

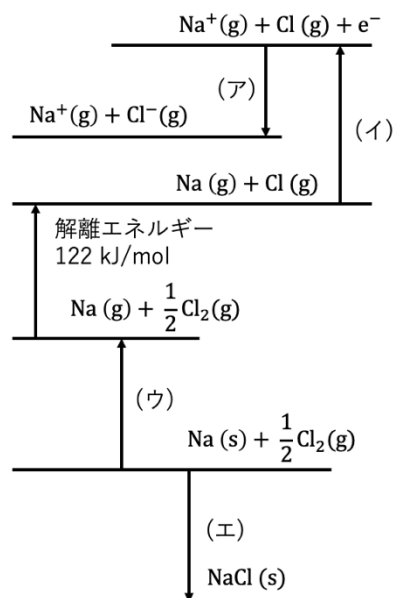
# 化 学

I 金属塩化物の化学熱力学に関する以下の問いに答えよ。

- (1) 下図は NaCl のボルン・ハーバーサイクルである。(ア) ~ (エ) に当てはまるエネルギーを下記の表より選んで答えよ。

生成エンタルピー	-414
昇華エンタルピー	109
電子親和力	347
イオン化エネルギー	490

\* 単位はすべて  $\text{kJ mol}^{-1}$



- (2) NaCl の格子エネルギーを計算せよ。計算の過程も示すこと。

- (3)  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  の標準水和エンタルピー ( $\Delta H_{\text{hyd}}$ ) は、それぞれ  $-300 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $-386 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。また、KCl の格子エネルギーは  $701 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。KCl の溶解エンタルピーを計算せよ。計算の過程も示すこと。

- (4)  $298.15 \text{ K}$ ,  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  における KCl の溶解度積は  $1.0 \times 10^{0.85} (\text{mol L}^{-1})^2$  である。溶解に伴うエントロピー変化の総量 ( $\Delta S$ ) を有効数字 2 桁で求めよ。なお、気体定数を  $R$ , 絶対温度を  $T$  として,  $RT = 2.479 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\ln X = 2.303 \log X$  を計算に用いてよい。

- (5) 金属の塩化物は一般に溶解性が高いが、例外もある。 $298.15 \text{ K}$ ,  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  における塩化銀の溶解度積は  $1.6 \times 10^{-9.8} (\text{mol L}^{-1})^2$  である。

(5-1) 塩化銀の溶解性が低い理由を 50 字程度で述べよ。

(5-2) 塩化銀の溶解を促進させる方法を 1 つ挙げよ。また、その化学的原理を 20 字程度で述べよ。

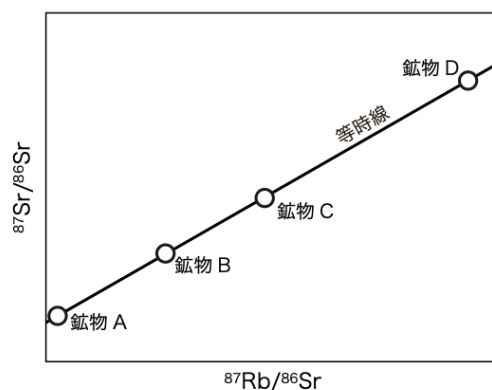
II ルビジウム (Rb) およびストロンチウム (Sr) に関する以下の問いに答えよ。

(1) Rb と Sr に関する以下の 5 つの記述のうち、正しいものを全て選べ。

- (ア) Rb は Na および K と、Sr は Mg および Ca と同族元素である。
- (イ) Rb は Sr より大きい第一イオン化エネルギーをもつ。
- (ウ) Rb は Sr より大きい第二イオン化エネルギーをもつ。
- (エ) Rb と Sr はそれぞれ黄色と緑色の炎色反応を起こす。
- (オ)  $^{87}\text{Rb}$  から  $^{87}\text{Sr}$  への放射壊変は、軌道電子捕獲によって起こる。

