

# 化 学

## 化学問題 1

次の文章[I]と[II]を読み、問1～問6に答えよ。ただし、気体定数は  $R = 8.3 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$  とし、有効数字は2桁とする。

[I] ヘンリーは、一定温度で溶解度の小さい気体が一定量の溶媒に溶けるとき、気体の溶解量は、その気体の分圧に比例することを発見した。これをヘンリーの法則という。表1に各種気体の20℃における水に溶ける物質量を示した。

表1. 20℃, 分圧  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  のとき, 水 1.0 L に溶ける各気体の物質量

	窒 素	酸 素	二酸化炭素
物質量 [mol]	$7.1 \times 10^{-4}$	$1.4 \times 10^{-3}$	$3.9 \times 10^{-2}$

ヘンリーの法則に関する、次の操作1～3を行った。なお、ここで取り扱う気体は理想気体と考え、空気の組成は窒素と酸素以外を含まず、窒素と酸素の体積比は正確に4：1である。水の蒸気圧は無視する。

操作 1. 容量 1.0 L の容器に水 0.50 L を入れ、温度を 293 K (20℃) に保ち、大気圧 ( $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) の空気中に開放状態のままこの容器を置いた。十分な時間をかけて水中への気体の溶解が平衡に達するまで待った。この間、水の蒸発はなかった。

操作 2. 操作 1 で溶解平衡に達した容器を密閉し、温度を 293 K に保ったまま容器内に二酸化炭素を注入した。二酸化炭素の注入は容器内の圧力が  $2.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  になるまで続けた。

操作 3. 再び操作 1 から出発し、溶解平衡が成立した容器を密閉した後、温度を 293 K に保ったまま、 $1.063 \times 10^{-2} \text{ mol}$  の酸素を容器内に注入した。酸素注入後は溶解平衡が成立するまで待った。

問 1. 操作 2 が完了した後の水に溶けている酸素と二酸化炭素の物質量をそれぞれ求めよ。ただし、二酸化炭素の注入時は溶解平衡が成立しているものとする。

問 2. 操作 3 が完了した後の容器内の圧力 [Pa] が大気圧からどれだけ増加したかを求めよ。また、水に溶けている窒素と酸素の物質量をそれぞれ求めよ。

[II] 実在気体が理想気体からどのくらいずれているかは、気体の状態方程式から導かれる式(1)で表される  $Z$  の値が目安になる。

$$Z = \frac{PV}{nRT} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $P$  は圧力、 $V$  は体積、 $n$  は物質量、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度である。 $Z$  の値は、理想気体では圧力や温度に関係なく常に1であるが、実在気体では圧力や温度に応じて変化する。表2～4にメタン、エタン、プロパンの3種の実在気体について、いくつかの温度と圧力の条件下における  $Z$  の値を示した。

表 2.  $T = 400 \text{ K}$ ,  $P = 1.0 \times 10^7 \text{ Pa}$  における各実在気体の  $Z$  の値

	メタン	エタン	プロパン
$Z$	0.97	0.72	0.40

表 3.  $T = 500 \text{ K}$ ,  $P = 1.0 \times 10^7 \text{ Pa}$  における各実在気体の  $Z$  の値

	メタン	エタン	プロパン
$Z$	1.00	0.89	0.74

表 4.  $T = 400 \text{ K}$ ,  $P = 2.4 \times 10^7 \text{ Pa}$  における各実在気体の  $Z$  の値

	メタン	エタン	プロパン
$Z$	1.13	1.00	0.78

表 2 と同じ圧力でより高温の表 3 を比較すると、低温の表 2 の方が  $Z$  の値は <sup>(a)</sup> 1 から大きくずれ、そのずれはプロパンが最も大きく、メタンが最も小さい。また、表 2 と同じ温度でより高圧の表 4 を比較すると、表 4 ではエタンの  $Z$  の値 <sup>(b)</sup> は理想気体の値と同じである。

理想気体では、あらゆる温度と圧力において気体の状態方程式が成り立つのに対し、実在気体では理想気体の状態方程式が成り立たない。実在気体の状態方程式として、式(2)に示すようなファンデルワールスの状態方程式がある。

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \dots\dots\dots (2)$$

式(2)において、 $P$  は実際に測定された実在気体における圧力を、 $V$  は実在気体が占める体積を表す。定数  $a$  と  $b$  はファンデルワールス定数と呼ばれ、各気体固有の値を持つ。表 5 に各種気体のファンデルワールス定数を示した。

