

化 学

【第6問】

I 以下の問いに答えよ.

- (1) 以下のそれぞれの項目について、元素、同位体、イオンを値の大きい順に並べたとき、正しいものを(ア)～(エ)の中から選び記号で答えよ。必要に応じて周期表を参考にしてよい。

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	LN	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	AN	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
LN	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
AN	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

(1-1) 電気陰性度

- (ア) F, O, N, C, B, Be, Li
 (イ) Li, Be, B, C, N, O, F
 (ウ) Be, Li, F, O, N, C, B
 (エ) B, C, N, O, F, Li, Be

(1-2) 第一イオン化エネルギー

- (ア) Ne, He, F, O, N, C, Be, B, Li, Na
 (イ) He, Ne, F, N, O, C, Be, B, Li, Na
 (ウ) He, Ne, F, O, N, C, B, Be, Li, Na
 (エ) Na, Li, Be, B, C, N, O, F, Ne, He

(1-3) 半減期

- (ア) ^{238}U , ^{40}K , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{14}C , ^3H , ^{223}Fr
- (イ) ^{14}C , ^{137}Cs , ^{238}U , ^{40}K , ^3H , ^{134}Cs , ^{223}Fr
- (ウ) ^{223}Fr , ^{238}U , ^{40}K , ^{14}C , ^{137}Cs , ^3H , ^{134}Cs
- (エ) ^{238}U , ^{40}K , ^{14}C , ^{137}Cs , ^3H , ^{134}Cs , ^{223}Fr

(1-4) 原子半径

- (ア) Cl, Se, Br, Rb, Sr, Cs
- (イ) Cl, Br, Se, Sr, Rb, Cs
- (ウ) Cs, Sr, Rb, Br, Se, Cl
- (エ) Cs, Rb, Sr, Se, Br, Cl

(1-5) イオン半径 (配位数 6 の場合)

- (ア) I^- , Cs^+ , Ba^{2+} , Fe^{3+} , Ta^{3+} , Eu^{3+} , Nd^{3+} , La^{3+}
- (イ) I^- , Cs^+ , Ba^{2+} , La^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Ta^{3+} , Fe^{3+}
- (ウ) La^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Ta^{3+} , Fe^{3+} , Ba^{2+} , Cs^+ , I^-
- (エ) I^- , La^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Ta^{3+} , Fe^{3+} , Ba^{2+} , Cs^+

(2) 以下の 5 つの元素について、基底状態の電子配置を例に従い記述せよ。

例 C: $[\text{He}] (2s)^2 (2p)^2$

Ca, Ti, Cr, Fe, Rn

(3) K, Ca, Rb の単元素金属について融点が低い順に並べよ。また、その順になる理由を電子軌道に着目して 200 字程度で説明せよ。

(4) 以下の分子及びイオンについて、それぞれ正しい立体構造を選べ。なお、同じ選択肢を複数回選んでもよい。

[分子及びイオン] アンモニア NH_3 , メタン CH_4 , 四フッ化キセノン XeF_4 ,
炭酸イオン CO_3^{2-}

[立体構造] 直線形, 平面三角形, 三角錐形, 四面体形, 平面四角形

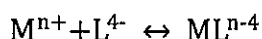
II 以下の語句の中から 3 つを選んで、それぞれについて 150 字程度で説明せよ。なお、化学式や図を用いても構わない（字数には含めない）。

- ・ 化学反応の遷移状態理論
- ・ ジボラン（構造式を書き電子配置に関する説明を含めること）
- ・ ケト-エノール互変異性とその反応の特徴
- ・ ディールス・アルダー反応（化学反応式の例をあげること）

化 学

【第7問】

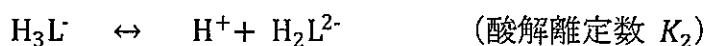
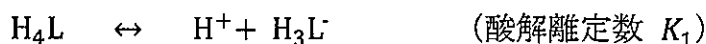
I キレート滴定は、キレート剤が金属イオンと安定なキレートを形成する性質を利用して、溶液中金属イオンの量を定量するための滴定法である。代表的なキレート剤としては EDTA が知られており、多くの金属イオンとその価数によらず、1:(ア)錯体を形成する。EDTA は(イ)座配位子としての能力を有し、(ウ)つの窒素原子と四つの(エ)によって金属イオンに配位する。四つの H^+ を電離できる四塩基酸である EDTA (以下 H_4L とあらわす) は溶液中で段階的に酸解離する。完全に解離した EDTA (L^{4-}) と金属イオン (M^{n+}) は以下のようにキレート錯体を生成する。



そして、その平衡定数は、

$$K_{\text{abs}} = \frac{[ML^{n-4}]}{[M^{n+}][L^{4-}]}$$

と表され、これを絶対安定度定数とよぶ。ただし [] はモル濃度 (mol L^{-1}) を示す。また、EDTA の逐次酸解離による解離とその解離定数は以下のように表される。