(2)  $^{87}\text{Rb}$  から  $^{87}\text{Sr}$  への放射壊変の壊変定数を  $\lambda$  (年<sup>-1</sup>) とする。 $^{87}\text{Rb}$  の存在量 ( $N$ ) の時間  $t$  に対する変化を表す微分方程式を示せ。

(3)  $^{87}\text{Rb}$ - $^{87}\text{Sr}$  系は岩石の年代測定に用いられる。下図のように、あるマグマから同時に結晶化した鉱物の  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  を縦軸に  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  を横軸にプロットすると、直線上に並び、この直線を等時線 (アイソクロン) と呼ぶ。等時線の傾きを、(2) の式をもとに導出せよ。ただし、 $^{86}\text{Sr}$  は非放射性起源の安定同位体である。



Rb-Sr 等時線の模式図

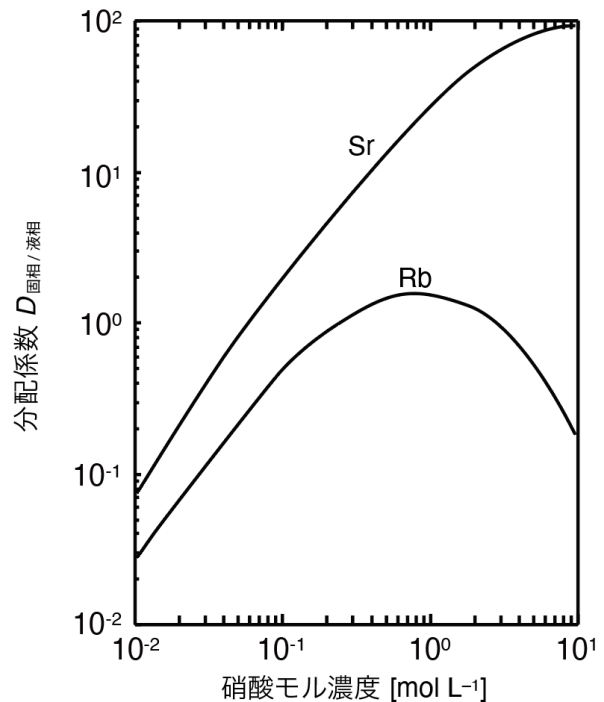
(4) 高い Rb/Sr を有し、高精度 Rb-Sr 年代測定に適する鉱物にはサニディン

と黒雲母があり，これらの鉱物の結晶系は単斜晶系である．単斜晶系の軸長  $a, b, c$  と軸角  $\alpha, \beta, \gamma$  の関係をそれぞれ (ア) ~ (ウ) と (エ) ~ (キ) から選べ．

- 軸長 (ア)  $a = b = c$     (イ)  $a = b \neq c$     (ウ)  $a \neq b \neq c$   
 軸角 (エ)  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$     (オ)  $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$   
       (カ)  $\alpha \neq \beta \neq \gamma$                 (キ)  $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$

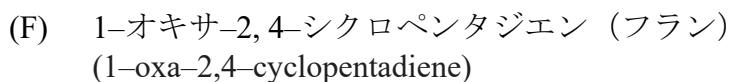
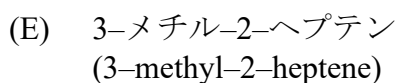
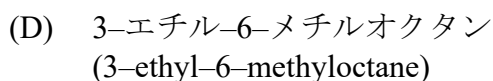
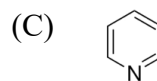
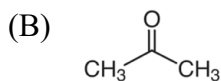
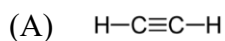
(5) 試料の  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  高精度測定には，Rb および Sr 濃度を正確に求める必要がある．この目的には，安定同位体希釈法が用いられる．安定同位体希釈法の原理を 150 字程度で説明せよ．なお，数式や図を用いても構わない (字数には含めない)．

