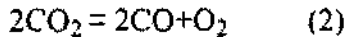
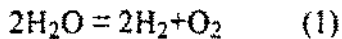


Ⅲ 化学

以下の5問(Ⅲ-1, Ⅲ-2, Ⅲ-3, Ⅲ-4, Ⅲ-5)のうち, Ⅲ-1, Ⅲ-2 は必ず解答し, Ⅲ-3, Ⅲ-4, Ⅲ-5 はいずれか1つを選択して解答せよ.

Ⅲ-1 (必須)

高温において水蒸気および炭酸ガスはそれぞれ次の式に従い解離している.



以下の問に答えよ. ただしガスはすべて理想気体として考えよ.

問題 1

1500 K においては(1)式の平衡定数の対数($\log K_{p1}$)は -11.37 で, (2)式の平衡定数の対数($\log K_{p2}$)は -10.55 である.



で示される反応の1500 Kにおける平衡定数の対数($\log K_{p3}$)を求めよ.

問題 2



なる不均一反応の1500 Kにおける平衡定数の対数($\log K_{p4}$)は -0.50 である. また, $\text{FeO}(\text{固体})$ の一部は解離して $\text{FeO} = \text{Fe} + (1/2)\text{O}_2$ となることも知られている.(4)式の平衡が成立しているときの平衡酸素分圧の対数値を求めよ.

問題 3

(3)式の反応において, 水蒸気と一酸化炭素ガスの比を体積比で $1 : \alpha$ に混合して1500 Kで平衡に到達させた. 全圧を1気圧としたとき, 生成した H_2 の分圧(P_{H_2})を x とした場合における他のガス成分の分圧(P_{CO_2} , $P_{\text{H}_2\text{O}}$, P_{CO})を α と x を用いて表し, x が平衡定数(K_{p3})と α から計算できることを示せ.

Ⅲ-2 (必須)

問題 1

濃度不明の水酸化ナトリウム(NaOH)溶液を使って, フタル酸水素カリウム($\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$) 4.1g をすべて水に溶かした溶液に対して滴定した. その結果, 中和するのに水酸化ナトリウム溶液 40.9ml が必要であった. 次の問1~問2を答えよ.

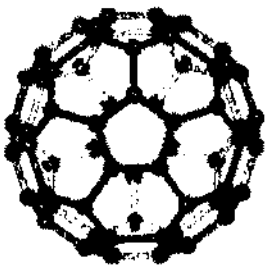
問1 フタル酸水素カリウムの構造式を示せ. また, 何価の酸であるか答えよ.

問2 水酸化ナトリウムの濃度(mol/l)を求めよ. ただし, 原子量を $\text{C}=12$, $\text{H}=1$, $\text{O}=16$, $\text{K}=39$ とする.

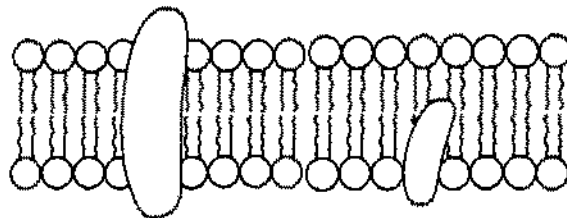
問題 2

次の文章 (1) ~ (4) 中の下線部(a)~(p)には、誤った記述がある。下線部がもし誤っているならば、正しい記述に修正せよ。下線部が正しいならば、それをそのまま記述せよ。

- (1) 現在 pH=5 より (a)塩基性の雨を‘酸性雨’としている。pH=5 の水溶液の H^+ 濃度は (b) 10^{-5} mol/L、 OH^- 濃度は (c) 10^{-8} mol/L である。また、(d)pOH は 8 になる。
- (2) グラファイトをレーザーで気化させてできる物質を (e)核磁気共鳴 (NMR) で分析したところ、炭素数 60 (C_{60}) のピークがほかのピークよりも圧倒的に大きくあらわれることが発見された。この C_{60} の物質は下の図(イ)に示すような (f)30 面体の炭素の (g) sp^2 原子価がすべて満足されるサッカーボールのような構造をもつことがわかった。さらに、 C_{70} や他の炭素数の球状クラスター C_n が発見され、これらの炭素分子は (h)カーボンナノチューブと呼ばれている。
- (3) カルシウムカーバイドに水を加えると (i)メタンが発生する。その反応は次のとおりである。
$$(j) CaC_2 + H_2O \rightarrow C_2H_2 + CaO$$
カルシウムカーバイド 100g から発生するガスの体積は、 $0^\circ C$ 、1atm で (k)30L になる (ただし、原子量 $Ca=40.1$ 、 $C=12$)。
- (4) 生体膜は、下の図(ロ)の流動モザイクモデルで示されるように、(l)糖質二重層の間にタンパク質が点在するという構造をもつと考えられている。二重層は膜の外側に親水性の頭部と、内側に 2 個の疎水性の (m)炭化水素鎖の尾部がある。尾部の長さは様々で、(n)トランス型の 2 重結合をもつ不飽和鎖も存在する。2 重結合があるとそこで曲がり、膜の構造を (o)柔らかくする。生体膜では温度が低いほど (p)不飽和鎖を減らし、流動性を維持する。



