や、触媒などに用いられる。

5族のバナジウムの酸化数は更に多様で、4種類の酸化数を取り得る。工業的なバナジウムの使用量は、鋼やチタンなどの合金に添加する金属成分としての用途が8割以上を占めるが、^③触媒や顔料・塗料としての用途にも用いられている。^④下線部③で添加される単体のバナジウムは、酸化バナジウムにアルミニウム粉末を混合・加熱して製造される。このような反応は 反応と呼ばれる。下線部④の触媒としてはバナジウムの酸化数が の酸化バナジウムが硫酸^⑤の製造過程や、キシレンからの の製造過程で用いられる。

近年、バナジウムの新たな用途として注目されている分野に二次電池がある。^⑥この電池は図2-1のように価数の異なるバナジウムイオンを含む水溶液を正

極，負極でそれぞれ循環させて充放電しており，バナジウムの還元(reduction)と酸化(oxidation)反応を用いることからレドックス(redox)フロー電池と呼ばれる。正極，負極の反応はそれぞれ式(1)，式(2)で示される。

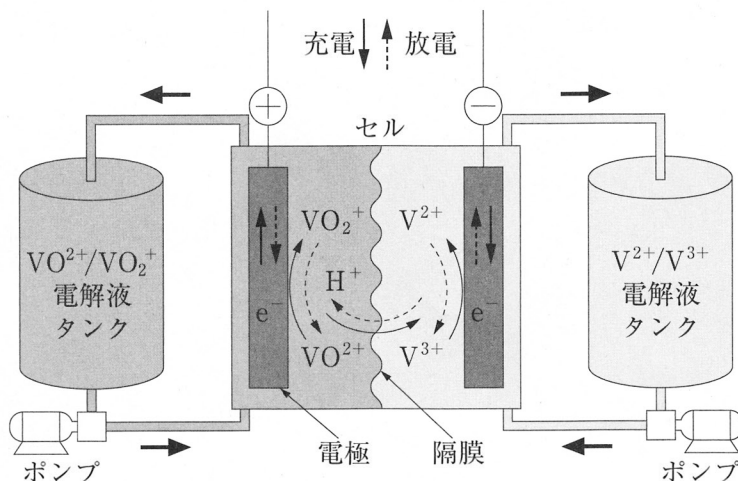
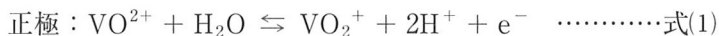


図 2-1 レドックスフロー電池の原理・構成

問 1 A～G の空欄に当てはまる元素記号もしくは語句を記せ。

問 2 下線部①の反応で鉄鉱石として Fe_2O_3 を用いた場合の反応式を記せ。また，1000 kg の Fe_2O_3 が完全に還元された場合に得られる鉄の質量を有効数字 2 桁で kg 単位で求めよ。但し，鉄中に含まれる炭素は考慮しなくて良い。

問 3 下線部②のトタンは屋外で使用されるため，しばしばめっき層に傷がついて，内部の鋼が露出する。その場合に鋼がさびから守られる仕組みをイオン化傾向に基づいて 60 字以内で説明せよ。

問 4 下線部⑤で触媒を使用する過程の反応式を記せ。全体の圧力を上げた場合に、この反応の平衡はどうか説明せよ。

問 5 下線部⑥のバナジウム水溶液を用いた二次電池は、鉛蓄電池と比較して、どのような利点があると考えられるか。80字以内で述べよ。

問 6 式(1)において、 VO^{2+} 、 VO_2^+ イオンにおけるバナジウムの酸化数はそれぞれいくらか。

問 7 正極に 1.0 mol/L の濃度の VO_2^+ 水溶液を 100 L、負極に 1.0 mol/L の濃度の V^{2+} 水溶液を 100 L 用いた場合、式(1)および(2)の反応が完全に終了するものとして、最大何クーロンの電気量を取り出せるか。有効数字 2 桁で求めよ。

3 次の文を読み下の問に答えよ。

新型コロナウイルスが猛威を振るう現在、感染から身を守る手段として、滅菌や消毒は重要である。滅菌とは、全ての微生物を死滅させる方法のことであり、例えば、オゾンやエチレンオキไซด์を用いたガス滅菌法がある。エチレンオキไซด์は、微生物のタンパク質やDNAをアルキル化(注1)して変性させ死滅させるため、熱に弱いゴム製品や医療器具の滅菌などに使われる。

一方で消毒とは、ヒトに対して病原性のある微生物を死滅させる、あるいは病原性を低下させるための方法である。水道水の消毒(殺菌)ではハロゲンである塩素が使われるが、これは塩素分子を水に加えると生成される次亜塩素酸の強い酸化力を利用している。その一方で、塩素を微量の有機物を含む水に注入すると、トリハロメタン類が発生し、これが発ガン性などの有害性を持つことが判明し、塩素殺菌による危険性が問題となっている。また、消毒は、滅菌できない大きなものや、繰り返し使う検査機器、あるいはヒトに対しても行われる。ホルムアルデヒドを約37%含んだ水溶液である(①)は、アルデヒド基によるタンパク質やDNAのアルキル化作用をもち、光学機器類や、手術室の消毒に使用される。70~90%エタノールや30~70%イソプロパノールなどのアルコール系消毒液は、微生物のタンパク質を変性・凝集させる効果があり、手指の消毒に使われる。より強い変性作用を持つフェノールやクレゾールは、数%に希釈した溶液が、皮膚消毒など医療用消毒薬として使用されている。

