

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、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。
8. 関数電卓と定規を貸与します。それらは、試験終了後に回収します。

I 次の問 1 ～問 3 に答えよ。

問 1 以下の問(a)～(e)に答えよ。

- (a) 3d 軌道の主量子数と磁気量子数を答えよ。なお、複数ある場合はすべて答えよ。
- (b) 基底状態の電子配置が $[\text{He}]2s^22p^6$ である 2 価の陽イオンをあたえる元素を元素記号で答えよ。
- (c) NH_3 の H-N-H 角 (106.7°) は、正四面体構造をとる CH_4 の H-C-H 角 (109.5°) より小さい。この理由を簡単に説明せよ。
- (d) NH_3 は塩化アンモニウムと水酸化カルシウムの混合物を加熱することで生成する。この化学反応式を答えよ。
- (e) NH_3 , NF_3 , $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ をルイス塩基性が強い順に並べよ。また、その理由を簡潔に答えよ。

問 2 図 1 には、 O_2 の分子軌道のエネルギー準位図を描いている。それぞれのエネルギー準位には対応する分子軌道の対称性を表すラベルが記載されている。以下の問 (a) と (b) に答えよ。

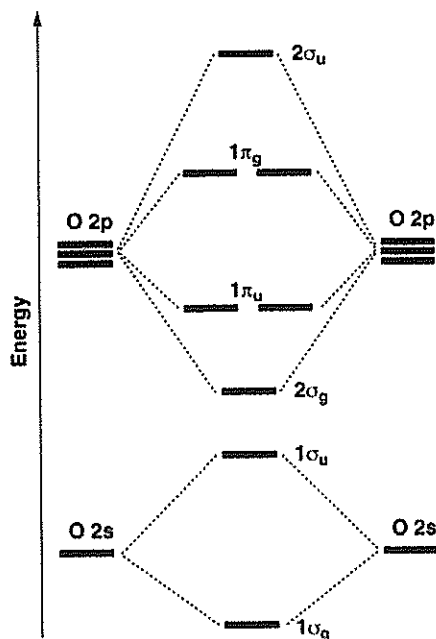
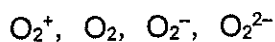


図 1 O_2 の分子軌道エネルギー準位図

- (a) 以下の分子およびイオンの中で磁性をもたないものを選び。複数ある場合はすべて答えよ。また、図 1 のエネルギー準位図を参考にし、基底状態電子配置の観点から、その理由を説明せよ。



- (b) O_2^{2-} と O_2 では、どちらの結合長が長いのか答えよ。その理由を結合次数の観点から説明せよ。

問3 多くの金属の単体が最密充填構造をもち、Au は立方最密充填構造をとることが知られている。以下の問(a)~(d)に答えよ。なお、Au 原子は同じ大きさの剛体球とみなし、すべての球は接しているものとする。また、Au の単位格子の格子定数 409 pm, Au の密度 19.1 g cm^{-3} , アボガドロ定数 $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ とする。

(a) N 個の Au 原子からなる四面体間隙の数を答えよ。

(b) Au 原子の配位数を答えよ。

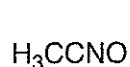
(c) Au の原子半径 r (pm)を有効数字3桁で答えよ。計算式も書くこと。

(d) Au の原子量を有効数字3桁で答えよ。計算式も書くこと。

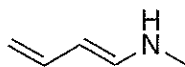
Ⅱ 次の問 1～問 5 に答えよ。

問 1 次に示す化合物 A と B の共鳴構造式をできるだけ多く書け。

なお、化合物 A は鎖状分子であり、環構造は持たない。多重結合が必要な場合は元素記号間を直線で結んで表現せよ。線結合式の場合は一重線と二重線および三重線で表現せよ。孤立電子対や形式電荷がある原子は、オキシニウムイオンの例にならって書くこと。



A

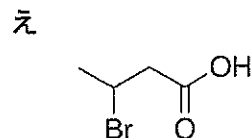
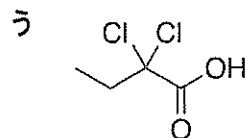
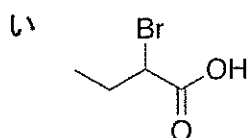
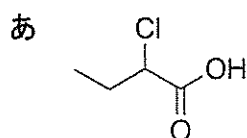


B

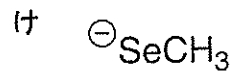
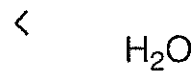
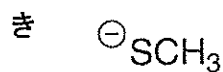
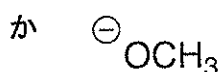


