

化学 (90分)

〔注意事項〕

1. 監督者の指示があるまで、この問題用紙と解答用紙を開いてはいけません。
2. 問題は、表紙を除いて、6ページからなっています。また、解答用紙は6枚、下書用紙は1枚あります。監督者から解答開始の合図があったら、問題用紙、解答用紙、下書用紙を確認し、落丁・乱丁および印刷の不鮮明な箇所などがあれば、手をあげて監督者に知らせなさい。
3. 解答用紙には、受験番号を記入する欄がそれぞれ2箇所ずつあります。監督者の指示に従って、すべての解答用紙（合計6枚）の受験番号欄（合計12箇所）に受験番号を必ず記入しなさい。
4. この問題用紙の白紙と余白は、適宜下書きに使用してよろしい。
5. 解答は、必ず解答用紙の指定された場所（問題番号や設問の番号・記号などが対応する解答欄の中）に記入しなさい。なお、指定された場所以外や、裏面への解答は採点対象外です。また、解答や受験番号が判読不能の場合にも、採点対象外になります。
6. 解答用紙は持ち帰ってはいけません。
7. この問題用紙と下書用紙は、持ち帰りなさい。

I

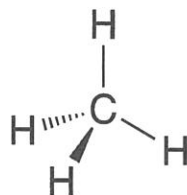
次の **問 1** と **問 2** に答えよ。

問 1 以下の問(1)と(2)に答えよ。

- (1) フルオロ硫酸 HSO_3F は硫酸 H_2SO_4 よりも強いブレンステッド酸である。また、アミド硫酸 $\text{HSO}_3(\text{NH}_2)$ は硫酸よりも弱いブレンステッド酸である。

(a) 硫酸, フルオロ硫酸, アミド硫酸の分子構造を以下の例にならって書け。

例 メタン



- (b) (a)で示した分子構造に基づき, 酸性の強さがフルオロ硫酸 > 硫酸 > アミド硫酸の順番になる理由を書け。
- (2) 硬い酸・塩基および軟らかい酸・塩基の概念を用いて, 次の反応 (a) と (b) の平衡が, 左辺または右辺のいずれに偏るかをそれぞれ予想し, 解答用紙の **左・右**のいずれかを丸 (○) で囲んで示せ。また, そのように考えた理由を書け。



問2 次の文を読み、以下の問(1)と(2)に答えよ。

無機化合物には様々な結晶構造がある。いま、1種類のカチオンと1種類のアニオンから構成される結晶構造の一つを考える。カチオンとアニオンの価数は等しい。その単位格子では、カチオンが図1の白丸(○)に示す位置にあり、面心立方構造と同様の配置となっている。また、カチオン同士は最近接ではなく、カチオンの間にはアニオンを配置させることのできる隙間がある。アニオンの配置の例を図1に灰色の丸(●)で示す。このアニオンは、図1中の点線で示すように、4個のカチオンを頂点にもつ四面体の中心に配置されている。この四面体の頂点にある4個のカチオンが、配置されたアニオンに対して最近接となっている。この四面体と同じ大きさを持ち、4個のカチオンを頂点にもつ四面体は、図1中に示された例を含めて、単位格子中に全部で ア 個ある。いま、考えている結晶構造の単位格子では、ア 個のうち、イ 個の四面体の中心にアニオンが配置されている。この結晶構造を ウ 構造と呼ぶ。ウ 構造がすべて同じ原子でできている場合、その結晶構造は エ 構造である。

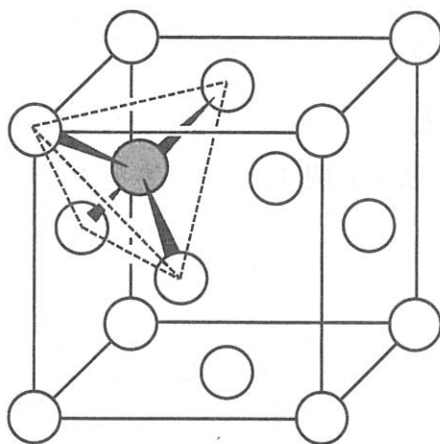


図1

- (1) 文中の下線部ア～エに適切な語句または数値を入れよ。
- (2) エの構造において、原子が互いに接する球であるとする場合、その空間充填率は何%か。有効数字2桁で求めよ。計算過程も書け。

