

化学問題

(解答はすべて専門化学解答用紙に記入すること)

[1] 融解や沸騰にともなう状態変化に関して得られた実験事実(I)および(II)について、以下の設問に答えよ。

(I) 表1は、水、硫化水素、アルゴン、ベンゼン、デカンについて、その分子量、融点、融解熱、沸点、蒸発熱のデータをまとめたものである。

表1

物質	分子量	融点 (K)	融解熱 (kJ mol ⁻¹)	沸点 (K)	蒸発熱 (kJ mol ⁻¹)
水	18.02	273.15	6.01	373.15	40.7
硫化水素	34.08	187.6	2.38	212.8	18.7
アルゴン	39.95	83.8	1.19	87.3	6.51
ベンゼン	78.12	278.7	9.84	353.3	30.8
デカン	142.28	243.5	28.8	447.4	38.8

問1 水は、他の物質と違う特異な性質を示す。このことを表すのに、もっとも適切なグラフを解答欄に描け。ただし、表1に与えたデータから選んで用いること。

問2 水の特異性が、問1の解答欄に描いたグラフにどう現れているかを答え、その原因が何かを説明せよ。

(II) ある溶媒 A に不揮発性の溶質 B を少量溶かした溶液について、観測される沸点上昇と凝固点(融点)降下は、溶媒の蒸気圧降下によって理解できる。ここで、凝固によって現れる固体は A のみからなるとする。図 1 は、代表的な溶媒である水の状態図を模式的に描いたものである。ここでは、液体の蒸気圧曲線および固体の蒸気圧曲線(昇華圧曲線ともいう)の三重点付近での延長線を点線で示してある。

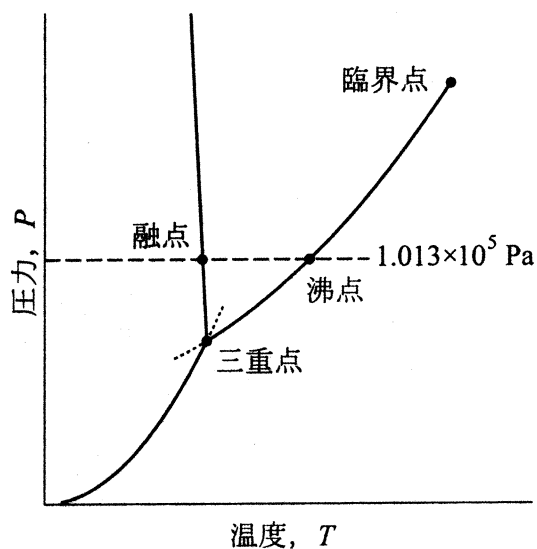


図 1

ところで、液体や固体の蒸気圧の温度変化は、(1)式で近似できる。

$$\log\left(\frac{P}{P_0}\right) = a - \frac{b}{T} \quad (1)$$

ここで、 P は蒸気圧、 $P_0 = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 T は絶対温度、 a と b は定数である。また、溶液が示す蒸気圧 P (溶液)は、同じ温度での純溶媒の蒸気圧 P (純溶媒)に、溶液中に存在する溶媒のモル分率 x_A をかけたもので、(2)式で表せるとする。

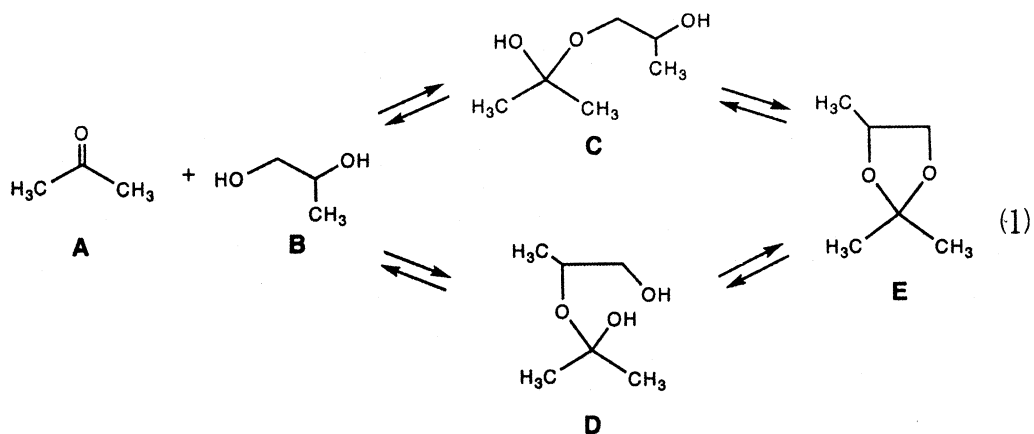
$$P(\text{溶液}) = x_A \times P(\text{純溶媒}) \quad (2)$$