図(イ)

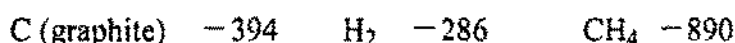


図(ロ)

III-3 (選択)

問題 1

下の定圧燃焼熱 (kJ/mol, $25^\circ C$) の値を使ってメタンの定圧生成熱を求めよ。



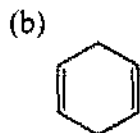
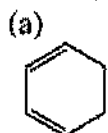
問題 2

1 kg の CO_2 を $25^\circ C$ から $100^\circ C$ に上昇させるに必要な熱量を求めよ。ただし、この温度範囲で CO_2 の定圧比熱 (J/deg.mol) は次の式により表せられる。また CO_2 の分子量は 44 g/mol とする。

$$C_p = 44.14 + 9.04 \times 10^{-3} T$$

III-4 (選択)

次の化合物(a), (b)のそれぞれ 1mol と臭素 1mol を反応させた。

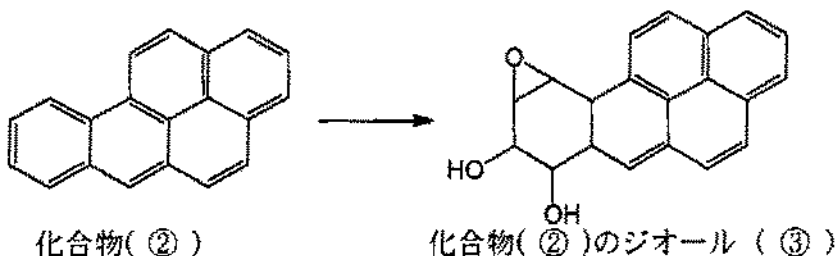


- 問題 1 化合物(a), (b)について、得られる化合物の構造式をそれぞれ示せ。ただし、複数得られる場合にはすべての化合物を示せ。
- 問題 2 化合物(a)には、4種類の違った結合間隔 (0.134, 0.147, 0.151, 0.154nm) をもつ C-C 結合があるが、化合物(b)には2種類 (0.134, 0.151nm) しかない。その理由を 150 字程度で述べよ。

III-5 (選択)

次の文章を読み、以下の問題に答えよ。

多環式芳香族炭化水素のあるものは発がん性物質である。もっとも強力なものはハツカネズミの皮膚にごくわずかの量を塗布するだけで皮膚腫瘍を起こす。発ガン物質ががんを発生するしくみは、現在までにかなり解明されてきた。人体は体内に侵入した炭化水素を除くために、それを (①) して水溶性物質に変換し、排出しやすくしようと働く。このときに生じる代謝性の (①) 生成物が発ガンの真犯人である。下図に示したように、(②) は酵素による (①) により (②) のジオール (③) に変換される。この生成物が細胞の DNA と反応して (④) を起こすので、その結果、細胞の正常な再生機能が失われる。



ベンゼンは人体にきわめて有害であり、重い肝臓障害を起こすが、ベンゼンに1つメチル基がついた (⑤) の毒性はそれよりもかなり低い。このよく似た2つの化合物の毒性に大きな差が生じるのは、ベンゼンの場合は体内から排泄するために芳香族環が (①) される際の反応中間体が有害であるのに対して、(a) (⑤) は側鎖のメチルが酸化されて (⑥) になり容易に排泄され、このときの間生成物はほとんど無害であるからである。

(文章は「多環式芳香族炭化水素とがん」(ハート基礎有機化学、培風館)を一部変更して引用)

- 問題 1 空欄①～⑥に入る語句を答えよ。
- 問題 2 化合物(②)は異性体が1つ存在する。また、似た構造をもつ芳香族の5環式縮合環炭化水素のペリレンがある。これらを構造式で示せ。
- 問題 3 下線部(a)の反応を反応式で示せ。
- 問題 4 研究実験では、ベンゼンのように明らかに人体に悪影響の化合物でも使用しなければならないときがある。そのときにはどのような注意をするべきなのか 100 字程度で述べよ。