

# 化 学

## 【第6問】

I 水素と第二周期の元素との化合物に関する以下の問いに答えよ。

異なる 2 原子間の化学結合において、各原子が電子を引きつける強さには差があり、この強さの程度を表した値を (ア) という。水素と第二周期で最も (ア) の小さな元素である (イ) との化合物は、イオン性の水素化物を形成し、(A)この化合物中では水素は  $H^-$  として存在する。

水素は、(ア) が類似するホウ素とは、(ウ) 結合性の化合物を形成する。(B)ジボラン ( $B_2H_6$ ) はその代表的な化合物である。一方、(ア) が大きな窒素との化合物である(C)アンモニア ( $NH_3$ ) では、 $N^\delta- H^\delta+$  のように分極が生じているため、分子間の水素結合により、ホウ素や炭素の水素化物と比べて融点や沸点が高くなる。

この傾向は、酸素との化合物である水 ( $H_2O$ ) ではさらに強くなり、水は分子量が小さな化合物の中では、融点や沸点が高い。また、水分子は極性が大きいため、水は溶媒として多量のイオンを溶解できる。このとき、金属イオンは水中で水分子と結合した(D)水和イオンを形成する。

- (1) (ア) から (ウ) に入る適切な語句を答えよ。
- (2) 下線部(A)について、この化合物中で水素が  $H^-$  として存在していることを示すには、どのような実験をすればよいか、70 字以内で説明せよ。
- (3) 下線部(B)のジボランがもつ立体構造を図示すると共に、その化学結合の特徴を 100 字以内で説明せよ。
- (4) 下線部(C)のアンモニアの電子式 (例：水素分子の電子式は  $H:H$ ) を示し、それを用いてアンモニアがどのような立体構造をもつかを答えよ。
- (5) 下線部(D)の水和イオンにおける水分子と金属イオンの結合の強さは、 $Na^+$

と  $\text{Cs}^+$  で比較するとどちらが強いか、理由と共に 50 字以内で答えよ。

- (6) 水和した金属イオン A が、この A よりもずっと多量に存在する配位子 L と、水溶液中で錯体 B を生成する反応を考える。この錯生成反応が平衡に至る過程を知るには、正反応と逆反応の反応速度を考える必要がある。反応開始時からの経過時間を  $t$  とし、ある  $t$  での A, L, B の濃度を  $[A]_t$ ,  $[L]_t$ ,  $[B]_t$  とする。 $[A]_t$  に比べて  $[L]_t$  が十分大きい場合 ( $[A]_t \ll [L]_t$ )、この正反応と逆反応の反応速度は、それぞれ  $[A]_t$  と  $[B]_t$  の一次式で表される。正反応と逆反応の速度定数をそれぞれ  $k_1$  と  $k_2$  とし、 $t = 0$  での A の濃度を  $[A]_0$ 、B の濃度を 0 としたとき、 $[B]_t$  を  $k_1, k_2, [A]_0, t$  で表せ。また、この反応が平衡になったときの  $[B]_t$  を  $[B]_{\text{eq}}$  としたとき、 $[B]_{\text{eq}}$  を  $k_1, k_2, [A]_0$  で表せ。

II 岩石に含まれるナトリウムを原子発光法により定量する。次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

岩石片約 1 g を (ア) により粉碎し、十分に混合・均質化した。このうち 0.125 g を秤量しフッ化水素酸と過塩素酸を用いて分解・溶液化した。溶液を加温し一旦乾固させた後に、(A)残った固体を少量の濃塩酸で再溶解してから再度乾固させた。得られた分解物を 10.5 M ( $\text{mol L}^{-1}$  あるいは  $\text{mol dm}^{-3}$ ) の塩酸 (イ) mL に再溶解させ、(ウ) 内で純水を加えて定容し 250 mL の 2.10 M 塩酸溶液とした (溶液 A)。(B)この溶液 A 中のナトリウムを原子発光装置により計測すると、信号 2.40 mV が得られた。また、ナトリウム標準溶液 (濃度  $40 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) を同一条件で計測すると、信号 5.00 mV が得られた。さらに、(C)2 つのビーカーに (エ) を用いて溶液 A を 20.0 mL ずつ分取し、一つには 20.0 mL の純水を、もう一方には  $100 \mu\text{g mL}^{-1}$  のナトリウム標準溶液を 20.0 mL 加えた。これらの溶液のナトリウムを計測すると、それぞれ信号 1.10 mV および 6.10 mV が得られた。

- (1) (ア) から (エ) に入る最も適切な語句または数値を以下の語群から選べ。

【語群】 メスピペット, ホールピペット, ビュレット, 乳鉢, ジョークラ  
ッシャー, メスシリンダー, メスフラスコ, コニカルビーカー, 秤量瓶,  
5, 10, 50, 100, 250

- (2) 下線部(A)に関して, 濃塩酸で再溶解してから再度乾固させた理由を 50 字程度で説明せよ.
- (3) 下線部(B)に示すように, 検量線法を用いて定量した溶液 A 中のナトリウム濃度 ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) および岩石中のナトリウム濃度 ( $\text{mg g}^{-1}$ ) を有効数字 2 桁で答えよ.
- (4) 下線部(C)に示すように, 標準添加法を用いて定量した溶液 A 中のナトリウム濃度 ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) および岩石中のナトリウム濃度 ( $\text{mg g}^{-1}$ ) を有効数字 2 桁で答えよ.
- (5) 検量線法と標準添加法で定量結果が異なる理由を 100 字程度で説明せよ.
- (6) 本実験操作に際し以下のような注意を払った. 誤りを含むものを全てあげ, またその理由をそれぞれ 50 字程度で説明せよ.
- (i) 実験器具からのナトリウムの汚染を最小限に抑えるため, 実験器具は全て高純度石英製品を用いた.
  - (ii) 分解時には, 熱電対温度計を溶液に入れて試料溶液の温度管理を行い, 試料の過度な加熱を防いだ.
  - (iii) 同一試料の分解・定量操作を複数回繰り返し, 複数の定量結果の平均値と標準偏差を算出することで, 得られた分析結果の系統誤差と偶然誤差の両方を評価した.

