

令和 2 年 度

理 科

問 題 冊 子

化 学

第1問 次の文章を読んで、問い(問1～7)に答えよ。円周率は π を、平方根の数値は近似値ではなく根号($\sqrt{\quad}$)を用いて表せ。

硫化亜鉛の結晶は、1個の亜鉛イオンに4個の硫黄イオンが隣接し、1個の硫黄イオンに4個の亜鉛イオンが隣接している。その単位格子は、硫黄イオンが面心立方格子をつくり、その隙間に亜鉛イオンが収まる構造となっている。この結晶の亜鉛イオンと硫黄イオンの区別を無視して原子の配列だけをみるとダイヤモンドと同様の結晶構造を形成している。

問1 図1は硫化亜鉛の結晶の一部を模式的に表したものであり、球はイオンの中心部を、棒でつながれた球はイオンが隣接する関係であることを表している。単位格子の立方体の頂点(8ヶ所)に位置する硫黄イオンのうち1個を黒く塗りつぶしてある。頂点に位置する残りの7個の硫黄イオンを、図1の解答例に示したように四角で囲んで表せ。

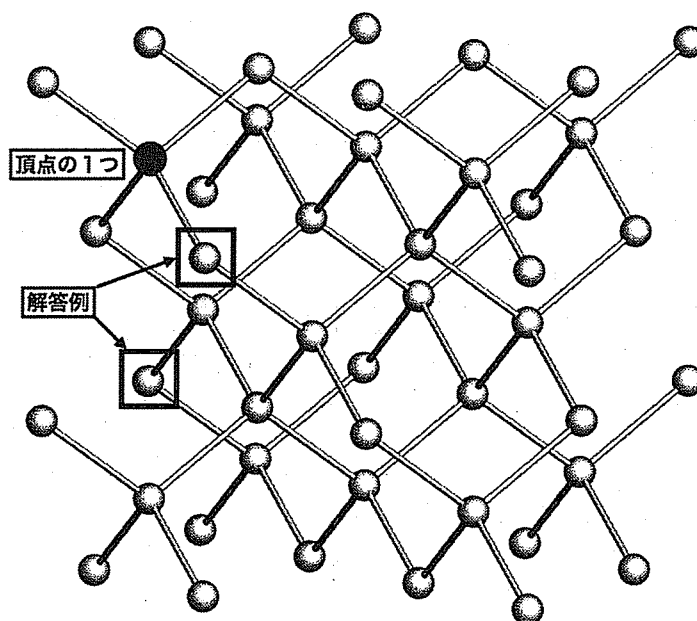


図1

問2 問1で解答した単位格子内に含まれる亜鉛イオンのみを、図1の解答例に示したように四角で囲んで表せ。

ケイ素は半導体部品の素材として利用されている。非常に高純度なケイ素の単結晶が生産されており、ダイヤモンドと同様の結晶構造をしている。このケイ素の結晶の単位格子の大きさはX線や電子線を用いると簡単に決定することができる。

問 3 ケイ素の結晶の単位格子中に含まれる原子の数はいくつか。

問 4 ケイ素の結晶の単位格子の立方体の一辺の長さを $a(\text{cm})$ とする。単結晶の体積と質量から密度 $d(\text{g}/\text{cm}^3)$ は計算できる。原子量を M としたとき、アボガドロ定数 $N_A(\text{mol}^{-1})$ を式で表せ。

問 5 ケイ素の結晶中で結合している 2 個のケイ素原子の中心間の距離を $b(\text{cm})$ としたとき、 b を長さ a を用いて表せ。

問 6 ケイ素原子を球と仮定し、ケイ素原子の中心間距離 b の $1/2$ がケイ素の原子半径に等しいとする。このとき、単位格子中のケイ素原子が占める体積の割合(充填率)を求めよ。ただし、充填率は 100 % を 1 として表せ。

問 7 ケイ素の結晶中の 1 個のケイ素原子 W に結合する原子 X を考える。 X は全部で J 個ある。 X に直接結合する原子 Y を J 個の X すべてについて考えると、 Y は W を除いて全部で K 個ある。 Y に直接結合する原子 Z を K 個の Y すべてについて考えると、 Z は X を除いて全部で L 個ある。 K, L を数字で答えよ。