(注1) 芳香族化合物の芳香環の水素原子をメチル基、エチル基などのアルキル基で置換する反応をアルキル化という。

問1 下線部(A)に関して、エチレンオキไซด์は原子同士が単結合のみで結合しており、その分子式は C_2H_4O である。その構造式を記せ。

問 2 下線部(A)に関して、エチレンオキサイドガスは人体にも毒性が強いため、使用後は速やかに無毒化する必要がある。これには、

- (1) 完全燃焼する方法
- (2) 水と反応させてエチレングリコール(1,2-エタンジオール)にする方法がある。(1)と(2)の反応式をそれぞれ記せ。

問 3 下線部(B)に関して、トリハロメタン類は、 CHX_3 (X：ハロゲン原子)と表される分子で、代表的なものとしてクロロホルム CHCl_3 が挙げられる。

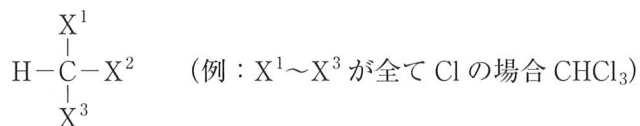


図 3-1 トリハロメタン類

- (1) 分子内の $\text{X}^1\sim\text{X}^3$ が Cl, Br, I のいずれかである場合、トリハロメタン類の構造異性体は、クロロホルムも含めて全部で何種類あるか。
- (2) この構造異性体のうち、光学異性体を持つものの構造式を、図 3-1 にならって全て記せ。

問 4 下線部(C)に関して、(①)は何か。

問 5 下線部(C)に関して、ホルムアルデヒドの性質について、正しく述べられているものをアからカの中から全て選べ。

- ア. ナトリウムを加えると、水素が発生する。
- イ. ヨウ素と水酸化ナトリウムを加えると、ヨードホルムを生じる。
- ウ. アンモニア性硝酸銀溶液に加えて加熱すると、銀が析出する。
- エ. 酸化すると、酢酸を生じる。
- オ. 水溶液中では弱塩基性を示す。
- カ. フェーリング液とともに加熱すると、酸化銅(I)が沈殿する。

問 6 下線部(D)に関して、クレゾール(*o*-, *m*-, *p*- 混合物)は、化学合成で生産する場合には、図 3-2 に示したようにフェノールの合成法として知られる(②)法と類似した反応経路で合成される。ここでは単純化のため、プロペンによってトルエンのパラ位のみがアルキル化されることとする。

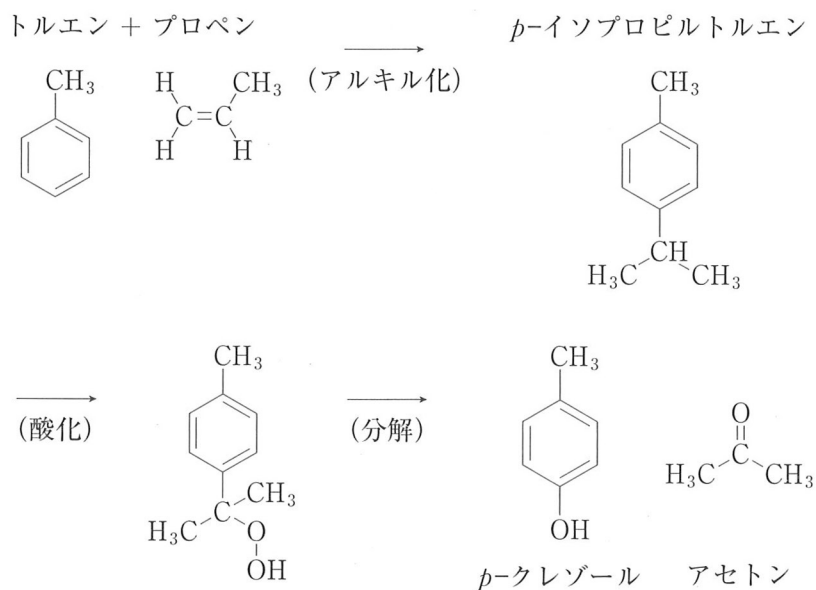


図 3-2 *p*-クレゾールの合成法

- (1) (②)は何か。
- (2) この反応では *p*-クレゾールが生成する以外に、副反応として、アルキル化によって *p*-イソプロピルトルエンが生成された後、ベンゼン環に直接結合しているメチル基が酸化・分解される反応が一部起こり、化合物(E)及び化合物(F)を生じる。化合物(E)は塩化鉄(Ⅲ)で呈色される分子量 136 の分子であり、 1.00×10^{-3} mol の化合物(E)を完全燃焼させたところ、二酸化炭素 396 mg と水 108 mg が生成した。(E)、(F)の構造式を図 3-2 にならって記せ。その導出過程も記せ。