化　学

I　化学熱力学や分子構造に関する以下の問いに答えよ.

（１）　25℃における二酸化炭素の水への溶解に関わる反応として，以下が挙げられる．これに関する以下の問いに答えよ．ただし，CO_2(g)は気体の状態，CO_2 (aq) は水に溶けたCO_2とH_2CO_3の総和，K_0はCO_2(g)とCO_2 (aq) の平衡定数，K_1，K_2は酸解離定数であり，活量係数は 1 とする．P_{CO_2}は気相の二酸化炭素分圧である.

CO_2の溶解：$CO_2(g) \leftrightarrows CO_2\,(aq)$　$\left(K_0 = \frac{[CO_2\,(aq)]}{P_{CO_2}} = 10^{-3.47}\,\mathrm{mol\,L^{-1}\,kPa^{-1}}\right)$

CO_2 (aq) の解離：$CO_2\,(aq) + H_2O \leftrightarrows H^+ + HCO_3^-$　$(K_1 = 10^{-6.35}\,\mathrm{mol\,L^{-1}})$

HCO_3^-の解離：$HCO_3^- \leftrightarrows H^+ + CO_3^{2-}$　$(K_2 = 10^{-10.33}\,\mathrm{mol\,L^{-1}})$

（1-1）溶存する炭酸化学種の全濃度（DIC：溶存無機炭酸）をK_0，K_1，K_2，P_{CO_2}，$[H^+]$を用いて表せ.

（1-2）pH = 4.0 とpH = 8.0 において，DIC に占める割合がもっとも高い化学種と，低い化学種を計算により求めよ．計算の過程も示すこと.

（1-3）容器中で炭酸カルシウム（溶解度積 $K_{SP} = 10^{-8.47}\,\mathrm{mol^2\,L^{-2}}$）と水が溶解平衡にある場合を考える. $[Ca^{2+}]$を pH, P_{CO_2}を用いて表せ. また，炭酸カルシウムの溶解を促進させるP_{CO_2}, pHの変化の方向をそれぞれ示せ.

（1-4）温度が変化した場合の（1-3）の溶解反応における平衡定数の変化は，以下のファントホッフの式で示すことができる. 炭酸カルシウムをより多く沈殿させる温度変化の方向を, 理由と共に 60 字程度で示せ. なお，K は平衡定数，Tは温度，$\Delta_r H^\circ$は標準反応エンタルピー，R は気体定数とし，（1-3）の溶解反応の$\Delta_r H^\circ$は，−9.6 kJ mol^{-1}である.

$$\frac{\mathrm{d}\ln K}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

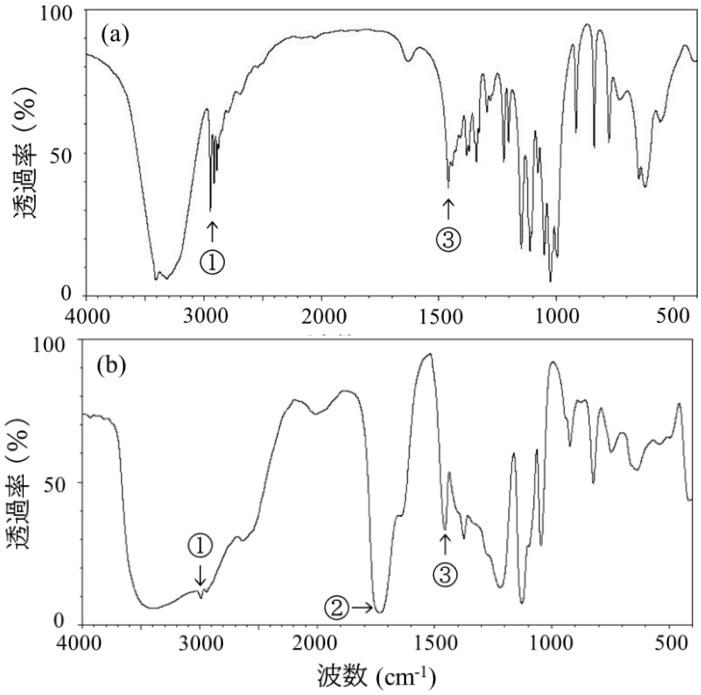
（２） 酸素の供給が十分にある生体細胞では，グルコース（$C_6H_{12}O_6$）は好気的酸化によってCO_2とH_2Oにまで完全に酸化される．一方で酸素が不足しているときには，グルコース１分子が嫌気的解糖により２分子の乳酸（$C_3H_6O_3$）に変わる．これに関する以下の問いに答えよ．

（2-1）グルコースの好気的酸化の反応式を書き，酸化に伴う標準反応エンタルピーを有効数字３桁で求めよ．ただし，グルコース，CO_2，$H_2O(l)$（液体の水）の標準生成エンタルピーはそれぞれ−1274，−394，−286 kJ mol^{-1} である．

（2-2）好気的酸化と嫌気的解糖では，どちらの方が獲得するエネルギーが大きいか，計算過程も含めて答えよ．ただし，乳酸の標準生成エンタルピーは−694 kJ mol^{-1} である．