溶液の中で錯体を作っていない EDTA の全濃度 $[L_{\text{tot}}]$ は、

$$[L_{\text{tot}}] = [L^{4-}] + [HL^{3-}] + [H_2L^{2-}] + [H_3L^-] + [H_4L]$$

で表され、 L^{4-} の形をとるモル分率は、

$$\alpha_4 = \frac{[L^{4-}]}{[L_{\text{tot}}]}$$

で表される。この時の絶対安定度定数の式は

$$K_{\text{abs}} = \frac{[ML^{n-4}]}{[M^{n+}][L_{\text{tot}}]\alpha_4}$$

となる。ここで

$$K_{\text{abs}}\alpha_4 = K_{\text{eff}}$$

とすると、 K_{eff} は条件安定度定数とよばれ、 K_{abs} と異なり pH とともに変化することになる。

- (1) EDTA の正式名称を答えよ。
- (2) 上記の文中の (ア), (イ), (ウ) に適切な数字を, (エ) に適切な語句を入れよ。
- (3) α_4 を EDTA の酸解離定数 ($K_1 \sim K_4$) と $[\text{H}^+]$ を用いて表せ。
- (4) 0.0100 M (mol L⁻¹) の Ca^{2+} 溶液 50 mL に対して 0.0100 M の EDTA 溶液で滴定を行った。以下の問いに答えよ。ただし、金属イオンが Ca^{2+} の時の K_{abs} は 5.0×10^{10} である。また、pH が 6.0, 8.0, 10.0, 12.0 の時の α_4 は、それぞれ 2.2×10^{-5} , 5.1×10^{-3} , 0.35, 0.98 である。対数の計算に必要であれば、図 1 のグラフを用いよ。
 - (4-1) 緩衝溶液を加え pH を 10.0 にして、横軸を滴定量、縦軸を pCa ($-\log_{10}[\text{Ca}^{2+}]$) として作成した滴定曲線を図 2 に示す。答案用紙に図を写し、縦軸と横軸の目盛りにそれぞれ数値を入れよ。
 - (4-2) (4-1) の滴定で、滴定量 20 mL のときと、当量点のときの $[\text{Ca}^{2+}]$ を有効数字 2 桁で求めよ。計算過程がわかるように答えること。
 - (4-3) さらに、同様の滴定を、緩衝溶液を加えて pH が 8.0 と 12.0 となるようにしたうえで行った。(4-1) で描いた滴定曲線の図に、さらに 2 つの滴定曲線を追加して描け。ただし、それぞれの滴定曲線の違いがわかるように図示せよ (例えば pH が 10.0 の時の滴定曲線との相対的な位置がわかるようにするなど)。
 - (4-4) (4-3) の 3 つの pH の滴定曲線をみて、 Ca^{2+} の滴定において、どのような pH 条件で滴定した方がよいと考えられるか、理由とともに 50 字程度で記せ。

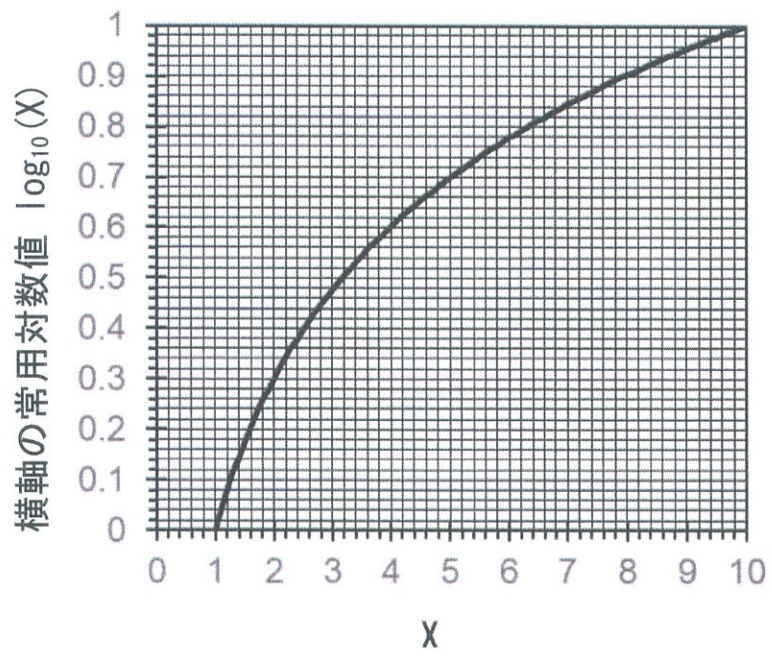


図 1

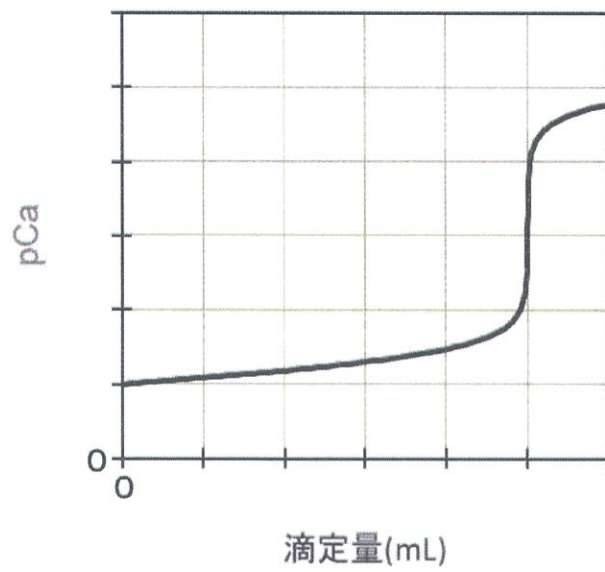


図 2 pH10.0 での滴定曲線

II 以下の語句の中から3つを選び,それぞれについて100字程度で説明せよ.

- ・パウリ (Pauli) の排他原理
- ・精度と確度
- ・標準添加法
- ・S_N2 反応