

V 化学 以下の3問 (V-1, V-2, V-3) において, 任意の2問を選び解答せよ.

問題V-1 (選択) 石灰石 (calcite, CaCO_3) の水への溶解反応について, 次の問に答えよ.

問1 酸性水溶液に石灰石のかけらを入れたところ, 泡が発生して石灰石が溶解した. この時の化学反応式を記せ.

問2 弱アルカリ性の水溶液においては, 溶存炭酸の化学種は HCO_3^- が卓越しているとするとき, 石灰石の溶解の化学反応式はどのようなになるかを記せ.

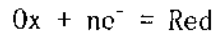
問3 問2の反応の平衡定数 K はどのように表わされるか. ただし, それぞれの物質のモル濃度 (mol/l) を $[\]$ で, ガス x についてはその分圧 P_x で表わすこととする. また, このガスの分圧が上昇すると, 反応はどちら側にずれることになるか.

問4 ここで, 各物質の標準生成自由エネルギー ΔG_f° (kJ/mol) が以下のように与えられている. これを用いて, 問1, 2の反応の 25°C , 1気圧における自由エネルギー変化 ΔG° をそれぞれ計算せよ. 計算の途中経過も示せ.

ΔG_f° (kJ/mol): CaCO_3 (-1129), H^+ (0), Ca^{2+} (-553), H_2O (-237), CO_2 (-394), HCO_3^- (-587)

問5 問1, 2の反応式をもとに, 地球温暖化問題における石灰石の役割を考え, 100字程度で記述せよ.

問題V-2 (選択) 酸化還元反応は一般に次のように表される。



Ox はより酸化された状態で、Red はより還元された状態の物質を表す。この反応の酸化還元電位(標準水素電極電位に対する電位)を Eh とよび、次のように定義される。

$$E_h = E_0 - (RT/nF) \log [\text{Red}]/[\text{Ox}]$$

(R: ガス定数, T: 絶対温度, n: 電子のモル数, F: ファラデー定数)

$$= E_0 - (0.059/n) \log [\text{Red}]/[\text{Ox}] \quad (25^\circ\text{C}, 1 \text{ 気圧}).$$

また水素イオン活動度(ここではモル濃度と等しいとしておく)を [H⁺] で表すとき、

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

と定義されている。ここで、次の問に答えよ。

問1 海水や河川水等の天然水においては、次のような反応式(1), (2)が水の安定範囲を規定している。



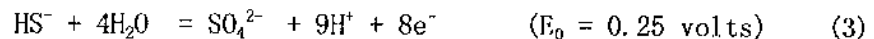
小問1-1 反応式(1), (2)から、これらの反応式での pH と Eh の関係を表す式2つをそれぞれ導け。計算の過程も示せ。

小問1-2 横軸に pH を、縦軸に Eh をとったグラフ上で、上記の2つの関係式はどのような曲線又は直線となるか、概略を図示せよ。

ただし水の安定領域の上限は $P_{\text{O}_2} = 1$ 、下限は $P_{\text{H}_2} = 1$ とする。

問2 天然水中の硫黄の化学形態は pH, Eh 条件によって様々に変化する。そこで、次のような式(3)をもとにして、小問1-2で描いた pH-Eh 図上に、硫黄の溶存化学種2つの安定領域の概略を示せ。

ただし、2つの溶存種の濃度が等しいところで境界線を引くものとする。

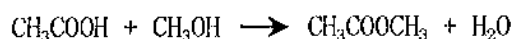


問題V-3 (選択) 以下の問1～問4より3問を選んで解答せよ。

問1 次の化合物の構造式を書きなさい。

- (1) 3,4-dimethyl-3-ethylhexane (2) 2,3,6-trimethylheptane
 (3) 1,2-dimethylphenanthrene

問2 酢酸とメチルアルコールが反応すると以下のように水とエステルができる。

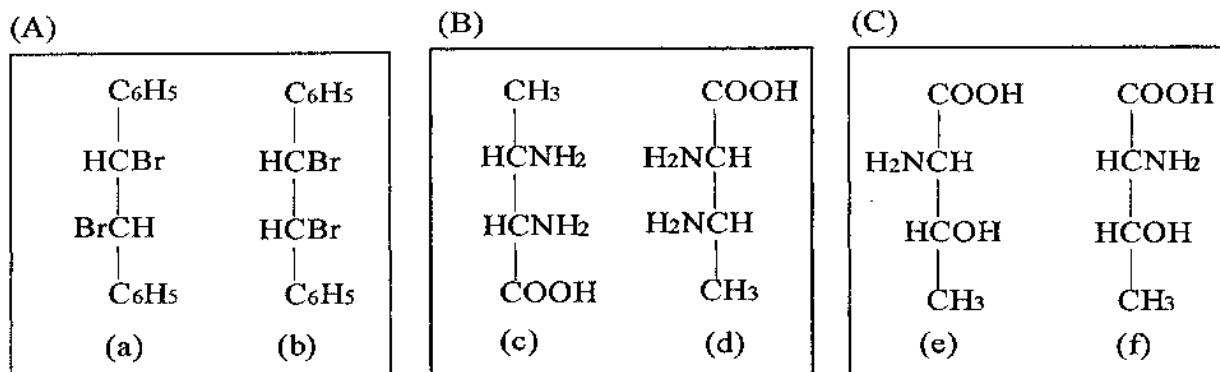


生成した水の酸素は酢酸とメチルアルコールのどちらの酸素が用いられているか答えよ。
 また、それを確かめる方法について50字程度で答えよ。

問3 次の炭化水素に1モルの臭素を付加したときにできる化合物の構造式を書きなさい。



問4 次の(A)～(C)はそれぞれ一对の異性体を示したものである。以下の小問4-1から小問4-4に答えよ。



小問4-1 鏡像異性体の組み合わせは(A)～(C)のうちどれか答えよ。

小問4-2 互いにエピマーであるものは(A)～(C)のうちどれか答えよ。

小問4-3 構造異性体は(A)～(C)のうちどれか答えよ。

小問4-4 (a)～(f)のうち光学活性な化合物はどれかすべて答えよ。