表 5. 各種気体のファンデルワールス定数

気 体	分子量	$a$ [Pa·L <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> ]	$b$ [L/mol]
水 素	2	$2.5 \times 10^4$	$2.7 \times 10^{-2}$
アンモニア	17	$42 \times 10^4$	$3.7 \times 10^{-2}$
窒 素	28	$14 \times 10^4$	$3.9 \times 10^{-2}$
二酸化炭素	44	$37 \times 10^4$	$4.3 \times 10^{-2}$

問 3. 下線部(a)について、その理由を 80 字程度で記せ。

問 4. 下線部(b)について、その理由を 65 字程度で記せ。

問 5. 表 5 について、

- (1) 一般に、気体分子の分子量が小さくなると、 $a$  の値が小さくなる傾向がある。しかし、アンモニア分子はこの傾向から外れ、分子量が小さいにも関わらず大きな値を示す。この理由を 65 字程度で記せ。
- (2) 一般に、気体分子の分子量が大きくなると、 $b$  の値が大きくなる傾向がある。この理由を 60 字程度で記せ。

問 6. 500 K の温度で 0.50 mol のアンモニアを容積が 0.50 L の容器に入れた。ファンデルワールスの状態方程式を用いて、容器内の圧力 [Pa] を求めよ。

## 化学問題 2

次の問1と問2に答えよ。

問1 固体の二酸化炭素は  とよばれ、常圧では直接固体から気体に変化する。この現象を  という。二酸化炭素分子の形状は  形であり、分子全体としては無極性である。

- (1) 文中の  ~  に最も適切な語句を入れよ。
- (2) 液体の二酸化炭素を固体にするにはどうすればよいか。2つ書け。ただし、この液体は状態図において三重点付近にあるものとする。
- (3) 気体の二酸化炭素と窒素の常温での水への溶解度には大きな差がある。その理由を説明せよ。
- (4)  $n$  個の炭素からなる直鎖状飽和炭化水素を完全燃焼させると、二酸化炭素が生成する。以下の(i)と(ii)に答えよ。
  - (i) この反応を化学反応式で表せ。
  - (ii) 物質はすべて気体状態であるとして、表に示した結合エネルギーの値から、 $n$  個の炭素からなる直鎖状飽和炭化水素の燃焼エンタルピー (kJ/mol) を求めよ。

表 結合エネルギー

結 合	O—H	C—C	C—H	C=O	O=O
結合エネルギー (kJ/mol)	460	370	410	800	490

問2 次の(1)と(2)に答えよ。ただし、水溶液はすべて希薄溶液として扱えるものとする。

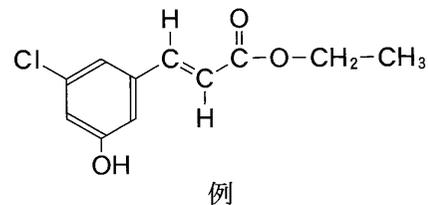
- (1) 質量パーセント濃度が14.6%である塩化ナトリウム水溶液20.0gに水400.0gを加えて得られる水溶液の質量モル濃度(mol/kg)はいくらか。有効数字3桁で答えよ。塩化ナトリウムの式量は58.4とする。
- (2) 硝酸バリウムの30℃における飽和水溶液20.0gに水を加えて100.0gにした水溶液の凝固点を測定すると、(1)で得られた水溶液の凝固点と同じであった。30℃における硝酸バリウムの水への溶解度(g/水100g)はいくらか。有効数字3桁で答えよ。ただし、硝酸バリウムは水溶液中では100%電離し、その式量を260として計算せよ。

### 化学問題 3

次の文章[I]と[II]を読み、問1～問9に答えよ。

必要があれば、原子量は  $H = 1.0$ ,  $C = 12$ ,  
 $N = 14$ ,  $O = 16$ ,  $Br = 80$  を用いよ。

構造式は例を参考として記せ。



[I] 同じ分子式および分子量をもち炭素原子8個からなるベンゼンの2置換化合物 **A**, **B**, **C** がある。これらの化合物の構造式を決定するために、以下の実験1～3を行った。

実験1：化合物 **A**, **B**, **C** それぞれを鉄を触媒として臭素と反応させたところ、いずれの化合物からも、ベンゼン環の水素原子2個が臭素原子に置換された化合物が生成した。得られた臭素置換化合物の分子量は、化合物 **A**, **B**, **C** の分子量の2.295倍であった。化合物 **A**, **B**, **C** から生成した臭素置換化合物は、ベンゼン環に結合した2個の臭素原子の位置によって4つの異性体が存在することがわかった。

