

### Ⅲ 化学

以下の3問(Ⅲ-1, Ⅲ-2, Ⅲ-3)のうち, 任意の二問を選択して解答せよ.

#### Ⅲ-1 (選択)

下記の各分子からなる混合気体があり, これ以外の成分は含まれていないものとする. この混合気体に関して次の問題1と問題2の両方に解答せよ.

二酸化炭素, アルゴン, メタン, ヘリウム

#### 問題 1

次の表は1気圧のもとにおける各分子の沸点を, 酸素と窒素のそれとともに示してある. A・B・Cに相当するものはそれぞれどれか.

分子	沸点 (°C)
<input type="text" value="A"/>	-78.5
メタン	-161.5
酸素	-183.0
<input type="text" value="B"/>	-185.9
窒素	-195.8
<input type="text" value="C"/>	-268.9

#### 問題 2

この混合気体中の各成分の濃度を求めるため, この混合気体について別々に以下のような3つの実験を施した. 各成分の濃度をそれぞれ体積比 (%) で求めなさい. ただし300 Kにおいて各気体は理想気体として取り扱えるものとし, 気体定数Rは8.31J/K molとせよ. また中性の水溶液中において, 溶存した二酸化炭素はすべて炭酸水素イオン ( $\text{HCO}_3^-$ ) の形で存在しているものとする.

#### (実験 1)

この混合気体を $0.1 \text{ m}^3$ のガラス製密閉容器内に300 Kで1気圧 (101.3 kPa) 分取したのち, 20 Kになるまで容器ごと冷却したところ, 一部の気体は容器内壁に凝縮した. そのままの状態では凝縮しなかった気体をすべて容器内から排気して取り除いてから300 Kに戻したところ, 圧力は0.85気圧 (86.1 kPa) となった.

(実験 2)

この混合気体を $0.1 \text{ m}^3$ の密閉容器内に $300 \text{ K}$ で $1$  気圧 ( $101.3 \text{ kPa}$ ) 分取したのち、 $1.0 \text{ N}$ の水酸化ナトリウム水溶液  $100 \text{ cm}^3$ を添加してよく振とうした。そしてこの水溶液をすべてコニカルビーカーに取り出してこれを $1.0 \text{ N}$ の塩酸で中和滴定したところ、滴下量 $75.5 \text{ cm}^3$ で中性となった。

(実験 3)

この混合気体を $0.1 \text{ m}^3$ の密閉容器内に $300 \text{ K}$ で $1$  気圧 ( $101.3 \text{ kPa}$ ) 分取したのち、中に $600 \text{ }^\circ\text{C}$ に保った酸化銅 ( $\text{CuO}$ ) を入れて混合気体と十分反応させたところ、水蒸気が発生した。水蒸気を取り除いてから $1.0 \text{ N}$ の水酸化ナトリウム水溶液  $100 \text{ cm}^3$ を添加してよく振とうした。そしてこの水溶液をすべてコニカルビーカーに取り出してこれを $1.0 \text{ N}$ の塩酸で中和滴定したところ、滴下量 $55.5 \text{ cm}^3$ で中性となった。

III-2 (選択) 次の問題1～問題3の各設問にすべて答えよ。

問題1 次の項目 1)～5) から自由に3つを選び、それぞれの意味を、具体例をあげて100字程度で簡単に説明せよ。

- 1) シス-トランス異性体
- 2) 光学異性体
- 3) S<sub>N</sub>2型反応
- 4) 縮合
- 5) Friedel-Crafts alkylation

問題2 アニリン、安息香酸、エチレングリコール、およびナフタレンの混合物に対して以下の操作を行った。

○ジエチルエーテルとうすい水酸化ナトリウム水溶液を同体積ずつ入れた分液ロートに、上記の混合物を入れてよく振とうし、水層Aとエーテル層Bを得た。

○水層Aを別の分液ロートに移し、硫酸で酸性とした後、水層と同体積のジエチルエーテルを加えてよく振とうし、エーテル層Cと水層Dを得た。

○エーテル層Bに、同体積のうすい塩酸を加えてよく振とうし、エーテル層Eと水層Fを得た。

標記の4化合物は、これらの操作によってどのように分離されるか、説明せよ。

問題3 海底堆積物中には、海洋表層に生息するプランクトン(円石藻類)に由来する炭素数37～39の直鎖アルケノンが含まれている。近年、この直鎖アルケノンの不飽和の度合いが、円石藻類の生息する海水の温度と密接に関係していることが明らかになり、注目を集めている。特に重要なのは、炭素数37の2不飽和アルケノンA(ヘプタトリアコンタ-15, 22-ジエン-2-オン,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{13}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CO}-\text{CH}_3$ )と、同じく炭素数37の3不飽和アルケノンB(ヘプタトリアコンタ-8, 15, 22-トリエン-2-オン)である。これら2種のアルケノンの濃度を[A]および[B]とおくとき、不飽和度( $U^{K'37}$ 値) =  $[A] / ([A] + [B]) = 0.033T + 0.044$  (Tは海水の温度(°C))という関係のあることが明らかにされている。以下の問1～3に答えよ。

問1 Bの構造式を記せ。またBの分子量(小数点以下四捨五入のこと)はいくらか。

問2 アルケノンA, Bを分離・定量するのに最も適切と思われる機器分析法を一つあげよ。

問3 ある過去の時代の海底堆積物に含まれるアルケノンA, Bを分析したところ、 $U^{K'37}$ 値 =  $0.75 \pm 0.02$ であった。この時代の海水温を推定せよ。

III-3 (選択) 指定された解答用紙に解答すること

下の図は結晶相A, B, Cを端成分とした3成分系の状態図である。この系には3成分系の化合物は存在せず、2成分系化合物Dのみが知られている。図には2成分系の共融点が1,2,3,4の記号で示され、3成分系における共融曲線も示されている。複数の細かい曲線は等温線で、液相面の輪郭が示されている。以下の問について答えよ。

問1 A成分30%, B成分10%, C成分60%の化学組成は図のj, k, m, nの記号で示された黒点のいずれの位置か, その記号で答えよ。

問2 図のふたつの等温線  $t_1$  と  $t_2$  とでは, どちらの方が高温か, その記号で答えよ。

問3 結晶相A, B, C, Dのうち, 一番融点の高い結晶相はどれか。その記号で答えよ。

問4 AB 2成分系状態図の概略を描け。

問5 化学組成がk点で示されている3成分系の融液をゆっくり冷却すると, やがて幾種類かの結晶相を析出し, 最終的には液相は消失する。液相が消失した後の結晶相の組み合わせはどのようなものか。A, B, C, Dの記号で示せ。

問6 k点の化学組成を持つ融液の冷却過程において, 結晶相の析出にともなう液相の化学組成変化経路をその状態図上に示せ。

