

化 学

解答は解答用紙の所定の欄に記入すること。

濃度を表記する記号としては [] を用いよ (例えば, 化合物 A の濃度は [A] と記す)。

構造式を描くときには水素原子との結合を表す価標は省略し, 他の位置の原子と価標は省略せずに描け。なお, 指示がある場合を除いて, 光学異性体を区別して描く必要はない。

必要であれば, 次の値を用いよ:

$$\sqrt{2} = 1.414, \sqrt{3} = 1.732, \sqrt{5} = 2.236.$$

原子量としては次の値を用いよ:

H, 1.00 ; C, 12.0 ; N, 14.0 ; O, 16.0 ; Na, 23.0 ; S, 32.1 ; Cl, 35.5 ; Ar, 40.0 ; Ca, 40.1 ;

Cu, 63.6.

I 次の設問に答えよ。

1. 次の (A) ~ (F) の物質について, その物質が多いものから順に記号を並べよ。

(A) 標準状態で 40.32 L のアルゴン

(B) ナトリウム原子 3.0×10^{24} 個

(C) 64 g の銅

(D) 142.0 g の塩素

(E) 1 mol のエタノールを完全燃焼させたときに生成する水

(F) 7.8 g のベンゼンを完全燃焼させたときに生成する二酸化炭素

2. 下記の文章を読み, (ア) ~ (オ) を適切な語句で埋め, 問いに答えよ。

デンプンやタンパク質は分子量が 10^4 を超え, 1 分子の直径も 10^{-9} m を超すほどの大きな分子であり, 水に溶かすだけで (ア) 溶液となる。

水酸化鉄 (III) の (ア) 溶液に少量の電解質を加えると, 沈澱を生じる。この現象を (イ) という。これに対し, デンプンやタンパク質の (ア) 溶液は多数の (ウ) が強く結合しているため, 少量の電解質では沈澱が生じないが, 多量の電解質を加えると沈澱する。この現象を (エ) という。

また, タンパク質の (ア) 溶液における電気泳動では, 水溶液の (オ) 依存性がみられる。この理由を簡潔に述べよ。

II 次の文を読み、設問に答えよ。

アセチレンは常温で無色・無臭の気体であり、直線状分子である。(a)炭化カルシウムに水を作用させると発生する。

(b)アセチレンの 25 °C, 1.013×10^5 Pa における燃焼熱は 1300 kJ/mol であり、燃焼時に発生する熱が大きいため、金属の溶接に用いられる。

アセチレンに水を付加させると化合物 A を経て、化合物 B になる。このとき、硫酸水銀を触媒として用いるが、この廃液を海に流出した結果、生じたのが水俣病である。アセチレンにシアン化水素を反応させると、化合物 C ができる。また、アセチレン 2 分子を重合させた化合物に触媒を用いて水素を付加すると、1, 3-ブタジエンが得られる。(c)化合物 C と 1, 3-ブタジエンを混ぜて重合することにより得られる合成ゴム D は耐油性が大きく、耐油ホース、耐油パッキンなどに用いられる。

1. 下線部 (a) について、以下の問いに答えよ。

(i) 1) 対応する化学反応式を記せ。

2) 炭化カルシウム 350 mg を十分な水と反応させたときに、アセチレンが 94.08 mL 生じたとする。使用した炭化カルシウムの純度を求めよ。ただし、反応は理論的に進行したものとする。

(ii) 片方の管にくびれがあるふたまた試験管を用いてアセチレンを生成させ、水上置換法により、試験管に捕集する方法でこの実験を行ってみよう。

1) 炭化カルシウムはふたまた試験管のどちらの管に入れるべきか。以下の選択肢から選び、番号で答えよ。また、そのように考える理由を簡潔に記せ。

- ①くびれがある方 ②くびれない方
③この実験ではどちらに入れてもかまわない

2) 実験装置の概略図を描け。

3) 炭化カルシウムと水はどちらを先に入れた方がよいか。以下の選択肢から選び、番号で答えよ。また、そのように考える理由を簡潔に記せ。

- ①炭化カルシウム ②水
③この実験ではどちらを先に入れてもかまわない

4) 試験管に捕集するとき、最初の 1 本は使用しないで捨てるが、これはなぜか。簡潔に説明せよ。

2. 下線部 (b) について、以下の問いに答えよ。なお、熱化学方程式を書く際には、物質の状態がわかるように、化学式の後に気体ならば (g)、液体ならば (l)、固体ならば (s) を付記せよ。

