

和歌山県立医科大学

平成 30 年 度

理 科

問 題 冊 子

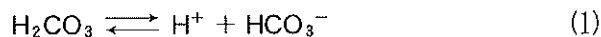
化 学

[注意] 計算を要する解答については、それを求めるのに最小限必要な計算式を解答欄に記入せよ。

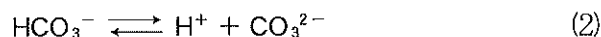
第 1 問 次の文章を読んで、問い(問 1 ～ 6)に答えよ。

気体の溶解度は気体の種類により大きく異なる。20℃で、純水に対する気体 A の溶解度は^① $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 、気体 B の溶解度は $1.1 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ 、気体 C の溶解度は 20 mol/L である。ただし、気体の溶解度は気体の圧力が $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ のとき、溶媒 1.0 L に溶ける気体の物質量 $[\text{mol}]$ により表されるものとする。

気体が水に溶解すると、その水溶液の pH に影響を与えることがある。25℃で、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ の二酸化炭素が純水に接していると、純水は序々に酸性に変化し、pH は 4.0 となった。一方、25℃で、窒素と二酸化炭素からなる混合気体が純水に接していると、純水の pH は 5.0 になった。^③25℃で、純水に対する二酸化炭素の溶解度は $3.3 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ である。炭酸 H_2CO_3 は水溶液中で次のように電離し、それぞれの電離定数を K_1 、 K_2 とする。25℃で、電離定数 K_1 は^④ $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ であり、電離定数 K_2 は非常に小さく、無視できる。



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$



$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

気体が溶解することにより、溶液内に種々の反応を引き起こすことがある。水酸化カルシウム $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は水に少し溶ける。この水溶液は石灰水と呼ばれる。石灰水へ二酸化炭素を通じると、最初に白色沈殿を生じた。^⑤さらに、二酸化炭素を通じ続けると、沈殿は溶解した。さらに、この溶液を加熱すると、再び沈殿が生じた。

問 1 下線部①について、次の(a)と(b)に答えよ。

(a) 気体 A, 気体 B, 気体 C に当てはまる物質を次の物質群 1 から選び、その物質名を答えよ。

物質群 1

硫化水素, 塩化水素, メタン

(b) 問 1 の(a)で、選ばれた物質それぞれについて、選んだ理由をそれらの物質の化学的性質の違いに基づいて答えよ。

問 2 下線部②について、純水に溶けた二酸化炭素がすべて炭酸 H_2CO_3 に変化すると仮定するとき、平衡(1)の電離定数 K_1 を有効数字 2 桁で求めよ。

問 3 下線部②について、下線部④に書かれているように実際の炭酸 H_2CO_3 の電離定数 K_1 は $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ であり、この値は問 2 で求めた値と異なる。これは、水に溶けた二酸化炭素の大部分が CO_2 として存在するためと考えられる。この溶液中に実際に存在する炭酸 H_2CO_3 のモル濃度 (mol/L) を有効数字 2 桁で求めよ。

問 4 下線部③について、この混合気体中の二酸化炭素の分圧 [Pa] を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、ヘンリーの法則は成り立っているものとして答えよ。

問 5 下線部⑤について、この変化を化学反応式を用いて簡潔に説明せよ。

問 6 自然界に目をうつすと、地下に鍾乳洞や鍾乳石ができることがある。鍾乳洞や鍾乳石がそれぞれどのようにできるかを化学反応式を用いて簡潔に説明せよ。

第2問 次の文章を読んで、問い(問1～4)に答えよ。

純物質の状態は温度と圧力で決まる。物質がさまざまな温度と圧力のもとでどのような状態をとるかを示した図を状態図と呼ぶ。水(図1)と二酸化炭素(図2)の状態図を次に示す。

