

和歌山県立医科大学

平成 24 年 度

理 科

問 題 冊 子

化 学

注意. 原子量が必要なときは, 次の値を用いよ. $H = 1.0$, $N = 14$, $O = 16$

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。

1. ある気体の密度[g/L]とこの気体と同じ温度, 同じ圧力の水素ガス H_2 の密度[g/L]との比を「水素ガス密度比」⁽¹⁾と呼ぶことにする。

$$\text{「水素ガス密度比」} = \frac{\text{気体の密度 [g/L]}}{\text{同じ温度, 同じ圧力の水素ガスの密度 [g/L]}} \quad \cdots \cdots (1)$$

この「水素ガス密度比」を測定することにより窒素酸化物の平衡について考察した。ただし, 同じ温度, 同じ圧力, 同じ体積中では, どのような気体でも同じ数の粒子を含むものとする。

銅片と 6 mol/L の硝酸をそれぞれふたまた試験管に別々にとる。ふたまた試験管を傾けて, 両者を混合し, 反応させると無色の気体が発生する。この無色の気体は空気中の酸素と反応して赤褐色の気体に変化する。この赤褐色の気体はふたまた試験管をもちいて, 銅に濃硝酸を反応させて直接得ることもできる。⁽²⁾⁽³⁾

このようにして得られた赤褐色の気体は 140 °C 以下では実際は以下の平衡にある。



温度変化に伴って, 化学平衡式(2)の平衡が移動し, 反応気体中の二酸化窒素 NO_2 と四酸化二窒素 N_2O_4 の物質量の割合が変化する。この反応気体の「水素ガス密度比」は温度の上昇に伴って減少し, 26 °C で「水素ガス密度比」は 38.5 になり, 140 °C で 23 になった。140 °C 以上 300 °C まではこの反応気体の「水素ガス密度比」は変化しなかった。⁽⁴⁾

300 °C を越えると, 温度上昇に伴って再びこの反応気体の「水素ガス密度比」は減少し, 色は淡くなった。この反応気体は 300 °C 以上では以下の平衡にあるものとする。



350 °C におけるこの反応気体の「水素ガス密度比」は q になり, 500 °C でまったく無色となった。⁽⁵⁾ 500 °C 以上の温度ではこの反応気体の「水素ガス密度比」は変化しなかった。

以下の問に答えよ。

問 1. 下線部(1)について、純粋な窒素ガス N_2 の「水素ガス密度比」を求めよ。

問 2. 下線部(2)について、この反応の化学反応式を書け。

問 3. 下線部(2)と下線部(3)について、この無色の気体を捕集する装置(A)とこの赤褐色の気体を捕集する装置(B)の概略を図示せよ。また、装置(A)と装置(B)を用いた理由をこの無色の気体とこの赤褐色の気体の性質の違いをもちいて説明せよ。

問 4. 下線部(3)について、この赤褐色の気体を捕集する時、健康上注意すべき点を一つ挙げよ。

問 5. 下線部(4)について、 26°C におけるこの反応気体中の四酸化二窒素 N_2O_4 と二酸化窒素 NO_2 の物質量の割合をそれぞれ百分率で算出せよ。ただし、有効数字 2 桁まで計算せよ。

問 6. 下線部(5)について、 350°C におけるこの反応気体中の一酸化窒素 NO と二酸化窒素 NO_2 の物質量の比 r を q をもちいて表せ。

$$r = \frac{\text{NO の物質量 [mol]}}{\text{NO}_2 \text{ の物質量 [mol]}}$$

問 7. 下線部(5)について、 350°C におけるこの反応気体の全圧力が $P[\text{Pa}]$ であった。 350°C における化学平衡式(3)の圧平衡定数 $K_p = \frac{p_{NO}^2 \cdot p_{O_2}}{p_{NO_2}^2} [\text{Pa}]$ を q と $P[\text{Pa}]$ をもちいて表せ。ただし、 $p_{NO}[\text{Pa}]$, $p_{O_2}[\text{Pa}]$, $p_{NO_2}[\text{Pa}]$ は一酸化窒素 NO , 酸素 O_2 , 二酸化窒素 NO_2 の分圧である。また、全圧力 $P[\text{Pa}]$ は分圧の和であり、分圧はモル分率に比例するものとする。