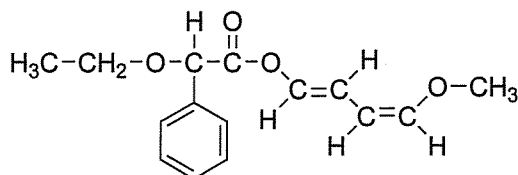
第2問 次の文章を読んで、問い(問1～7)に答えよ。

1 mol の芳香族化合物 A (分子式 C_8H_6) に 2 mol の臭化水素を反応させると、メチル基をもつ芳香族化合物 B (分子式 $C_8H_8Br_2$) が主生成物として得られた。また酸性条件下で、1 mol の A に 1 mol の水を反応させると、ヨードホルム反応に陽性の芳香族化合物 C が得られた。一方、臭化水素や水だけでなく、水素原子にケイ素原子が結合している化合物でも、適当な触媒を選択することにより、同様の反応を起こすことができる。例えば、白金触媒を用いて、1 mol の A に 1 mol のトリクロロシラン ($HSiCl_3$) を反応させると、芳香族化合物 D が主生成物として得られた注1。さらに、パラジウム触媒を用いて、1 mol の D に 1 mol のトリクロロシランを反応させると、不斉炭素原子をもつ芳香族化合物 E が主生成物として得られた。E は、過酸化水素とフッ化カリウムおよび炭酸水素カリウムを添加剤として用いる酸化反応により、 $Si-C$ 結合が切断されて、ケイ素原子を含まない分子式 $C_8H_{10}O_2$ で示される不斉炭素原子をもつエチレングリコール誘導体 F に変換された。

注1 化合物 D は、幾何異性体を有する化合物であり、分子中で各官能基間の空間的立体反発が最も小さい安定した立体構造を有する化合物である。

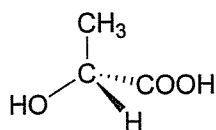
問1 化合物 A, B, C, D の構造式を以下の構造式の例1にならって書け。

構造式の例1



問2 (a) 化合物 E の鏡像異性体のどちらか一方の構造式を、以下の構造式の例2 (乳酸)にならって書け。

構造式の例2 (乳酸)



左図では、メチル基の炭素原子および不斉炭素原子さらに不斉炭素原子に結合している酸素原子は実線で繋がれており、同一紙面上にあることを示している。また、くさび型の太い実線は紙面手前への結合を、くさび型の破線は紙面奥への結合を示している。

(b) 化合物 E から変換される化合物 F の鏡像異性体のどちらか一方の構造式を、構造式の例2 (乳酸)にならって書け。

問 3 化合物 B について、以下の文章の空欄(ア)~(エ)に適切な数値を入れよ。

(ア)および(イ)は、小数点以下4桁まで答えよ。

化合物 B の構成元素は水素、炭素および臭素である。それぞれの元素には天然に同位体が存在するが、水素では ^1H が、炭素では ^{12}C がほとんどを占める。それに対して、臭素は ^{79}Br と ^{81}Br がおおよそ1:1の比で天然に存在している。したがって、化合物 B を構成している元素の同位体まで考慮に入れると、 ^1H 、 ^{12}C 、 ^{79}Br 、 ^{81}Br で構成されている分子がそのほとんどを占めている。化合物 B 分子の相対質量は軽い順に $261.8990 : (\text{ア}) : (\text{イ})$ であり、その存在比は整数値で示すと、 $1 : (\text{ウ}) : (\text{エ})$ となる。

ただし、 ^1H 、 ^{12}C 、 ^{79}Br 、 ^{81}Br の相対質量は、それぞれ順に 1.0078, 12.0000, 78.9183, 80.9163 である。

問 4 同一平面上に存在する原子の数が最大になる構造を化合物 D がとったとき、同一平面上にある原子の個数を答えよ。

問 5 化合物 E を水と反応させると、加水分解し、得られた生成物間で縮合重合が起こりゲル化して、反応の進行に伴い白い固体になる。この反応は、シリコーン樹脂がつくられるのと同様の反応である。化合物 E と水から得られた固体中には、縮合重合により形成される新しい3原子間の結合がある。その結合を以下の例3にならって示せ。各原子の価標は3原子間の結合を示すもののみ書け。

例 3 $\text{C}-\text{O}-\text{N}$

問 6 問2(b)で書いた化合物 F に、シリコーン樹脂の原料となるジクロロジメチルシラン($(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$)を、塩基存在下で反応させると、ケイ素原子を含む五員環化合物 G が得られた。G の構造式を問2の構造式の例2(乳酸)にならって書け。