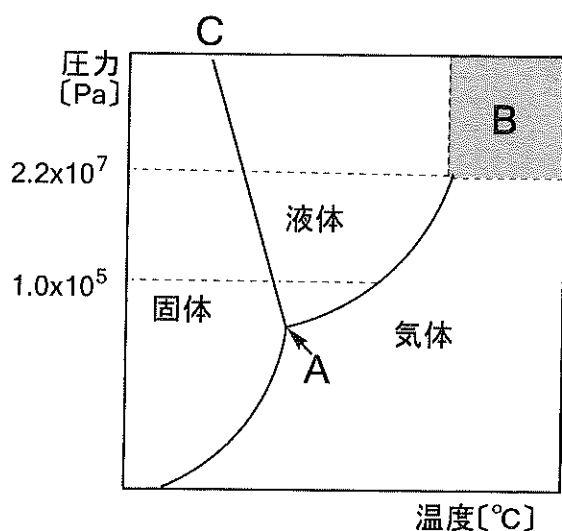


図1 水の状態図

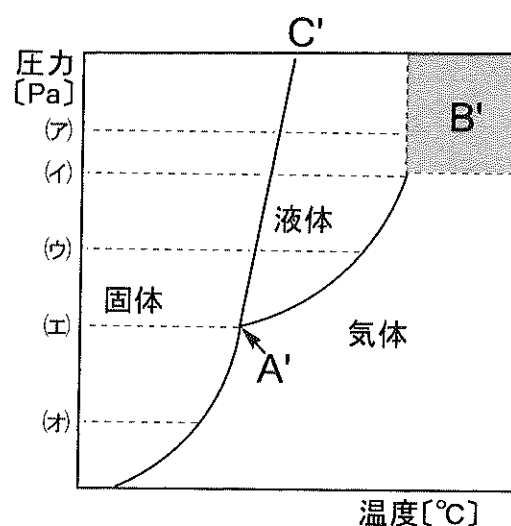


図2 二酸化炭素の状態図

問1 水の状態図(図1)について、次の(a)と(b)に答えよ。

- (a) A点(三重点)では、水はどのような状態か簡潔に説明せよ。
- (b) B部分(超臨界状態)では、水はどのような状態か簡潔に説明せよ。

問2 二酸化炭素の状態図(図2)について、次の(a)と(b)に答えよ。

- (a) 二酸化炭素の状態図において、圧力 1.0×10^5 Pa の位置にあたるものを点線(ア)～(オ)から選び、その記号を答えよ。
- (b) 問2の(a)で圧力 1.0×10^5 Pa の位置を選んだ根拠を観察される現象を示すことによって簡潔に答えよ。

問3 水の状態図(図1)の線ACの傾きと二酸化炭素の状態図(図2)の線A'C'の傾きを比べると、水の場合は圧力の上昇に伴って融点が下がっているのに対し、二酸化炭素の場合は圧力の上昇に伴って融点が上がっている。その理由をルシャトリエの原理を用いて簡潔に答えよ。

問 4 二酸化炭素は水とは異なる引力で結晶を形成する。次の(a)と(b)に答えよ。

(a) 二酸化炭素はどのような引力で結晶を形成しているのか、その引力の名称を答えよ。

(b) 二酸化炭素と同じ引力で結晶を形成する物質を次の物質群 2 から選び、その物質名を答えよ。複数選んでもよい。

物質群 2

塩化ナトリウム, ヨウ素, 二酸化ケイ素, 鉄, 炭酸ナトリウム,
ナフタレン, 水銀, アンモニア

第3問 次の文章を読んで、問い(問1～7)に答えよ。

エステル結合をもつ1 molの化合物Aを完全に加水分解すると2 molの化合物Bと1 molの化合物Cが生成する。[I]、[II]、[III]に、それぞれ化合物B、C、Aの特徴や反応について述べる。

[I] 化合物Bの分子式は C_4H_8O である。化合物Bは以下の特徴①～④をもつ。

- ① ナトリウムと反応し水素を発生する。
- ② 臭素水と反応し臭素水の赤褐色を速やかに無色に変える。
- ③ 環状構造を持たない。
- ④ 不斉炭素原子をもつ化合物である。

[II] 化合物Cの分子式は $C_4H_4O_4$ である。化合物Cには幾何異性体が存在する。化合物Cを加熱すると、分子内脱水反応により環状化合物Hが生成する。

[III] 化合物Aのメタセシス反応では、分子内での反応により化合物I、化合物J、化合物Kなどが生成する可能性が考えられる。^[注1]化合物Aの2ヶ所の二重結合が開裂し、新たに2ヶ所に二重結合が生成することにより、化合物Iと化合物L、化合物Jと化合物M、化合物Kがそれぞれ得られる。化合物Iと化合物Jは環状化合物である。化合物Iの分子量は、化合物Jの分子量より小さい。化合物Kは化合物Aの異性体である。ただし、化合物I、J、K、L、Mに幾何異性体が存在する場合、すべてシス形であるものとする。

[注1] メタセシス反応とは、触媒の存在下で炭素原子間の二重結合の組み換えが起こる反応である。以下に、分子内でのメタセシス反応の例を図3に示す。ここでV, W, X, Yは種々の原子や原子団である。

