

化 学

(問 題)

2019年度

〈2019 H31130015 (化学)〉

注 意 事 項

1. 試験開始の指示があるまで、問題冊子および解答用紙には手を触れないこと。
2. 問題は3～7ページに記載されている。試験中に問題冊子の印刷不鮮明、ページの落丁・乱丁及び解答用紙の汚損等に気付いた場合は、手を挙げて監督員に知らせること。
3. 解答はすべて、H Bの黒鉛筆またはH Bのシャープペンシルで記入すること。
4. 記述解答用紙記入上の注意
 - (1) 記述解答用紙の所定欄（2カ所）に、氏名および受験番号を正確に丁寧に記入すること。
 - (2) 所定欄以外に受験番号・氏名を記入した解答用紙は採点の対象外となる場合がある。
 - (3) 受験番号の記入にあたっては、次の数字見本にしたがい、読みやすいように、正確に丁寧に記入すること。

数 字 見 本	0		1	2	3	4	5	6	7	8	9
---------	---	--	---	---	---	---	---	---	---	---	---

- (4) 受験番号は右詰めで記入し、余白が生じる場合でも受験番号の前に「0」を記入しないこと。

万	千	百	十	一
(例) 3825番⇒	3	8	2	5

5. 解答はすべて所定の解答欄に記入すること。所定欄以外に何かを記入した解答用紙は採点の対象外となる場合がある。
6. 試験終了の指示が出たら、すぐに解答をやめ、筆記用具を置き解答用紙を裏返しにすること。
7. いかなる場合でも、解答用紙は必ず提出すること。
8. 試験終了後、問題冊子は持ち帰ること。

I 次の文章を読んで、問1～問4に答えよ。

常圧に近い条件での物質の安定性は良く知られている。しかし、地球のマントル深部のような非常に高い圧力条件下では私たちの常識を超えた安定性をもつものがある。

最近、ダイヤモンドの中に高圧で安定な氷が存在することが報告された。この氷は“氷VII”とよばれ、深さ数百kmのマントル（圧力約25GPa、温度約2000K）からダイヤモンドに包有されてマグマの活動により運ばれてきたものである。ダイヤモンドが地球深部で生成したときに結晶粒子中にH₂Oの超臨界流体が包有され、地表に運ばれてくるときに冷却されて氷の結晶になったと考えられている。図は圧力範囲を高圧側に拡大したときのH₂Oの状態図である。ただし、常圧以下の関係および蒸気圧曲線は省略してある。図に示されているように、H₂Oは高圧条件で多種の結晶状態をとる。その中には液体のH₂Oと共に存できない氷もある。私たちが馴染んでいる氷は図中の氷Iである。氷VIIは圧力約2GPa以上、温度約0°C以上で安定である。

CO₂は常圧では液体としては存在できず、-78.5°C以下で分子結晶のドライアイスになることはよく知られている。しかし、CO₂も非常に高い圧力条件下では興味深い特徴をもっている。最近の実験的研究で、20から40GPa程度の超高压ではCO₂は分子結晶ではなく、CO₂の炭素原子がsp³混成軌道^aをもち、4つの酸素原子と結合した3次元網目状構造の結晶をつくることが明らかになっている。私たちが馴染んでいるドライアイスとは異なるCO₂の結晶が地球の深部に存在する可能性がある。常圧から超高压にいたるCO₂の安定性は地球表層からマントル深部までの炭素循環を解明するための基礎的研究の課題となっている。