問 2 酸性と求核性について、以下の問(a)と(b)に答えよ。

(a) 次の分子を酸性が高い順に並び替えよ。また、そのように判断する理由を答えよ。



(b) 次の分子およびイオンを求核性が高い順に並び替えよ。また、そのように判断する理由を答えよ。



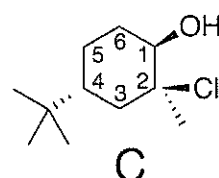
問 3 次に示す化合物 C について、以下の問(a)～(d)に答えよ。なお、問(b)および(c)について、構造式を書く際には位置番号と結合角度に注意して、解答欄の構造式に原子および原子団を記入せよ。C-H 結合の水素は書かなくて良い。

(a) 化合物 C の 1 位, 2 位, 4 位について、絶対立体配置を R または S で答えよ。

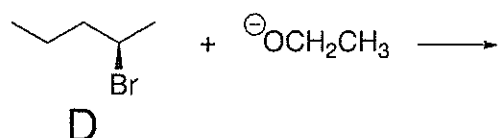
(b) 化合物 C のいす型のコンフォーマーの構造式を書け。

(c) (b)で書いたコンフォーマーの立体配座が反転 (フリッピング) したコンフォーマーの構造式を書け。

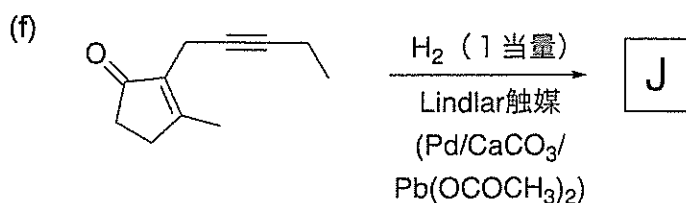
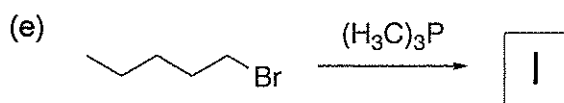
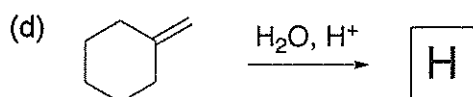
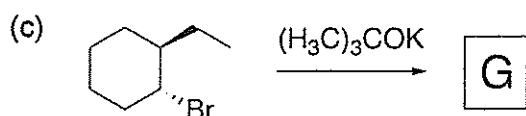
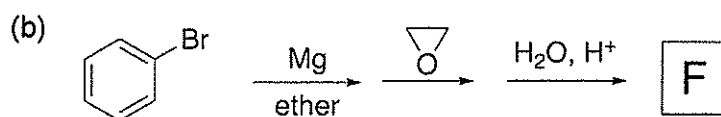
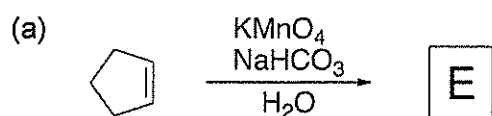
(d) (b)で書いたコンフォーマーと(c)で書いたコンフォーマーでは、どちらがより安定か、(b)もしくは(c)の記号で答えよ。そのように判断する理由も書け。



問4 以下の反応では、置換反応と脱離反応が併発する。化合物 D 由来の置換反応による生成物と化合物 D 由来の脱離反応による生成物の構造式をそれぞれ書け。なお、置換反応および脱離反応のそれぞれについて、複数の生成物が考えられる場合は、すべて書くこと。立体中心（不斉炭素）の立体配置は、くさび形の実線および破線（問3の化合物 C を参照のこと）で書くこと。



問5 次の反応式(a)～(f)において、E ～ J にあてはまる主生成物の構造式を書け。生成物に立体異性体の可能性がある場合、原子および原子団の立体配置がわかるようにくさび形の実線と破線で表現せよ。



Ⅲ 次の文を読んで問1～問6に答えよ。

ある温度 T において、蒸気圧 p_A^* を示す純溶媒 A と、蒸気圧 p_B^* を示す純溶媒 B がある。A と B を容器内で混合し、A のモル分率が x_A ($0 \leq x_A \leq 1$) となる混合溶液を調製した。容器を密閉し、同じ温度 T で気液平衡に達した後、この溶液中の A の蒸気分圧を p_A 、B の蒸気分圧を p_B とする。このとき、全蒸気圧 p は ア の分圧の法則より、 p_A および p_B を用いて次のように表せる。

$$p = \text{(X)} \cdots (1)$$

ただし、 $x_A = 1$ のときは容器に純溶媒 A のみが入っており、 $p = p_A = p_A^*$ とする。同様に、 $x_A = 0$ のときは容器に純溶媒 B のみが入っており、 $p = p_B = p_B^*$ とする。