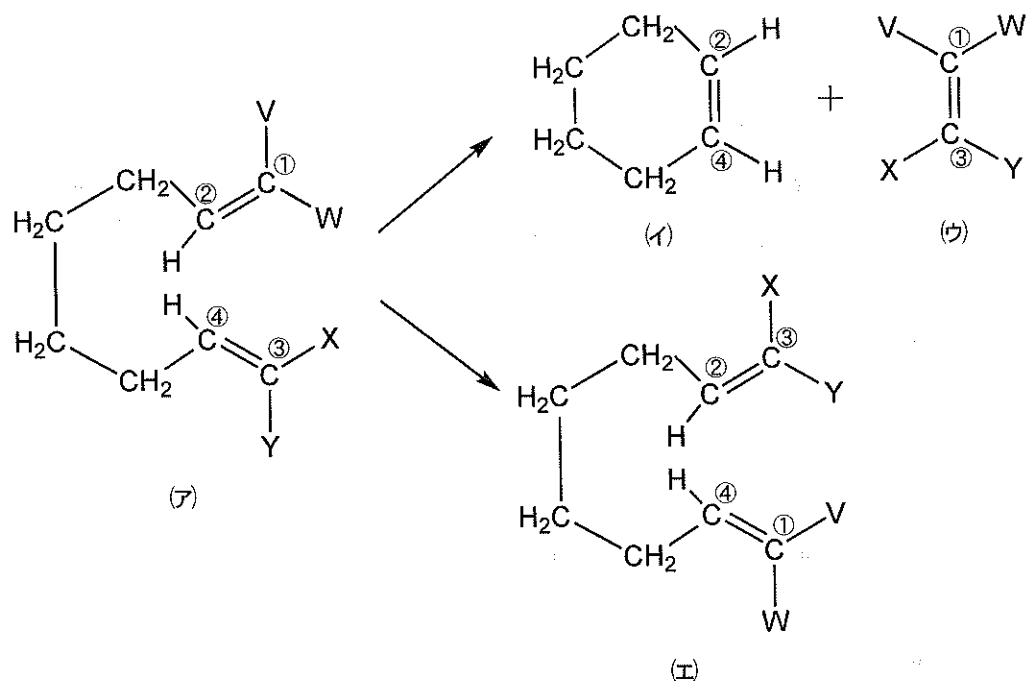


図3 分子内でのメタセシス反応の例(幾何異性体は省略)

原料となる化合物(ア)の2ヶ所の二重結合が開裂し、新たに2ヶ所の二重結合が生成することにより、化合物(イ)と(ウ)や、化合物(エ)がそれぞれ得られる。

[注2] 構造式は、図4にならって書け。

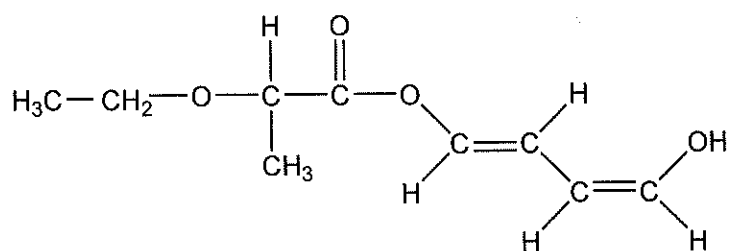


図4 構造式の例

[注3] 構造式や異性体の数を解答するとき、構造異性体が複数存在する場合はそれぞれを区別し、幾何異性体が複数存在する場合もそれぞれを区別するが、不斉炭素原子の存在により生じる異性体については区別しなくてよい。

問 1 化合物 B の構造式を書け。

問 2 化合物 B には多くの異性体が存在する。化合物 B の異性体とそれらの反応について次の(a)~(d)に答えよ。

(a) 化合物 B の特徴①, ②, ③を満たし, ④を満たさない化合物 B の異性体は何種類存在するか答えよ。

(b) 化合物 D は, 問 2 の(a)で考えた異性体の 1 つである。化合物 D は炭素鎖が直鎖状の化合物であり, 幾何異性体を持たない第一級アルコールである。化合物 D の構造式を書け。

(c) 化合物 D に水が付加すると 2 種類の化合物 E と F が生成する可能性がある。化合物 E には不斉炭素原子は存在せず, 化合物 F には不斉炭素原子が存在する。化合物 E と化合物 F の構造式を書け。

(d) 化合物 G は, 化合物 B の異性体であり, 特徴①, ②, ③, ④をすべて満たさない。化合物 G は化合物 E の分子内脱水反応により得られる。化合物 G の構造式を書け。

問 3 化合物 B と問 2 (d)の化合物 G の沸点について, 次の(a)と(b)に答えよ。

(a) 化合物 B と化合物 G では, どちらの方が沸点が高いと考えられるか答えよ。

(b) 問 3 の(a)でその化合物を選んだ根拠を分子間力の観点から簡潔に書け。

問 4 化合物 B はナトリウムと反応し水素を発生する。酢酸はマグネシウムと反応し水素を発生する。化合物 B と金属, 酢酸と金属の反応性について, 次の(a)と(b)に答えよ。

(a) 化合物 B とナトリウム, 化合物 B とマグネシウム, 酢酸とナトリウム, 酢酸とマグネシウムの組み合わせについて, それぞれ同じ条件で反応させた。水素を発生する反応が最も速く進行する組み合わせと, 最も遅く進行する組み合わせをそれぞれ答えよ。

(b) 問 4 の(a)でそれぞれの組み合わせを選んだ根拠を, 金属の性質と有機物の性質の 2 つの観点から, それぞれ簡潔に書け。

問 5 化合物 C と環状化合物 H の構造式を書け。

問 6 化合物 A の構造式を書け。

問 7 化合物 I, 化合物 J, 化合物 K の構造式を書け。