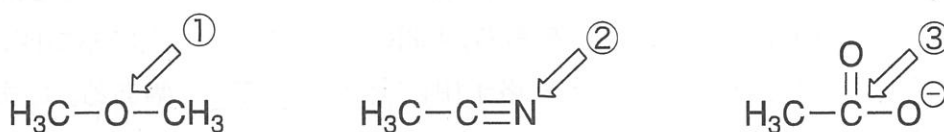
II 次の問1～問4に答えよ。

問1 以下の問(1)～(3)に答えよ。

(1) 化学種①と②のそれぞれについて、もう一つの共鳴構造式を書け。



(2) 矢印で示した原子①～③の混成軌道を、 sp^3 、 sp^2 、または sp で答えよ。



(3) 化学種①と②のそれぞれについて、安定な互変異性体を一つ書け。



問2 アラニンに関する以下の問(1)～(4)に答えよ。

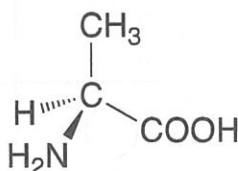
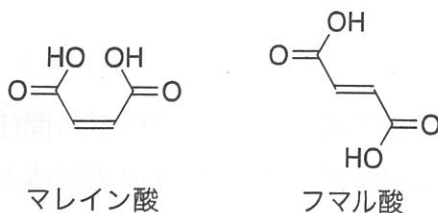


図2. 電荷をもたないL型アラニンの化学構造

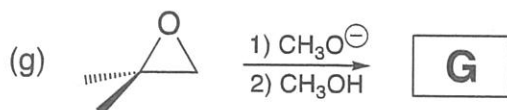
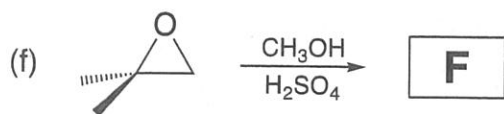
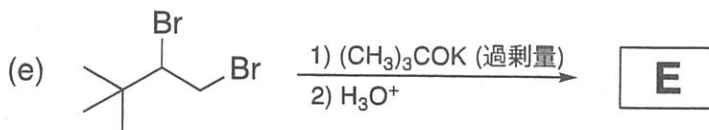
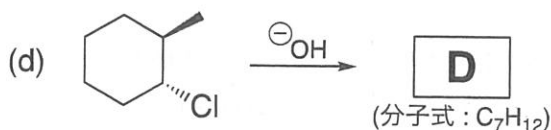
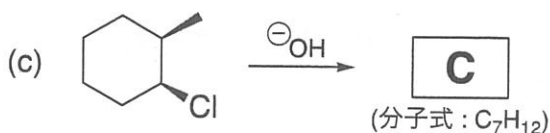
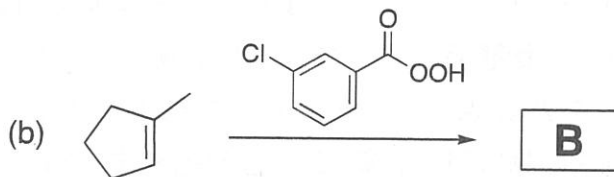
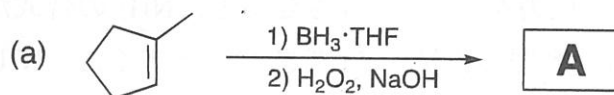
- (1) 図2に示すL型アラニンのキラル中心の立体配置を、*R*または*S*で表記せよ。
- (2) 中性水溶液中において、L型アラニンはイオン化された状態で存在する。その化学構造を図2にならって書け。
- (3) L型アラニンの比旋光度は $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +14.5$ である。D型アラニンとL型アラニンの混合物の比旋光度が $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +7.25$ であったとき、この混合物のエナンチオマー過剰率を答えよ。ただし有効数字は2桁とする。また、この混合物中のD型アラニンとL型アラニンの混合比を、最も簡単な整数の比で答えよ。
- (4) D型アラニンとL型アラニンを分離する手法を一つ答えよ。

問3 マレイン酸とフマル酸に関する以下の問(1)と(2)に答えよ。



- (1) どちらの幾何異性体が *E* 体か，解答欄の選択肢のいずれかを丸 (○) で囲んで示せ。
- (2) どちらの幾何異性体が，より大きな第一酸解離定数 K_{a1} をもつか，解答欄の選択肢のいずれかを丸 (○) で囲んで示せ。また，そのように考えた理由を答えよ。

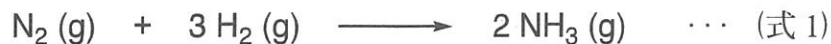
問4 次の反応式(a)～(g)において，**A** ～ **G** にあてはまる主生成物の構造式を書け。ただし，立体異性体を考慮する必要はない。