# 化学

## 【第7問】

I 有機化合物についての以下の問いに答えよ。

- (1) ベンゼン環は濃硝酸と濃硫酸の混合物を用いてニトロ化される。このとき、下記の反応で生じるニトロニウムイオンが求電子試薬となり反応が起こる。



- (1-1) トルエンとベンゼンを比較した場合、どちらがニトロ化されやすいか、100字程度で理由とともに答えよ。

- (1-2) トルエンがニトロ化される場合の配向性の割合を図1に示す。オルト位、パラ位がニトロ化され、メタ位がニトロ化されない理由を、共鳴構造を描いて150字程度で説明せよ。

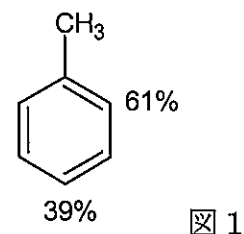


図1

- (1-3) 図2のような置換基をもつ化合物をニトロ化した場合、パラ体の収率が最も高い化合物はどれか。

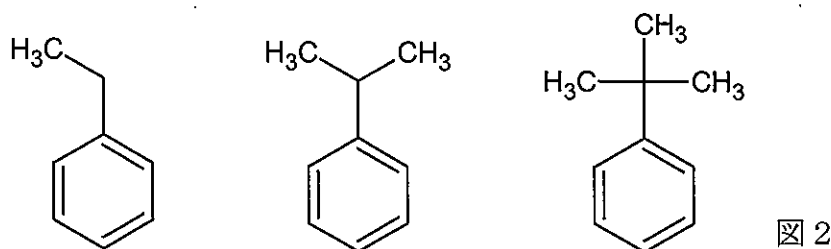


図2

- (2) カルボニル基に隣接した炭素(α位炭素)に結合した水素は、(ア)として抜けやすく、その結果として生じたカルボアニオンが求核試薬となり、多様な化学反応を引き起こす。また、一般的にこのような水素をもつカルボニル化合物には、エノール形と(イ)とよばれる互変異性体

が存在する。

(2-1) (ア) と (イ) に入る適切な語句を答えよ。

(2-2) カルボニル基の  $\alpha$  位炭素に結合した水素の水中での酸解離定数 ( $K_a$ ) は、カルボニル基に結合する官能基によって異なる。このことを考慮すると、アセトンとアセトアルデヒドの  $K_a$  はどちらが大きいのか、理由と共に 100 字以内で答えよ。

(2-3) 2-ブタノン ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$ ) のハロゲン化反応では、酸性条件と塩基性条件では異なる化合物を生成する。このうち、酸性条件下で臭素 ( $\text{Br}_2$ ) との反応で生成する最終生成物の構造と、その反応過程で生成するエノールの構造を示せ。また塩基性条件下で臭素 ( $\text{Br}_2$ ) との反応で生成する化合物を 1 つ答えよ。

II ある元素 A とある元素 B からなる出発物質 AB と  $\text{B}_2$  から  $\text{AB}_3$  が生成する下の気相反応 (a) が、気体の中間生成物 A および B を経て素反応 (b) と (c) のように進行するとき、以下の問いに答えよ。ただし、 $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  は、それぞれ下の素反応での速度定数とし、 $[\text{X}]$  は分子種 X の分圧を表す。必要があれば、気体定数  $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $\ln 20 \approx 3$  を用いよ。また、解答に際しては、途中経過も含めて記述すること。



(1) 中間生成物 A および B が定常状態にあるとして、 $\text{AB}_3$  の生成速度を  $[\text{AB}]$ ,  $[\text{B}_2]$ , および  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  を用いて表せ。

- (2)  $AB_3$  の生成速度が,  $[AB]$  および  $[B_2]$  に対してそれぞれ一次反応となるためには,  $k_2, k_3, [B_2]$  の間にどのような条件が必要か記せ.
- (3) 実験により, 反応 (a) の速度定数が, 温度 400 K で  $3.2 \times 10^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , 600 K で  $6.4 \times 10^3 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$  と求められた. 反応 (a) の活性化エネルギー  $E$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) を有効数字 1 桁で求めよ.
- (4) 速度定数が  $k_1, k_2, k_3$  である素反応の活性化エネルギーを, それぞれ  $E_1, E_2, E_3$  とする. (2) のとき,  $E_1, E_2, E_3$  と  $E$  が, 近似的にどのような関係式で表されるか答えよ.
- (5)  $E_1$  が  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$  であり, A の生成が  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$  の吸熱反応であった. (3) で求めた  $E$ , および (4) の関係を使って,  $E_3$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) を有効数字 1 桁で求めよ.