問 7 化合物 E の鏡像異性体のうち、一方の鏡像異性体を他方より多く合成する方法として、ありうる方法を1つ考えて簡潔に説明せよ。

第3問 次の文章を読んで、問い(問1～6)に答えよ。

イオン交換樹脂は、一般に溶液中のイオンを別のイオンに交換する働きをもつ合成樹脂で、主に①スチレンに少量の α -ジビニルベンゼンを加えて共重合させてできた架橋型ポリスチレンを母体と②して、そのベンゼン環の水素原子を酸性や塩基性の官能基で置換した構造をとっている。

両性化合物であるアミノ酸は水溶液中で双性イオンとなって溶け、電離平衡の状態で存在する。アミノ酸分子中の正と負の電荷がつりあって、電荷が全体としてゼロになるときのpHをそのアミノ酸の等電点という。イオン交換樹脂を用いれば、各アミノ酸の等電点の違いを利用して、複数のアミノ酸を含む溶液から特定のアミノ酸だけを分離することができる。

4種類のアミノ酸A、B、C、Dについて陽イオン交換樹脂を用い、以下に示す実験1と実験2を行った。アミノ酸A、B、C、Dの等電点は、表1のとおりである。ただし、今回実験を行った条件下では溶液の温度は一定で、4種類のアミノ酸はいずれも溶液に溶けて安定している。

表1

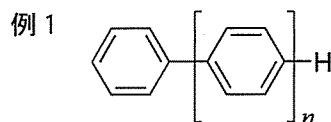
アミノ酸	A	B	C	D
等電点	3.22	5.48	6.00	9.75

実験1：4種類のアミノ酸A、B、C、DをpH(ア)の緩衝液に溶解し、それらを混合した。その後、カラム(筒型容器)につめた陽イオン交換樹脂に混合溶液を通すと、1種類のアミノ酸のみが樹脂に結合し、他の3種類のアミノ酸は樹脂に結合せずにカラムから溶出された。このアミノ酸が結合したカラムに高濃度の塩化ナトリウム水溶液を流すと、結合していたアミノ酸は樹脂から外れてカラムから溶出された。③カラム内の樹脂を再生した後、実験2を行った。

実験2：3種類のアミノ酸A、C、DをpH(イ)の緩衝液に溶解し、それらを混合した。その後、カラムにつめた陽イオン交換樹脂に混合溶液を通すと、2種類のアミノ酸が樹脂に結合し、1種類のアミノ酸は樹脂に結合せずにカラムから溶出された。次に、④この2種類のアミノ酸が結合したカラムに緩衝液をpH(イ)からpH(ウ)まで徐々に変化させながら流したところ、2種類のアミノ酸は順にすべて溶出された。

問 1 下線部①について、次の(a)と(b)に答えよ。

- (a) 合成樹脂のうちフェノール樹脂は、フェノールとホルムアルデヒドを付加縮合させてつくられるが、触媒として酸と塩基のどちらを用いるかにより、生じる中間生成物が異なる。酸を触媒として用いたときに生じる中間生成物(ノボラック)の構造を例 1 にらって書け。

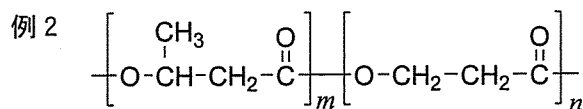


- (b) 熱に対する性質がフェノール樹脂と同じである樹脂を次の樹脂群 1 から選び、その樹脂名を答えよ。該当する樹脂が複数ある場合は、すべて答えよ。

樹脂群 1

アルキド樹脂, ポリスチレン, フッ素樹脂, メタクリル樹脂, ポリ塩化ビニル樹脂,
尿素樹脂, ポリプロピレン

問 2 下線部②について、1,3-ブタジエンに少量のスチレンを加えて共重合させたとき、何が得られるかその名称を答えよ。またその構造式を、例 2 にらって書け。



問 3 空欄の(ア)～(ウ)にあてはまる適切な整数を、2～10の中から選べ。複数ある場合はすべて答えよ。

問 4 実験 1 でイオン交換樹脂に結合したのは、4 種類のアミノ酸 A, B, C, D のうちどれか、記号で答えよ。また、そのアミノ酸を選んだ理由を、電荷を考慮して説明せよ。

問 5 イオン交換樹脂の官能基としては一般的に、 $R-SO_3H$, $R-N^+(CH_3)_3OH^-$ がよく用いられる。下線部③について、その反応式を書け。

問 6 下線部④について、カラムから溶出する順に並べて、アミノ酸の記号を答えよ。