化学

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

- 1 (必須)

- 問題 1 炭素(C), メタン(CH₄), プロパン(C₃H₈)の燃焼熱をそれぞれ 393kJ/mol, 890kJ/mol, 2220kJ/molとする.次の問1~問2を答えよ.
- 問 1 燃焼させて $10^4 \mathrm{kJ}$ の熱量を発生する際に生成する二酸化炭素 $(\mathrm{CO_2})$ の標準状態での量 (ℓ) をそれぞれ求めよ .
- 問2 石油と天然ガスを比較した場合,どちらを燃焼に利用した方が,温室効果気体である 二酸化炭素濃度の増加を抑えることができるか,問1の結果から考察せよ.
- 問題2次の問1~問2を答えよ.
- 問1 弱塩基Bの解離平衡を,

$$B + H_2O \implies BH^+ + OH^-$$

とする. 塩基の濃度を C (mol/ℓ)として,

$$[OH^{-}] = \sqrt{C \cdot Kb}$$

であることを示せ .ただし ,Kb は塩基の解離定数である .[] は濃度を表す .また , 計算するときに ,解離度はほとんど 0 とし , H_2O の活動度を 1 としてよい .

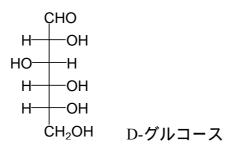
問 2 アンモニア水溶液(NH₃ aq)は 1 mol/ℓで解離度は 0.004 である. NH₃ aq の解離定数 Kb を求めよ.

- 2 (必須)

硫酸水溶液の電気分解を行うと,水素イオンは電子を受け取って水素ガスが発生する.電子 1 個が持つ電荷の大きさを電気素量 e といい 1.6×10^{-19} C (クーロン) である.以下の問題に答えよ.ただし 1 C = 1 A・s である.

- 問題1 水素イオンが電子を受け取って水素ガスが発生する式を書け.
- 問題 2 生成した水素分子の数 n を ,加えた電流 I(A) ,電流を流した時間 t(s) ,電気素量 e(C) を用いて表せ .
- 問題 3 上記 I , t , e および水素分子 1 mol あたりの標準状態での体積 $V(\ell)$, アボガドロ数 $L(mol^{-1})$ を用いて,発生する水素の標準状態での体積 $W(\ell)$ を示せ .
- 問題 4 上記の関係を用いて 1 A の電流を 1 分間流した場合に発生する水素の標準状態での 体積を計算せよ.ただしアボガドロ数を $6.0 \times 10^{23} (\text{mol}^{-1})$ とする.

- 3 (選択) D-グルコース (ブドウ糖, C₆H₁₂O₆) について, 次の問題に答えよ.



- 問題 1 上記のようなキラルな分子の 2 次元的な投影式を何と呼ぶか .また ,この投影式の約束として ,紙面の上 ,つまり読者に向かって投影されているのは ,水平線か垂直線かのいずれかを答えよ .
- 問題 2 直鎖構造のグルコースにはキラル中心(不斉炭素)がいくつあるか,また,立体異性 体がグルコース自身も含めて何種類存在するか,答えよ.
- 問題3 D-グルコースが六員環の分子内アセタールとなって環をつくる場合,どのような異性体が考えられるか,その構造式を示せ.

- 4 (選択)次の文章を読み,以下の問題に答えよ.

セッケンや洗剤の重要な特徴は、(), すなわち表面と他の物質との界面での水の界面張力を減少させる能力である。それらの物質は長い分子から成っており、その片側は()性で反対側は()性である。例えば、油・水混合液では、()基が水中にあり、()基が油の中にあるような状態で分子が並び、両液体が分子レベルで近づくことになり、油が乳状になって水中に分散する。この働きにより、水が洗浄しようとする表面をより濡らすことができるので、洗剤として効果的に使えるのである。

