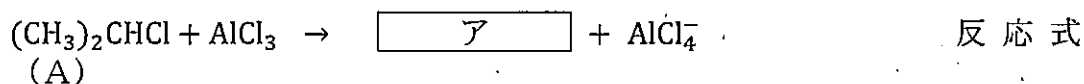


化 学

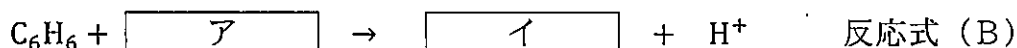
【第6問】

I 有機化合物についての以下の問いに答えよ。

- (1) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$ を塩化アルミニウム(AlCl_3)とともにベンゼンと反応させる場合を考える。 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$ は塩化アルミニウム触媒により求電子剤であるアルキルカチオンとなる。



生成した求電子剤はベンゼンと反応し以下の反応が進む。



上の $\boxed{\text{ア}}$ 、 $\boxed{\text{イ}}$ にあてはまる化学式を書け。

- (2) 問い(1)の一連の反応は発見者にちなんだ名称がある。反応名を書け。
- (3) 問い(1)の一連の反応で $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$ を $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ に代えると、主な生成物はどうなるか。理由とともに80字程度で答えよ。ただし化学式は字数に数えない。
- (4) 反応式(B)のベンゼンに下記の置換基がついたとき、反応式(B)の反応速度は増加するか、それとも減少するか。理由とともにそれぞれ50字程度で答えよ。
- (4-1) NO_2 基
- (4-2) CH_3 基
- (5) 2, 3-ジブロモブタンの取りうる立体構造を図に描け。立体配置を示すために、C2位とC3位の炭素原子を解答用紙の紙面上に置き、紙面の上にくる結合はくさび矢印(\blacktriangledown)で、紙面の下にくる結合はくさび点線(\blacktriangledown)で描け。この際、図中でどれが不斉炭素であるかを明記せよ。また取りうる立体構造のうち鏡像異性体の関係にあるものはどれか説明せよ。

II ヘリウムの性質に関する以下の問いに答えよ。

- (1) ヘリウムを理想気体と考えたとき、温度 $T = 5.2 \text{ K}$ 、圧力 $P = 1$ 気圧 (atm) における 1 モル (mol) のヘリウムが占める体積 V (cm^3) を、有効数字 2 桁で求めよ。ただし気体定数 R は $82.1 \text{ cm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。
- (2) ヘリウムをファン・デル・ワールス気体と考えたとき、 $T = 5.2 \text{ K}$ において問い (1) と同じ体積を占める 1 モルのヘリウムの圧力を、有効数字 2 桁で求めよ。ただしファン・デル・ワールス状態方程式は次のように表される：

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

ここで n は気体のモル数、 a は分子間力に関わる補正項、 b は排除体積に関わる補正項であり、ヘリウムの場合、 $a = 3.4 \times 10^4 \text{ cm}^6 \text{ atm mol}^{-2}$ 、 $b = 23.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ である。

- (3) 問い (2) で求めた圧力が、問い (1) の圧力と異なる理由を、「分子間力に関わる補正項」と「排除体積に関わる補正項」の両方の効果にふれながら 100 字程度で説明せよ。
- (4) 以下の文章を読み、 にあてはまる言葉を入れよ。また下線部の条件にある物質の状態を何とよぶか答えよ。

『問い (2) のヘリウムを、温度一定のまま加圧すると、2.3 気圧で臨界点に達する。臨界点から温度を 1 K 下げてから減圧していくと、ある圧力で する。一方、臨界点よりも高温・高圧の条件から温度一定のまま減圧しても しない。』

- (5) ヘリウムの臨界圧力、臨界温度、臨界体積をそれぞれ P_c 、 T_c 、 V_c とするとき、問い (2) で示したファン・デル・ワールス状態方程式の a 、 b を P_c 、 T_c 、 V_c の中から必要なものを用いて表せ。ただし計算過程も示すこと。

化 学

【第7問】

I 元素に関する以下の問いに答えよ。

表 1

元素	基底状態の 電子配置	第一イオン化 エネルギー (kJ mol ⁻¹)	第二イオン化 エネルギー (kJ mol ⁻¹)
Si	[Ne] (3s) ² (3p) ²	786.4	1576.6
(a)	(c)	418.7	3050.9
Ca	[Ar] (4s) ²	589.6	1145.3
Mn	(d)	717.4	1509.0
(b)	[Ar] (3d) ¹⁰ (4s) ² (4p) ³	946.9	1797.5

(出典：シュライバー無機化学・第二版，1996)

- (1) 表 1 では，5 種類の元素が原子番号が小さい順に並べられている。空欄 (a)，(b) に入る元素記号を記せ。
- (2) 空欄 (c)，(d) に入る電子配置を記せ。
- (3) 表 1 の中で，下記の (3-1)，(3-2) に当てはまる元素をそれぞれ選び，その元素名を記せ。また各下線部の理由を電子配置に基づいて，それぞれ 50 字程度で説明せよ。
- (3-1) この元素は，地球表層環境中では主に +3 または +5 の酸化数を取る酸化物として存在する。酸化数が +3 のときは，3 つの酸素と配位し，アンモニアと類似した三角錐状の分子構造をもつ。
- (3-2) この元素は常温常圧で様々な酸化数を取り，最高で +7 に達する。

- (4) 水溶液中での水和イオンの静電パラメータ $[= Z^2/r, Z$ はイオンの価数, r はイオンを球体と仮定した際のイオン半径 (単位は Å. ただし 1 Å は 0.1 nm をあらわす)] と pK_a (K_a は酸解離定数) の関係を図 1 に示す. s ブロック元素と d ブロック元素について, 静電パラメータと pK_a の関係を比較し, 両者の差が生じる原因を, 150 字程度で説明せよ.