*炭素のsp³混成軌道とは、炭素原子のひとつの2s軌道と3つの2p軌道が混じりあい、同じエネルギーの4つの軌道をつくったものである。

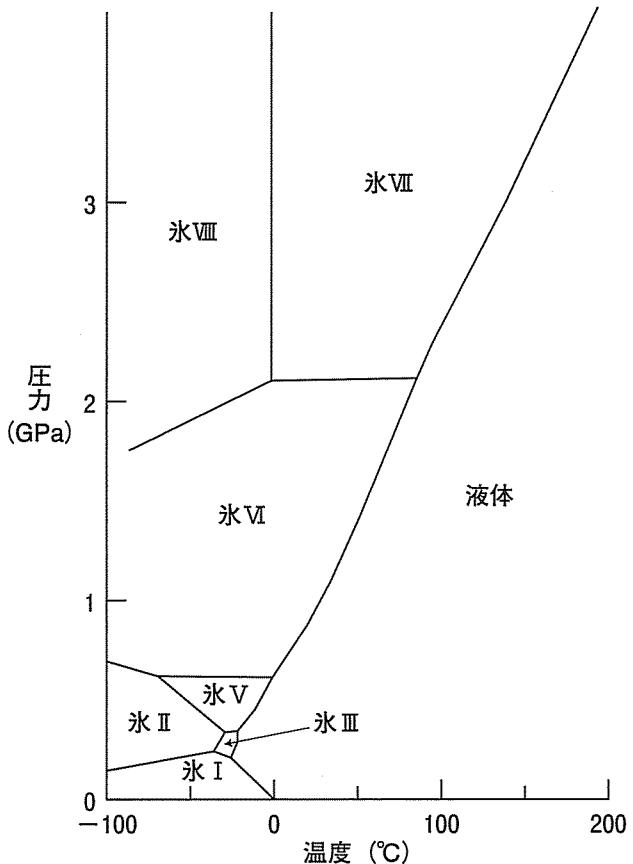


図 圧力範囲を広くとったH₂Oの状態図

問1 氷VIIが液体のH₂Oと平衡状態で共存する場合、水に浮くかそれとも沈むか答えよ。また、そう判断した理由を簡潔に答えよ。

問2 常温においても氷VIIがダイヤモンド中で存在できる理由をどのように考えるか。簡潔に答えよ。

問3 常圧でCO₂の液体が安定に存在できないことは、CO₂の状態図のどのようなことから判断できるか。簡潔に答えよ。

問4 下線部aに示されるようなCO₂の結晶構造を、5つの炭素原子と4つの酸素原子を含んだ簡単な立体的な図で示せ。図では5つの炭素原子のうちのひとつを図の中心におき、炭素原子を小さな●印、酸素原子を大きな○印で、結合を直線で表すこと。ただし、炭素原子と図中に描かれていない酸素原子との結合は省略してよい。

II 次の文章を読んで、問1～問3に答えよ。

カルシウムCaは、水と反応し **ア** となり、これは消石灰ともよばれる。この水溶液は **イ** とよばれ、二酸化炭素を通じると **ウ** の白色沈殿を生じる。これは石灰石などの主成分として天然に大量に存在する。石灰石が豊富に分布する地域では、地下に鍾乳洞が形成され、その内部には鍾乳石や石筍が発達することがある。

石灰石を600℃に熱すると、**エ** となり、これは生石灰ともよばれる。生石灰にコークスを混ぜて強熱すると**オ** が得られる。これを水と反応させることによって得られるアセチレンは、金属の溶接や切断に用いられる。

問1 文中の空欄 **ア** , **ウ** , **エ** , **オ** に関しては化学式、**イ** に関しては最も適当な語句を答えよ。

問2 下線部aに関して、鍾乳洞および鍾乳石や石筍が形成される原因となる反応を化学反応式で答えよ。

問3 下線部bに関して、アセチレンが金属の溶接や切断に用いられるのは、この気体のどのような性質を利用しているか。簡潔に答えよ。

III 生分解性プラスチックなどに関する次の文章を読んで、問1～問4に答えよ。

石油から作られるプラスチック製品による環境汚染が問題となってきた。特に海洋に流出したプラスチックがマイクロプラスチックとなり、海洋生態系に入り魚介類が汚染されていることは深刻である。近年、自然界の微生物等により、ゆっくり分解されるポリ乳酸やポリグリコール酸などの生分解性プラスチックがあらためて注目を集めている。

問1 ポリ乳酸およびポリグリコール酸は代表的な生分解性高分子である。ポリ乳酸は乳酸が、またポリグリコール酸はグリコール酸（ヒドロキシ酢酸）が重合した高分子である。乳酸およびグリコール酸の構造式を書け。また、構造内に不斉炭素があればその炭素原子を○で囲め。

問2 生分解性プラスチックを含め、一般に、高分子化合物は明確な融点をもたないものが多い。その理由について簡潔に答えよ。

問3 ポリ乳酸およびポリグリコール酸におけるモノマーどうしの結合は何結合とよばれるか。

問4 天然に存在する有機高分子化合物は自然界で分解されるという点で、多くの石油系プラスチックとは異なる。動物と植物に共通にみられ、互いによく似た分子構造をもつ高分子化合物2つを物質名で解答欄Aに記入せよ。また、互いによく似た枝分かれのある分子構造をもつ高分子化合物で、植物の根や地下茎に存在するものを解答欄Bに、動物の肝臓や筋肉に存在するものを解答欄Cに、それぞれ物質名で答えよ。

IV 炭素は化学の基本的概念である原子量の基準となる元素であり、また生命体を形成する最も重要な元素の一つである。炭素に関する【説明1】を読んで問1～問4、【説明2】を読んで問5～問10に答えよ。

【説明1】 原子量は相対原子質量ともよばれ、イオン化していない、質量数が12の炭素原子 (^{12}C と表す) の質量を12としたときの相対値で表される。原子は原子核とアからなる。原子核は陽子と中性子から構成され、 ^{12}C の場合は陽子と中性子の数はともに6である。質量数12はこの陽子の数と中性子の数の和である。元素のイは陽子やイオン化していない原子のアの数に等しい。陽子と中性子の質量はほとんど等しく、それらの相対原子質量はともにほぼウに等しい。高校の教科書に掲載されている原子量表では各元素の原子量が4桁にそろえられていることが多いが、これは便宜的な数値で、正式な原子量表では元素によって有効数字が異なり、最新の値では4桁から10桁の幅をもつ。元素の中には整数に近い値の原子量をもつものが多いが、そうでない元素も少なくない。a 2009年以来、一部の元素の原子量は単一の数値ではなく、[m, n]のような範囲で与えられている。この表記は、当該元素の原子量はm以上、n以下であることを意味する。こうした表記で原子量が与えられる元素は比較的軽い元素に多く、例えは水素、リチウム、炭素、窒素、酸素、塩素などがその例である。