実験2：化合物 **A**, **B**, **C** のエーテル溶液に金属ナトリウムを加えると、化合物 **A** と **C** で水素の発生がみられたが、化合物 **B** では水素の発生はみられなかった。

実験3：化合物 **A**, **B**, **C** を二クロム酸カリウムの硫酸酸性溶液に入れて加熱し酸化すると、化合物 **A** だけがアルデヒドになった。

問1. 化合物 **A**, **B**, **C** の分子量、ならびに分子式を求めよ。

問2. 化合物 **A**, **B**, **C** それぞれの構造式を記せ。

問3. 下線部(a)について、化学反応式を記せ。ただし、全ての有機化合物は構造式で記せ。

[II] 水素原子、炭素原子、窒素原子、酸素原子のみからなる化合物 **D** は、その水溶液が塩基性を示し、イオン化する官能基を1つ持つ。この化合物 **D** をある酵素を用いて加水分解し、化合物 **E** と化合物 **F** を得た。

化合物 **E** は、水素原子、炭素原子、酸素原子のみからなる分子量150の化合物であり、その**(b)**元素分析の結果は質量百分率で、水素6.66%、炭素40.01%であった。化合物 **E** は水溶液中で直鎖状構造と環状構造の平衡にあり、これらの直鎖状および環状構造いずれも  $-CH_2OH$  を1つ有していた。また、直鎖状構造は3つの不斉炭素原子をもつことがわかった。フェーリング液に化合物 **E** を加えて加熱すると赤色の沈殿が生じた。

化合物 **F** の分子式は、 $C_3H_7NO_3$  と決定された。化合物 **F** の構造を調べたところ、 $-CH_2OH$  を1つ、不斉炭素原子を1つもつことがわかった。この化合物の弱酸性水溶液にニンヒドリン水溶液を加えて加熱すると、青紫色を呈した。

問4. 化合物 **E** の分子式を求めよ。

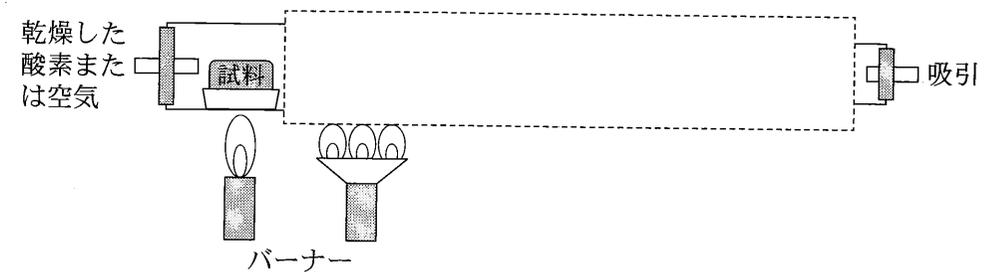
問5. 化合物 **E** の構造式を環状構造で1つ記せ。

問6. 化合物 **F** の構造式を記せ。ただし、鏡像異性体は区別しない。

問7. 化合物 **D** は、化合物 **E** と化合物 **F** とが1つずつ縮合した化合物である。

化合物 **D** は、化合物 **E** と化合物 **F** の、それぞれの官能基とが結びついたものか、結合の名前と共に記せ。

問 8. 下線部(b)について、点線で囲まれた空白部分に必要な装置を描き、使用する試薬も記載せよ。

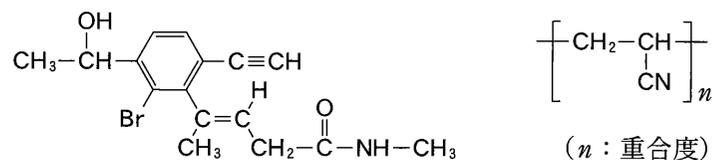


問 9. フェーリング反応について、フェーリング液を構成する 3 種類の試薬を記し、検出される官能基の名称と赤色沈殿の物質名を用いて 60 字程度で説明せよ。

## 化学問題 4

次の文章を読み、問1～問7に答えよ。必要に応じて次の値を使用せよ。原子量は  $H = 1.0$ ,  $C = 12$ ,  $N = 14$ ,  $O = 16$ ,  $Na = 23$ ,  $K = 39$ ,  $Br = 80$  とする。構造式は例を参考にして記せ。