(i) 対応する熱化学方程式を書け。

(ii) 表 1 に示す燃焼熱の値、表 2 に示す結合エネルギーの値を使って、以下の熱化学方程式、生成熱およびエネルギーを求めよ。なお、固体の炭素は黒鉛とし、その昇華熱は 718 kJ/mol とせよ。

表 1 燃焼熱

物質 (状態)	燃焼熱 (kJ/mol)
H ₂ (g)	286
C (s)	394
CH ₄ (g)	891

表 2 結合エネルギー

結 合	結合エネルギー (kJ/mol)
H—H	432
C—H	413
C—C	366

1) 水素を完全燃焼させる反応の熱化学方程式

2) アセチレンの生成熱

3) アセチレンを完全に原子に分解するときに必要なエネルギー

4) C≡C 結合の結合エネルギー

3. 化合物 A, B, C について, その化合物名と構造式を記せ。

4. 下線部 (c) について, 以下の問いに答えよ。

(i) このような重合法を何というか。

(ii) 合成ゴム D は化合物 C と 1,3-ブタジエンの比率により耐油性に違いがある。耐油性を大きくするには, どちらの比率を大きくすればよいか。以下の選択肢から選び, 番号で答えよ。また, そのように考える理由を簡潔に記せ。

① 化合物 C ② 1,3-ブタジエン

(iii) ある合成ゴム D の元素分析を行ったところ, 143 mg の試料から標準状態で 11.2 mL の窒素ガスが発生した。この合成ゴム D における化合物 C と 1,3-ブタジエンの物質質量比を求めよ。また, この合成ゴム D の分子量が 50000 であるとき, 1 分子の D に含まれる化合物 C の数は平均するといくらか。いずれも, 導出過程を簡潔に記せ。

Ⅲ 次の文を読み、設問に答えよ。

1 価のカルボン酸 A と 1 価のアルコール B を酸触媒下で加熱し、縮合させると化合物 C が生成した。

化合物 C の元素分析を行ったところ、質量百分率で炭素 66.6 %, 水素 11.2 % という結果が得られた。なお、分子量は 200 以下であることがわかっている。

一方、化合物 B を二クロム酸カリウムの希硫酸溶液と反応させると、生成物として化合物 D のみ が得られ、これはフェーリング液を呈色させなかった。また、化合物 B に濃硫酸を加えて 160 °C に熱すると、生成物として化合物 E のみ が得られ、これは臭素水を脱色した。

1. 化合物 C の組成式と分子式を求めよ。

2. 化合物の構造に関する以下の問いに答えよ。

(i) 化合物 B, D, E の化合物名と構造式を記せ。

(ii) 化合物 A には構造異性体が存在する。

1) 構造異性体のうち、カルボン酸はいくつ考えられるか。光学異性体を含まない数で答えよ。

2) 1) の中で不斉炭素原子をもつ化合物はいくつあるか。

3) 2) のうち、一つの化合物の構造式を描け。不斉炭素原子には元素記号の右肩に * を付けよ。

3. 実際には 1 mol の化合物 A と 1 mol の化合物 B から得られる生成物 C は 1 mol にはならない。これは、反応が_(a) 化学平衡に支配されているからである。このことを理解するために、以下のよう な条件で実験を行った。

10.2 g の化合物 A と 6.00 g の化合物 B に 2.68 mL の濃硫酸を加え、ある温度で 1 時間加熱した。反応液を室温まで冷まし、2.00 mol/L 炭酸ナトリウム水溶液 50 mL 中に加えた。これをよく振った後、二層に分かれたので、水層のみを取り出してメスフラスコに移し、純水を加えて 100 mL とした。その 5.00 mL を分取し、純水 45.0 mL を加えた。この溶液を 0.200 mol/L 塩酸で滴定したところ、完全に中和するまでに 15.0 mL を要した。ただし、化合物 C は水層に溶解せず、有機層は化合物 C のみを含むものとする。

なお，濃硫酸の密度を 1.83 g/mL とし，化合物 A, B，濃硫酸の純度は 100% とみなして計算せよ。また，化合物を混合するときの微小な体積変化は無視し，化合物がガラス器具等に付着するなどの実験操作上の損失はないものとせよ。

(i) 下線部 (a) は，どのような状態か，簡潔に記せ。

(ii) 反応後に残存する化合物 A の物質量はいくらか。導出の方針と，計算過程も簡潔に記せ。

(iii) 平衡定数を計算せよ。導出過程も簡潔に記せ。

平成24(2012)年度 医学部 問題訂正

教科・科目	誤	→	正
化学	p.12 II 1.(i) 2) 1行目 アセチレンが94.08 mL	→	p.12 II 1.(i) 2) 1行目 アセチレンが標準状態で94.08 mL