問 3 図 1 の状態図を，縦軸に $\log(P/P_0)$ ，横軸に $1/T$ をとって表したグラフに変換し，それを解答欄に描け。

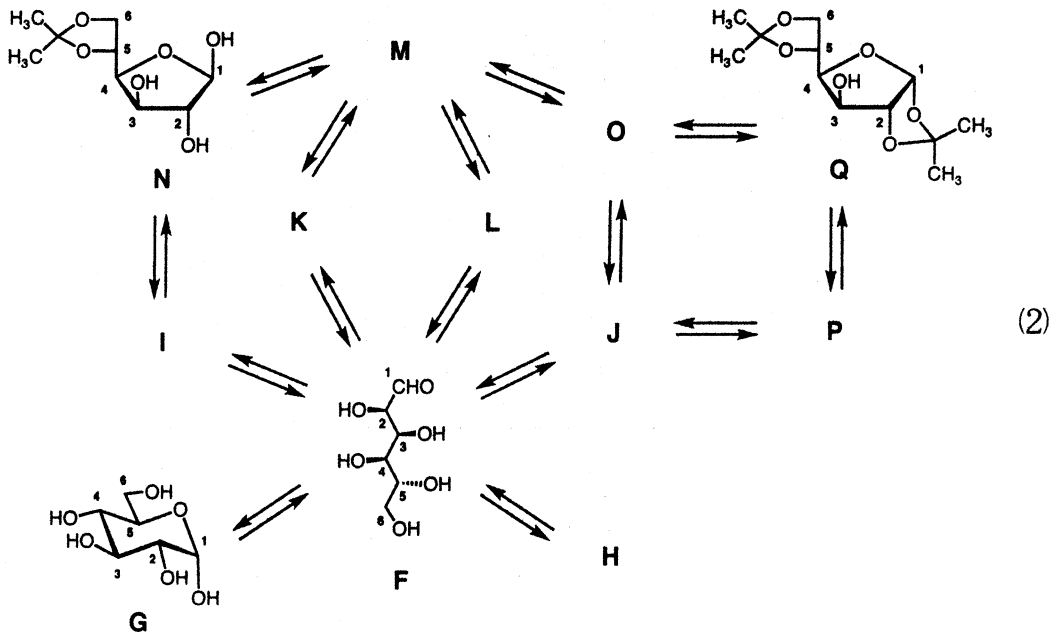
問 4 問 3 で解答欄に描いたグラフを用いて，溶液で起こる沸点上昇と凝固点降下について説明せよ。その際，説明に必要な線や記号，用語をグラフに付け加えること。

[2] 化学反応に関する次の文章(I)および(II)を読んで、以下の設問に答えよ。

(I) アセトン A とジオール化合物 B を酸触媒存在下で反応させると、(1)式に示すように、ヘミケタール構造をもつ化合物 C あるいは D を経て、ケタール構造をもつ化合物 E が水とともに生成する。この 2 つの反応経路は可逆である。



(II) グルコースは、溶液中で平衡状態になったとき、F、G、およびHの構造をおもにとる。グルコースを酸触媒存在下で過剰のアセトンAと反応させると、5員環構造をもつ化合物Qが水とともに生成する。(2)式には、この反応におけるFからQへの主たる経路を示す。なお、アセトンと反応して生成するK~Qのうち、反応したアセトン、KとLではヘミケタール構造に、M、O、およびPではケタール構造に変化している。



問 (1)式の反応を考慮して、(2)式中の化合物H~MおよびOとPを推定し、それらの立体的な構造をF、G、N、およびQにならって図示せよ。なお、(2)式中にあるような炭素の番号は記入しなくてよい。また、KとLの解答は入れかえ可能である。

(下書き用紙)