問1 文章中のア、イにあてはまる適当な語句、およびウにあてはまる数値を答えよ。

問2 下線部aに関して、整数に近い値をとらない原子量をもつ元素の同位体の数にはどのような共通する特徴があるか。簡潔に答えよ。

問3 下線部bに関して、一部の元素で原子量が単一の数値でなく範囲で表されるようになった背景として、最も妥当と思われるものを次のうちからひとつ選び、番号で答えよ。

1. 測定技術の進歩により、原子量を求めるための基礎数値である原子質量に無視できない変動が見いだされたから。
2. 自然界での多様な物質中で、同位体比が一定でないことがわかり、その違いが無視できなくなったから。
3. 原子量は測定値であり、測定値には必ず不確実さが伴うという科学的認識が強くなったから。
4. 國際的取り決めにより、原子量などの国際的な基準となる数値には誤差を付すべきことが勧告されたから。
5. 主要国で用いられる原子量測定値が異なり、単一の数値とする合意が得られなくなったから。

問4 塩素は ^{35}Cl と ^{37}Cl という2つの安定な同位体から構成される。 ^{35}Cl の同位体の存在割合を百分率で、有効数字2桁で答えよ。ただし、最新の塩素の原子量は[35.446, 35.457]であるが、ここでは4桁の原子量35.45を用いよ。また、それぞれの同位体の相対原子質量は質量数に等しいとする。

【説明2】 天然に存在する炭素原子は、 ^{12}C が約 99 % を占めるが、 ^{12}C よりも エ ^{13}C も約 1 %、そして ^{14}C もごく微量存在する。 ^{12}C と ^{13}C は安定な同位体であるが、 ^{14}C は オ 性同位体であり、約 6 千年の半減期で崩壊して ^{14}N となる。このように、 ^{14}C が崩壊を続けていながらも、ある一定の割合存在し続けているのは、放射線の作用によって大気中の窒素原子から ^{14}C が生成し続けているためである。

窒素原子からの ^{14}C の生成と、 ^{14}C の崩壊の速度が釣り合っている限り、大気中の ^{14}C の濃度は一定に保たれるが、 CO_2 として植物に吸収されたのち、その植物が枯死すると、崩壊は起こり続ける一方で、 ^{14}C の取り込みは停止するため、時間と共に ^{14}C の濃度は低下する。このことを利用して、例えば遺跡から発掘された木片がどのくらい古いものであるのかを推定することができる。

同位体の化学的性質はお互いに同じであるが、生物の酵素反応などでは、特定の同位体を含む化合物が優先的に利用される場合がある。例えば、多くの植物の光合成の反応では、 ^{12}C を含む CO_2 が ^{13}C を含む CO_2 よりも優先的に有機物に変換される。このことを利用して、岩石中の炭素が有機物由来であるかどうかについての情報を得ることもできる。

問5 文中の空欄 エ にあてはまる最も適当な語句を、以下からひとつ選び、番号で答えよ。

- 1. 陽子が 1 個多い
- 2. 中性子が 1 個多い
- 3. 電子が 1 個多い
- 4. 原子番号が 1 つ大きい

問6 文中の空欄 オ にあてはまる最も適当な語句を答えよ。

問7 下線部 c に関して、放射線の作用の結果おこる窒素原子の反応として最も適当な語句を以下からひとつ選び、番号で答えよ。

- 1. 中性子を吸収する
- 2. 陽子を吸収する
- 3. 電子を放出する
- 4. 中性子を吸収して陽子を放出する
- 5. 陽子を吸収して中性子を放出する
- 6. 電子を放出して陽子を吸収する

問8 下線部 d に関して、ある木片の ^{12}C に対する ^{14}C の原子数の比 ($^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$) が、生きている同じ種類の樹木の場合の $\frac{1}{4}$ になっていた場合、この木片がとられた樹木が枯死してから、およそどのくらい時間がたっていると推定できるか。その年数を答えよ。ただし、 ^{14}C の半減期は 6,000 年とせよ。

問9 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ の同位体比の誤差の大きさが現代の試料の同位体比の値の 0.1 % であった場合、その数値による年代測定は、最大でどの程度古い試料にまで適用できると考えられるか。最も適当な年数を、以下からひとつ選び、番号で答えよ。

- 1. 約 600 年
- 2. 約 6,000 年
- 3. 約 60,000 年
- 4. 約 600,000 年
- 5. 約 6,000,000 年
- 6. 約 60,000,000 年

問10 地球上の生命の歴史の研究において、炭素の同位体比は重要な情報源である。そのような研究の中で、生命の起源を探る研究においては、 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ と $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ のどちらの同位体比が用いられると考えられるか。理由を付して簡潔に答えよ。

[以 下 余 白]