(6) 同重体  $^{87}\text{Rb}$  と  $^{87}\text{Sr}$  の分離にはカラムクロマトグラフィーが用いられる．下図は，ある樹脂と硝酸溶液の Rb および Sr の分配係数  $D_{\text{固相/液相}}$  を示している．この樹脂を充填したカラムに，Rb と Sr を含む硝酸溶液を硝酸モル濃度 (ア) として流し，さらに同一モル濃度の硝酸溶液を溶離液として流し，元素 (イ) を回収した．その後，異なる硝酸モル濃度 (ウ) の硝酸溶液を溶離液として流し，元素 (エ) を回収した．適切と思われる硝酸モル濃度 (ア) と (ウ) を理由と共に有効数字 1 桁で答えよ．ただし，硝酸モル濃度は  $0.01 \sim 10 \text{ mol L}^{-1}$  の範囲内とする．また，元素 (イ) および (エ) は Rb と Sr のどちらか，それぞれ答えよ．



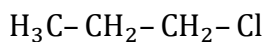
Ⅲ 有機化学に関する以下の問いに答えよ.

- (1) 次の化合物に関して, IUPAC (国際純正応用化学連合) の様式に従い,  
(A) ~ (C) は命名し, (D) ~ (F) は構造式を示せ.



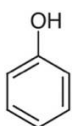
- (2) 次の文章を読み, 以下の問いに答えよ.

有機化合物のどの部位の反応性が高いかは電子の密度が大きく関係している. 1-クロロプロパン (1-chloropropane) の場合, 塩素に最も近い炭素原子は電子密度が低くなり, 正電荷をもつ試薬の攻撃を受けやすい.

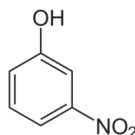


これを ア という. 同様の効果は置換フェノールにも見られる. フェノールに電子吸引基が置換すると, 下図のように酸性度が高くなる ( $\text{pK}_a^*$ が小さくなる).

\*ある酸 HA ( $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ ) の酸解離定数を  $K_a$  としたとき,  $\text{pK}_a = -\log K_a$

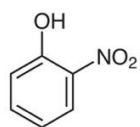


Phenol  
 $\text{pK}_a$  9.9

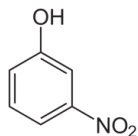


*m*-nitrophenol  
 $\text{pK}_a$  8.35

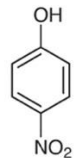
一方で、では説明できない現象もある。下図はニトロフェノールの異性体の  $pK_a$  を示す。



*o*-nitrophenol  
 $pK_a$  7.2



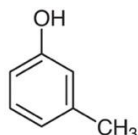
*m*-nitrophenol  
 $pK_a$  8.35



*p*-nitrophenol  
 $pK_a$  7.14

メタ (*m*) 位の方が水酸基とニトロ基が近いにもかかわらず、パラ (*p*) 位の方が酸性度が高くなっている。これは共役系によるの移動の効果であり、とよばれる。

また、フェノールとメタ (*m*) -メチルフェノール (下図) を比較すると、メチル基がつくことで酸性度は低くなっている ( $pK_a$  が大きくなっている)。これはメチル基が電子を押し出す効果に起因しており、とよばれる。



*m*-methylphenol  
 $pK_a$  10.8

(2-1) 以下から  ~  に最も適切な語句を選べ。

$\sigma$  電子,  $\pi$  電子, 共鳴, 超共役, プロトン付加, 立体効果,  
ラジカル効果, 誘起効果 (I 効果), メソメリー効果 (M 効果)

(2-2) ある有機化合物 (HA : H は水素を表す) の酸性度の推定には H-A 結合の強さが参考となる。しかし、有機化合物の酸性度は、これ以外にも様々な因子が寄与する。考えられる因子を 2 つ挙げよ。

(3) 次の3つの語句を、それぞれ50字程度で説明せよ。

(3-1) グリニャール (Grignard) 反応

(3-2) ラセミ化

(3-3) 同族体