セッケンは動植物の油や脂肪を()と煮沸するとできる.そのような油や脂肪は長鎖の飽和または不飽和脂肪酸の()であることが多く,加水分解すると()と酸の塩を与える.この分子では極性基のある末端が()性で,炭化水素鎖が()性である.

$$CH_2OCOR$$
 CH_2OH $CHOCOR$ $CHOCOR$ CH_2OCOR CH_2OH CH_2OH CH_2OH CH_2OH CH_2OH

最もよく使われるセッケンは,オクタデカン酸ナトリウムであるが,その他に,_(a)<u>ヘキサデカン酸や9-オクタデセン酸,6,9-オクタデカジエン酸</u>のナトリウム塩がある.セッケンのおもな欠点は酸のカルシウム塩やマグネシウム塩が水に溶けないことである.

洗剤は、当初、このような困難を克服するために開発された.洗剤の場合は、カルシウム塩やマグネシウム塩は水に溶ける.また、一般に洗剤は酸性条件や塩水に影響されない.セッケンよりも洗剤ははるかに種類が多く、その中でも最も多いのは、(b)アルキルアリールスルホン酸のタイプの洗剤である.初期の洗剤は流して捨てると川や池に泡ができて生態系に害が生じた。(c)近年、生物学的に、ソフト、な洗剤が開発された.ソフト洗剤は()性のアルキル基が直鎖で、以前に利用されていた側鎖のあるものよりも生物学的に容易に分解できる.(文章は「社会における有機化学」(ゲリッシュ有機化学、東京化学同人)を一部変更して引用)

問題 1 空欄() ~ ()に入る語句を答えよ.

問題 2 化合物()を二トロ化すると爆薬の材料となる.その二トロ化合物の名称と構造式を示せ.

問題3 下線部(a)の9-オクタデセン酸の分子式を2 重結合の位置を表現して,次のように示すことができる.

 $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CO_2H$

- 6,9-オクタデカジエン酸を同様に示せ.また,ヘキサデカン酸の分子式も示せ.
- 問題 4 下線部(b)のアルキルアリールスルホン酸を水酸化ナトリウムで中和すると塩が生成する. その塩の構造式を示せ. ただし, アルキルの部分は R-で示す.
- 問題 5 下線部(c)のように,アルキル基に側鎖がある化合物より,直鎖である化合物の方が 生物分解されやすいのはなぜか.50 字程度で述べよ.

- 5 (選択)以下の文章を読み各問題に答えよ.
- c 個の成分からなる系があって相の数を p とする . 系が平衡状態にあるときは各成分の化学ポテンシャル μ が全ての相において等しくなる . n 番目の成分について次の等式が成り立っ .

$$\mu_n^1 = \mu_n^2 = \mu_n^3 = \dots = \mu_n^p$$

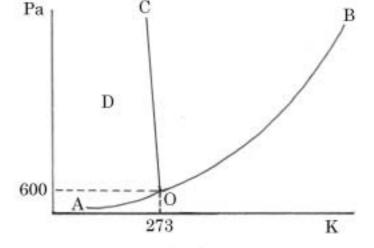
この平衡条件式の数は()個あり、これが成分の数だけあるので、平衡条件式の総数は()個となる.系の中で自由に変えられる変数は系の()、()、および相における各成分のモル分率である.各相のモル分率の合計は 1 になるので、成分のモル分率に関する変数の数は 1 相について c-1 となる.よって変数の総数は()となる.変数の総数から平衡条件式の総数を引いた値を自由度と呼び、Fで示すとつぎのようになり、

これを Gibbs の相律という.

$$F = () - () = ()$$

成分の数が1の場合の例として
H₂O の状態図を右に示す.この
場合 c=1 であるので F=()と
なり、1相のみ存在する場合は

()と()を自由に変えることができる.



問題 1 上記()~()の空欄を埋めよ.

- 問題 2 上の図で D の領域で安定に存在する相は何か.
- 問題3 トの図でOBの線トで安定に存在する相は何か.

問題4 〇点に存在する相は何か.この時の自由度はいくつか.