$0 < x_A < 1$ のとき、混合溶液の表面から A の分子が蒸発する速度は、純溶媒 A のみの場合と あ。そのため、混合溶液中の A の蒸気分圧 p_A は、純溶媒 A の蒸気圧 p_A^* と い。 p_A が混合溶液中の A のモル分率 x_A に比例するとき、 p_A は x_A および p_A^* を用いて次のように表せる。

$$p_A = \text{(Y)} \cdots (2)$$

式(2)が x_A の値によらず常に成り立つとき、このような溶液を イ 溶液とよび、(2)の関係式を ウ の法則とよぶ。

問1 空欄 ア ～ ウ に入る最も適当な用語を答えよ。

問2 空欄 あ と い に入る最も適当な用語を、次の①～④からそれぞれ一つ選べ。

あ ① 比べて減少する ② 等しい ③ 比べて増大する ④ 無関係である

い ① 比べて小さい ② 等しい ③ 比べて大きい ④ 無関係である

問3 空欄 (X) と (Y) に入る最も適当な数式を記せ。

問4 波線部に関して、次の問(a)と(b)に答えよ。

(a) 波線部の条件を満たす混合溶液において、様々な x_A における全蒸気圧 p を測定し、 p_A^* に対する比で表したもの (p/p_A^*) を表1に示す。 x_A を横軸に、 p_A^* に対する p 、 p_A 、 p_B の比 (p/p_A^* 、 p_A/p_A^* 、 p_B/p_A^*) を縦軸にとったグラフを解答欄に示した。表1に示した p/p_A^* の値、式(1)、式(2)を用いて p_A/p_A^* と p_B/p_A^* を計算の上、 $x_A = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ における p/p_A^* 、 p_A/p_A^* 、 p_B/p_A^* の値を解答欄のグラフにプロットし、グラフを作成せよ。ただし、プロットの記号については解答欄にある凡例にしたがい、 p/p_A^* には丸印 (○) を、 p_A/p_A^* にはバツ印 (×) を、 p_B/p_A^* には四角印 (□) を用いよ。グラフの作成には、必要であれば定規を使用してよい。

表 1 混合溶液中の様々な x_A における p/p_A^*

x_A	p/p_A^*
0	2.0
0.2	1.8
0.4	1.6
0.6	1.4
0.8	1.2
1.0	1.0

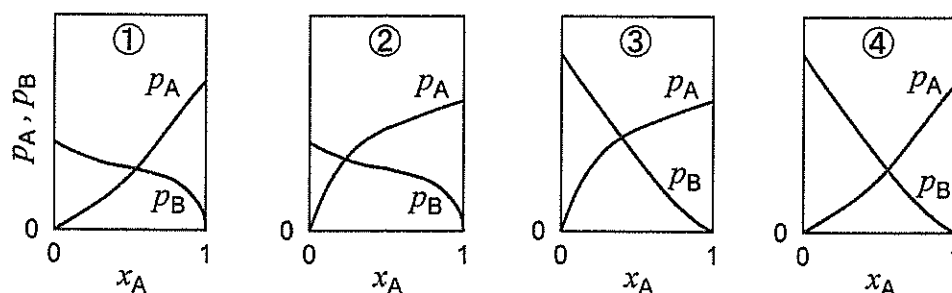
(b) 以下のどのような物質の組合せが波線部の条件を満たすと予想されるか。適当なものを次の①～④からすべて選べ。

- ① ベンゼン／1-プロパノール ② アセトン／クロロホルム
 ③ ベンゼン／トルエン ④ 1,2-ジブロモエタン／1,2-ジブロモプロパン

問 5 問 4 では、波線部の条件を満たす場合について考えた。ところが、このような物質の組合せは稀であり、多くの場合、大部分の x_A では式 (2) が成り立たない。しかし、式 (2) が近似的に成り立つ組成領域がある。それは x_A がどのような領域か、最も適当なものを次の①～④から一つ選べ。また、その理由を「混合溶液中の A を取り巻く環境」という語句を用いて簡潔に記せ。

- ① $x_A \approx 0$ ② $0.25 \leq x_A \leq 0.5$
 ③ $0.5 \leq x_A \leq 0.75$ ④ $x_A \approx 1$

問 6 混合溶液中の A を二硫化炭素、B をアセトンとした場合、各蒸気分圧 p_A と p_B の x_A に対する依存性を表すグラフの概形として最も適当なものを次の①～④から一つ選べ。また、その理由を分子間の相互作用の観点から簡潔に記せ。ただし、二硫化炭素とアセトンの混合エンタルピー変化は正であり、どの組成においても二層に分離しないものとする。



(以 上)