（2-3）以下の図（a），（b）はグルコースもしくは乳酸の赤外吸収スペクトルである．①，②，③それぞれのピークに対応する振動モードを（ア），（イ），（ウ）から選べ．また，（b）のスペクトルに対応する化合物はどちらか，理由とともに 20 字程度で答えよ．

（ア）C-H 伸縮（イ）C-H 変角（ウ）C=O 伸縮



Ⅱ　無機化学および分析化学に関する以下の問いに答えよ．

環境水中の溶存酸素濃度は水質の重要な指標であり，ウィンクラー法と呼ばれる滴定法で測定できる．以下に具体的な説明を示す．

① 塩化マンガン(II)四水和物 40 g を 0.050 mol L^{-1} 塩酸 100 mL に溶かした水溶液と，ヨウ化カリウム 10 g を 9.0 mol L^{-1} 水酸化ナトリウム溶液に溶かした水溶液を準備する．

② 試料水 100 mL を容積が定められた密閉可能な容器に採取する．

③ 試料水に，①で作成した塩化マンガン水溶液 0.50 mL とヨウ化カリウム水溶液 0.50 mL を加えると白色の沈殿が形成される．

$$Mn^{2+} + \boxed{（ア）} \rightarrow Mn(OH)_2$$

④ この白色の沈殿は試料水中の溶存酸素によって酸化され褐色の沈殿に変化する．

$$Mn(OH)_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow MnO(OH)_2$$

⑤ ヨウ化物イオン存在下で強酸を加えて酸性にすると，沈殿は溶解しヨウ素分子が遊離する．この溶液は黄褐色を呈する．

$$MnO(OH)_2 + 2I^- + \boxed{（イ）} \rightarrow \boxed{（ウ）} + I_2 + \boxed{（エ）}$$

⑥ ⑤で調整した溶液に 0.0010 mol L^{-1} チオ硫酸ナトリウム水溶液を滴下すると，遊離していたヨウ素分子が還元される．

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

⑦ 遊離したヨウ素分子が全て還元されると溶液の黄褐色が消え無色となる．この段階までに加えたチオ硫酸ナトリウム水溶液の量から溶存酸素量を計算する．

（1）　酸素およびマンガンについて原子の電子配置を書け．

（2）　③および⑤における化学反応について，$\boxed{（ア）}$から$\boxed{（エ）}$にあてはまる化学式を書け．なお，$\boxed{（ウ）}$と$\boxed{（エ）}$は順不同とする．

（３） ④の状態まで試料水を処理した後，密閉容器中で長期間放置したところ，褐色の沈殿が黒っぽく変化した．この反応の化学反応式を書け．

（４） ⑦までに加えたチオ硫酸ナトリウム溶液の量が 10.0 mL だった場合の溶存酸素濃度（$mg\,L^{-1}$）を有効数字２桁で求めよ．なお，計算の過程も示すこと．

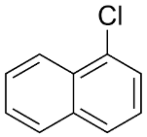
（５） 同様の実験を９回行ったところ，チオ硫酸ナトリウム溶液の滴下量は，それぞれ下記の表のとおりであった．このときの溶存酸素の最も確からしい濃度に対する相対誤差を有効数字２桁の百分率で求めよ．なお，計算の過程も示すこと．

1 回目	2 回目	3 回目	4 回目	5 回目	6 回目	7 回目	8 回目	9 回目
10.0 mL	8.0 mL	12.0 mL	10.0 mL	12.0 mL	10.0 mL	10.0 mL	8.0 mL	10.0 mL

Ⅲ 有機化学に関する以下の問いに答えよ．

（１） 次の化合物に関して，IUPAC（国際純正および応用化学連合）の様式に従い，（A）と（B）は命名し，（C）と（D）は構造式を示せ．

（A） $CH_3CH(OH)CH_3$

（B） 

（C）3-エチル-6-メチル-4-プロピルオクタン

（D）N-(4-ヒドロキシフェニル)アセトアミド

（２） 以下のような求核置換反応

$$X^- + CR_1R_2R_3\text{-}L \rightarrow X\text{-}CR_1R_2R_3 + L^-$$

（X^-は求核試薬，R_1～R_3は水素あるいはアルキル基，Lは脱離基）

について，反応機構の観点から分類した S_N1 反応と S_N2 反応に関する以下の問いに答えよ．

(2-1) この反応の反応速度を律速する因子として，X^-の求核性の影響が考えられるのは S_N1 反応と S_N2 反応のいずれか，理由と共に 100 字程度で答えよ．

(2-2) この反応のしやすさを支配する別の因子として，Lの脱離能も挙げられる．脱離基としてよく利用されるハロゲン化物であるR-Cl, R-Br, R-I（Rはアルキル基）を脱離能が高い順に並べよ．また，そう考えた理由を 50 字程度で答えよ．

(2-3) R_1～R_3が水素あるいはメチル基である場合，メチル基の数が多くなると S_N1 反応と S_N2 反応のしやすさにどのような影響を与えるか, 理由と共に 100 字程度で答えよ．

(2-4) R_1～R_3および L が全て異なった場合, $CR_1R_2R_3$-Lは光学活性となる．この場合, S_N1 反応と S_N2 反応の生成物にはどのような特徴が表れるか, 理由と共に 100 字程度で答えよ．