2. 原子や分子に関する以下の(1)～(5)の文の下線部について、誤りがあれば訂正せよ。また、誤りがない場合には解答欄に「誤り無し」と書け。

(1) 元素を構成する各同位体の原子 1 個の質量とそれぞれの存在比から求めた平均値を、その元素の原子量という。

(2) 原子の質量数は、炭素原子 ^{12}C の質量を 12 としたときの相対的な値である。

(3) 同位体とは、原子番号が同じで質量数が異なる原子のことである。

(4) 炭素の原子量が 12、酸素の原子量が 16 であるとする、二酸化炭素の分子量は 44 g/mol である。

(5) 炭素原子、窒素原子、酸素原子の価電子の数は、それぞれ 4 個、3 個、2 個である。

3. 図1の反応式は昆虫のホルモンを合成する過程の一部である。化合物1を適当な条件で還元すると片方のカルボニル基のみが還元され、化合物2 (分子式 $C_8H_{14}O_2$) が得られる。化合物2を無水酢酸と反応させると、エステル結合を持つ化合物3 (分子式 $C_{10}H_{16}O_3$) が得られる。化合物3を特殊な酸化剤を用いて酸化すると化合物4 (分子式 $C_{10}H_{16}O_4$) が得られる。この酸化反応では、化合物3の6員環(6個の原子からなる環状構造)に酸素原子が1つ導入されて7員環(7個の原子からなる環状構造)になる。化合物4に存在するエステル結合を全て加水分解すると化合物5が得られる。

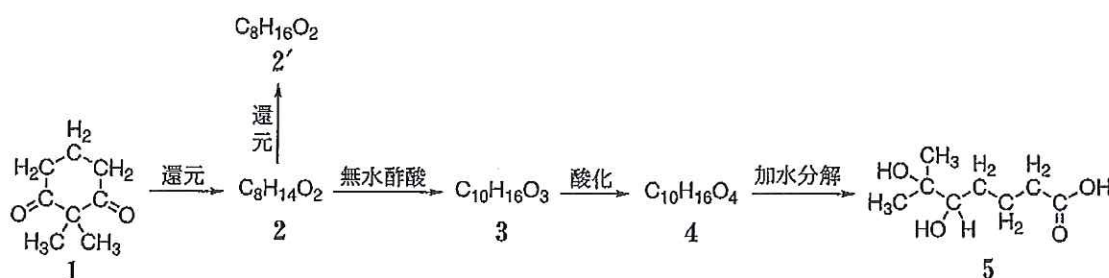


図1

以下の問に答えよ。ただし、分子の構造を解答欄に書く際に、置換基の空間的な配置の違いを表す必要がない場合には、図1の化合物1および5の書き方にならって書け。また、置換基の空間的な配置を表す必要があるときには、図3の化合物5の書き方にならって、紙面より手前に出ている結合を——で、紙面より奥に向かっている結合を……で書け。

- 問1. 化合物2の構造を書け。ただし、置換基の空間的な配置の違いを表す必要はない。
- 問2. 化合物2については、原子のつながり方は同じだが空間的な配置が異なる構造がいくつか考えられる。化合物2について考えられる構造の全てを、置換基の空間的な配置の違いがわかるように書け。
- 問3. 問2.で解答した化合物2をそれぞれさらに還元すると、もう一つのカルボニル基も還元されて化合物2' (分子式 $C_8H_{16}O_2$) が得られる。化合物2'については、原子のつながり方は同じだが、それらの空間的な配置が異なる構造がいくつか考えられる。化合物2'について考えられる構造の全てを、置換基の空間的な配置の違いがわかるように書け。
- 問4. 化合物3の構造を書け。ただし、置換基の空間的な配置の違いを表す必要はない。

問 5. 化合物 3 および化合物 5 の構造から考えられる化合物 4 の構造を書け。ただし、置換基の空間的な配置の違いを表す必要はない。

問 6. 化合物 5 において、化合物 3 から化合物 4 への酸化によって導入された酸素原子はどれか。
 解答欄に化合物 5 の構造を書き、該当する原子を○で囲め。ただし、エステルを加水分解すると、図 2 の反応式に示すように水分子の酸素原子が、生成するカルボン酸の酸素原子になるものとする。



図 2 エステルの加水分解

問 7. 化合物 5 は化合物 2, 3, 4 を経由して得られる。化合物 5 における置換基の空間的な配置が図 3 に示してあるような場合に、化合物 5 を与えるような化合物 2, 3, 4 の構造を置換基の空間的な配置がわかるように書け。

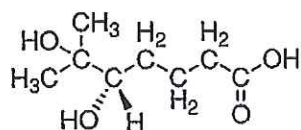


図 3 置換基の空間的な配置を考慮した化合物 5 の構造