例

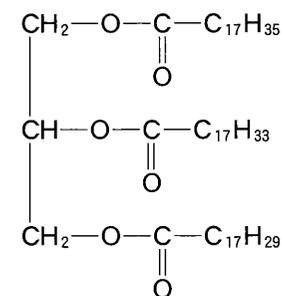


グリセリン  $C_3H_5(OH)_3$  のエステルである化合物 **A** を考える。化合物 **A** の分子式は  $C_{24}H_{28}O_6$  であり、1個の不斉炭素原子をもつとする。1.00 mol の化合物 **A** を完全に加水分解すると1.00 mol のグリセリン、2.00 mol の芳香族化合物 **B**、1.00 mol の脂肪族化合物 **C** が得られた。化合物 **B** と化合物 **C** はいずれも水に溶けにくいが、化合物 **B** と化合物 **C** はいずれも炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると気体を発生しながら溶けた。(a) また、化合物 **C** は不斉炭素原子をもつ。3.4 mg の化合物 **B** を完全燃焼させると二酸化炭素 8.7 mg と水 1.9 mg を生じた。化合物 **B** を酸化すると化合物 **D** が得られた。工業的には、化合物 **D** はキシレンの異性体の1つを酸化して合成することができる。化合物 **D** と1,2-エタンジオールとの縮合重合によって合成される高分子化合物 **E** は、衣料などに利用され、比較的リサイクル技術が進んだ材料でもある。

やし油から得られる1価アルコールを濃硫酸と反応させると硫酸水素ドデシルが生成する。(b) 生じた硫酸水素ドデシルを水酸化ナトリウムで中和すると硫酸ドデシルナトリウム(SDS)ができる。(c) SDSは陰イオン界面活性剤であり、発泡剤として練り歯磨きなどに利用される。

高級脂肪酸とグリセリンのエステルを油脂という。ここで、直鎖の脂肪酸を構成成分とする油脂 **X**(図)を考える。この油脂は単一成分であり、異性体は混在しないとする。(d)

図 油脂 **X**



問 1. 化合物 **A**～**D** の構造式を記せ。

問 2. 下線部(a)について、化合物 **B** と炭酸水素ナトリウムの反応を化学反応式で表せ。ただし、すべての有機化合物は構造式で記すこと。

問 3. 化合物 **B** と同一の分子式をもつ化合物には構造異性体が存在する。次の(i)～(iii)に示す特徴を全てもつ構造異性体として考えられる構造式を1つ記せ。

- (i) 塩化鉄(III)  $FeCl_3$  の薄い水溶液を加えると、青紫～赤紫色に呈色する。
- (ii) 熱硬化性樹脂を合成するための単量体であるエピクロロヒドリンと部分的に共通する構造をもつ。
- (iii) アンモニア性硝酸銀水溶液を加えて温めても銀は析出しない。

問 4. 高分子化合物 **E** について、次の(1)および(2)に答えよ。

- (1) 高分子化合物 **E** の構造式を記せ。
- (2) 高分子化合物 **E** のリサイクルについて考える。高分子化合物 **E** を分析した結果、直鎖状の高分子化合物 **E** は分子鎖の両端にヒドロキシ基をもつことがわかった。197.7 g の高分子化合物 **E** を完全にけん化するのに必要な水酸化ナトリウムの理論量は 81.6 g であるとき、1,2-エタンジオールは何 g 生成するかを求めよ。ただし、答えは有効数字 3 桁で記せ。

問 5. 下線部(b)および下線部(c)をそれぞれ化学反応式で表せ。

問 6. 水だけではシャボン玉はできないが、SDS やセッケンのような界面活性剤水溶液ではシャボン玉ができる理由を簡潔に説明せよ。ただし、説明には「表面張力」と「表面積」の語句を両方使うこと。

問 7. 下線部(d)について、次の(1)および(2)に答えよ。

- (1) 油脂 **X** を完全に加水分解すると 3 種類の脂肪酸が得られた。ここで得られた 3 種類の脂肪酸とグリセリンを混合して完全に縮合させた場合に、生成する油脂の構造式は何種類考えられるか答えよ。ただし、加水分解および縮合に際して構成成分である直鎖の脂肪酸の構造は変化しないものとする。また、幾何異性体や光学異性体を考える必要はない。
- (2) 43.8 g の油脂 **X** に対して完全に臭素を付加するために必要な臭素は何 g か求めよ。ただし、答えは有効数字 2 桁で記せ。