Ⅲ

次の問 1～問 3 に答えよ。

問1 アンモニアの合成反応(式 1)について以下の問(1)～(3)に答えよ。ただし、いずれの物質も、気体状態においては理想気体としてふるまうものとして計算せよ。

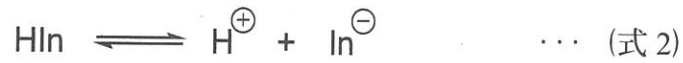


- (1) n mol の N_2 と $3n$ mol の H_2 を混合した気体を、体積可変のピストン容器に入れ、温度 T_0 、体積 V_0 とした(状態 A)。反応前である状態 A の圧力 P_0 を、 n 、 V_0 、 T_0 、および気体定数 R を用いて示せ。ただし、いずれの物質も、状態 A においては気体状態であるものとする。
- (2) 温度 T_0 のままで、圧力を P_1 に上昇させると、 NH_3 の合成が一部進行した(状態 B)。この時、容器の体積が V_1 であったとすると、 NH_3 の物質量および分圧はいくらか、 n 、 P_1 、 V_1 、 T_0 、および気体定数 R を用いて示せ。ただし、いずれの物質も、状態 B においては気体状態であるものとする。
- (3) 状態 B から、圧力を P_1 に保ち、温度を T_1 まで低下させると、 N_2 と H_2 は気体のままで、それらの物質量は状態 B から変化せず、 NH_3 だけがすべて液化した。この時の容器の体積 V_2 を、 n 、 P_1 、 V_1 、 T_0 、 T_1 、および気体定数 R を用いて示せ。ただし、液体の体積は無視できるものとする。

問 2 次の酸塩基平衡に関する文を読み、以下の問(1)～(3)に答えよ。

- (1) $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ の酢酸水溶液 30.0 mL を、 $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ 水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定する。この際、以下の条件(a)～(e)における溶液の pH を有効数字 3 桁で求めよ。ただし、酢酸の酸解離平衡の pK_a を 4.76 とする。
 - (a) 水酸化ナトリウム水溶液を加える前
 - (b) 水酸化ナトリウム水溶液を 5.0 mL 加えた時
 - (c) 水酸化ナトリウム水溶液を 15.0 mL 加えた時
 - (d) 水酸化ナトリウム水溶液を 30.0 mL 加えた時
 - (e) 水酸化ナトリウム水溶液を 31.0 mL 加えた時

- (2) 酸塩基指示薬 HIn は、水溶液中にて次のように解離し(式 2)、酸性側と塩基性側にて異なる色を呈する。



いま、HIn と In[⊖]のうち、一方の化学種の濃度が他方の 10 倍以上となる条件において、高濃度の化学種の色を呈すると仮定する場合、HIn の変色域の pH 範囲を、HIn の酸解離平衡の pK_a' を用いて示せ。

- (3) 次の(ア)～(エ)の酸塩基指示薬が、問(2)で示された変色域の pH 範囲をもつと仮定する場合、問(1)の滴定実験において用いる酸塩基指示薬として、最も適切なものを一つ選び、記号で答えよ。また、その理由も述べよ。ただし、()内の数値は、それぞれの酸塩基指示薬の酸解離平衡の pK_a' である。

(ア) メチルオレンジ (3.5) (イ) ブロモクレゾールパープル (6.1)

(ウ) チモールブルー (9.0) (エ) アリザリンイエローR (11.1)

- 問 3 次の(式 3) で示される 1 次反応について、以下の問(1)～(4)に答えよ。



- (1) 298 K での標準反応エンタルピー $\Delta_r H^\ominus$ [kJ mol⁻¹] を求めよ。また、この反応は、「発熱反応」と「吸熱反応」のどちらであるかを、解答欄の選択肢のいずれかを丸(○)で囲んで示せ。ただし、298 K での標準生成エンタルピーは、 $\Delta_f H^\ominus(\text{X, g}) = 9.20 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\Delta_f H^\ominus(\text{Y, g}) = 33.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ とせよ。
- (2) 298 K での標準反応エントロピー $\Delta_r S^\ominus$ [JK⁻¹ mol⁻¹] を求めよ。ただし、298 K での標準モルエントロピーは、 $S_m^\ominus(\text{X, g}) = 304 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $S_m^\ominus(\text{Y, g}) = 240 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とせよ。
- (3) (1)および(2)で求めた $\Delta_r H^\ominus$ および $\Delta_r S^\ominus$ を用い、反応ギブズエネルギー $\Delta_r G^\ominus = 0$ となる温度 [K] を、有効数字 3 桁で求めよ。ただし $\Delta_r H^\ominus$ および $\Delta_r S^\ominus$ は温度に対して変化しないとせよ。
- (4) 反応速度定数は、400 K で $2.00 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 、500 K で $8.00 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ であった。アレニウスの式を用い、活性化エネルギー E_a [kJ mol⁻¹] を、有効数字 3 桁で求めよ。ただし、気体定数は $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。計算過程も書け。

(以 上)