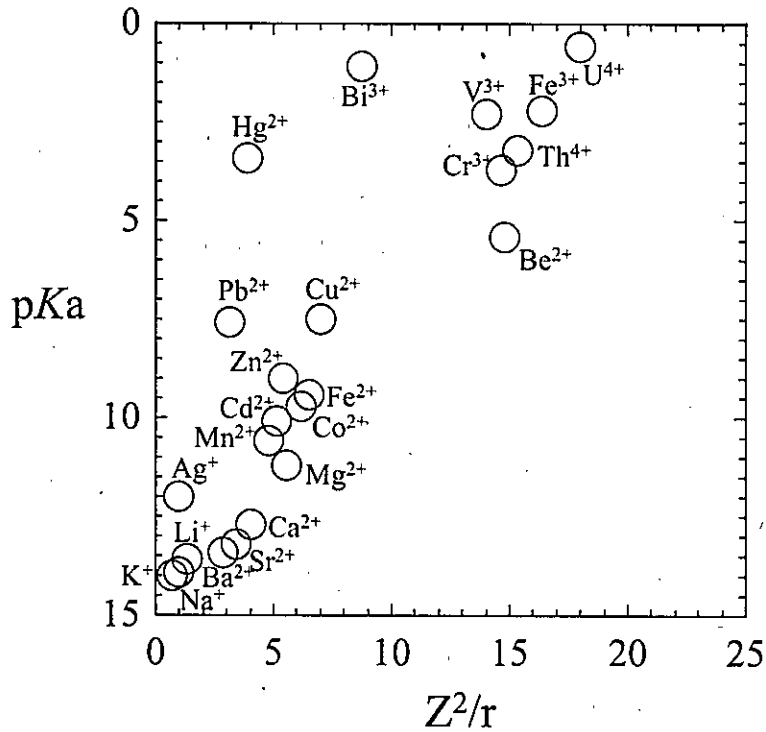


図 1

(出典: Hawkins, J. Chem. Education, 73, 1996 および Shannon 他, Acta Cryst. A, 32, 1976 のデータに基づき作成)

II イオン交換クロマトグラフィーに関する以下の問いに答えよ。

イオン交換樹脂を充填したカラム（図2）に、成分 A, B, C を含む溶液を導入した。ここで成分 A, B はイオン交換樹脂に吸着されるのに対し、成分 C はイオン交換樹脂に吸着されないものとする。

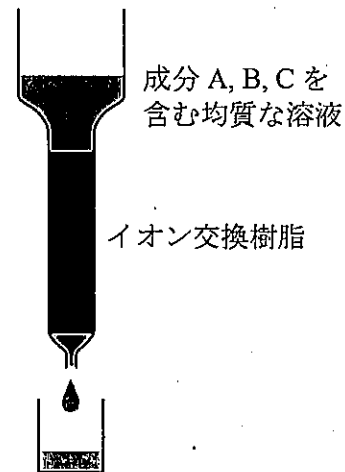


図 2

- (1) イオン交換樹脂への吸着のしやすさは分配係数により定量的に表せる。成分 A, B の分配係数 (K_A, K_B) を各成分の濃度を用いて表せ。ただし、成分のイオン交換樹脂中および溶離液中の濃度 (mol dm^{-3}) は、それぞれ $[A]_{\text{solid}}$ および $[A]_{\text{aq}}$ のように表記せよ。

- (2) 成分 A, B, C を含む溶液を導入後、溶離液を流し続けると図3のような溶離曲線を得た。 t_c は、カラムのどのような特性を反映するかを 40 字程度で説明せよ。但し、溶離液の導入時を時間の起点とする。

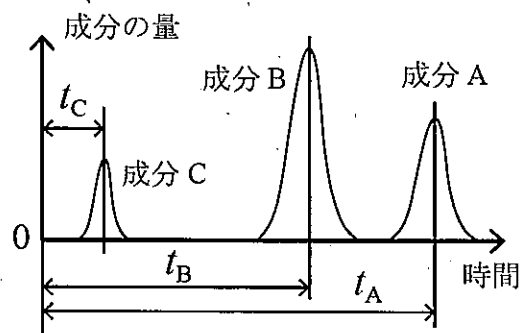


図 3

- (3) 図3から K_A, K_B の大小関係を示せ。
- (4) 保持係数 (k) は、ある成分がイオン交換樹脂中で費やす時間と溶離液中で費やす時間の比で表すことができる。成分 A, B の保持係数 (k_A, k_B) を、それぞれ t_A, t_B, t_c のうち必要なものを用いて表せ。
- (5) 図3において、各成分が広がりを持つピークとして検出される理由を 50 字程度で説明せよ。
- (6) イオン交換クロマトグラフィーのような液体クロマトグラフィー（長さ

10 cm～30 cm)と比較して、ガスクロマトグラフィーでは一般に長いカラム
(長さ 10 m～1 km) が用いられる。この長さの違いは何に起因するのか、
50 字程度で述べよ。