

科 目	専門科目(分析化学)	受 験 番 号	
-----	------------	---------	--

【注意】計算が必要とされる問については、計算の過程も記すこと。

I. 物質の化学量論について、以下の問に答えよ。

- (1) 質量パーセント濃度 27.0%の硝酸 (HNO_3) 水溶液 (比重 1.4) を調製した。モル濃度を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、 HNO_3 の分子量は 63.0 とする。

1L の硝酸を考える。 $((1000 \times 1.4) \times 0.27)/63.0 = 6.0 \text{ mol}$ (物質質量) これが 1 L に含まれているので

解答欄 : 6.0 mol L^{-1}

- (2) 0.10 mol L^{-1} の硫化水素 (H_2S) 水溶液中の $[\text{H}^+]$, $[\text{HS}^-]$, $[\text{S}^{2-}]$ を有効数字 2 桁で求めよ。ただし H_2S の第一酸解離定数 (K_{a1}) および第二酸解離定数 (K_{a2}) はそれぞれ $K_{a1} = 1.0 \times 10^{-7}$, $K_{a2} = 1.0 \times 10^{-14}$ とする。

$[\text{H}^+] = \sqrt{(1.0 \times 10^{-7}) \times 0.1} = 1.0 \times 10^{-4}$ $K_{a1} \gg K_{a2}$ から $[\text{HS}^-] = [\text{H}^+]$, $[\text{S}^{2-}] = 1.0 \times 10^{-14}$, K_{a2} より $[\text{S}^{2-}] = K_2[\text{HS}^-]/[\text{H}^+] = (1.0 \times 10^{-14})(1.0 \times 10^{-4})/(1.0 \times 10^{-4}) = 1.0 \times 10^{-14}$, $[\text{OH}^-] = (1.0 \times 10^{-14})/(1.0 \times 10^{-4}) = 1.0 \times 10^{-10}$ となり水の解離は無視できる。

解答欄 : $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{HS}^-] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{S}^{2-}] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol L}^{-1}$

- (3) 炭酸カルシウム (CaCO_3) と炭酸マグネシウム (MgCO_3) からなる混合試料 1.0 g がある。この混合試料を高温で加熱し、完全に酸化カルシウム (CaO) と酸化マグネシウム (MgO) に変化させた。この CaO と MgO の混合物の質量を測定した結果、0.5 g であった。元の混合試料 1.0 g に含まれる CaCO_3 は何グラムか有効数字 2 桁で求めよ。ただし、 CaCO_3 , CaO , MgCO_3 , MgO の分子量はそれぞれ 100.0, 56.0, 85.0, 40.8 とする。

$w = \text{CaCO}_3$ のグラム数とすると, $1.0 - w = \text{MgCO}_3$ のグラム数となる。

CaO のグラム数 + MgO のグラム数 = 0.5

$w \times (\text{CaO}/\text{CaCO}_3) + (1.0 - w)(\text{MgO}/\text{MgCO}_3) = 0.5$

$w \times (56.0/100.0) + (1.0 - w)(40.8/85.0) = 0.5$

$w = 0.25 \text{ g} (\text{CaCO}_3)$

解答欄 CaCO_3 : 0.25 g

II. 次の文章を読み、(ア) ~ (ウ) に当てはまる最適な語句を答えよ。

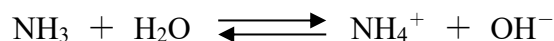
容量分析は、添加する試薬溶液の (ア) の測定により、定量しようとする成分の量を求める分析法をいう。

濃度が未知の試料溶液 A の濃度を求めるために、濃度が既知の試料溶液 B をビュレットで滴下していく操作を (イ) といい、濃度が正確にわかっている試薬溶液を (ウ) という。

解答欄 : (ア) 体積 (イ) 滴定 (ウ) 標準溶液

科 目	専門科目(分析化学)	受 験 番 号	
-----	------------	---------	--

III. 水溶液中のアンモニア (NH_3) の塩基解離平衡は次の式で表すことができる。



NH_3 の共役酸であるアンモニウムイオン (NH_4^+) の酸解離平衡の式を示せ。さらに $\text{p}K_{\text{a}}$ 値を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、 NH_3 の $\text{p}K_{\text{b}}$ 値は 4.8、水のイオン積 $\text{p}K_{\text{w}}$ は 14.0 とする。

アンモニウムイオンの酸解離平衡は次式で表わされる



H_3O^+ を H^+ で表わすと、 NH_4^+ の酸解離定数 K_{a} および NH_3 の塩基解離定数 K_{b} はそれぞれ次式で表わされる。

$$K_{\text{a}} = [\text{H}^+][\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+], \quad K_{\text{b}} = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]/[\text{NH}_3]$$

ここで上式の積をとると

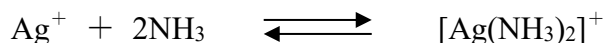
$$K_{\text{a}}K_{\text{b}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{w}} = 10^{-14.0}$$

したがって、

$$\begin{aligned} \text{p}K_{\text{a}} &= \text{p}K_{\text{w}} - \text{p}K_{\text{b}} \\ &= 14.0 - 4.8 \\ &= 9.2 \end{aligned}$$

IV. 沈殿生成平衡と錯形成平衡について以下の問に答えよ。

Ag^+ と NH_3 の錯形成反応は次の式で表すことができる。



この反応の生成定数は 2.5×10^7 である。いま、 0.100 mol L^{-1} の NH_3 と 0.010 mol L^{-1} の $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ を含む水溶液と等量の $4.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ の KI 水溶液を加えたとき、 AgI は沈殿するか、計算の過程も含めて答えよ。ただし、溶解度積 $K_{\text{sp}}(\text{AgI}) = 1.0 \times 10^{-16}$ とし、カリウムイオンの影響は考慮しないものとする。

等しい量の溶液を加えたため、それぞれのイオンの濃度は半分になる。

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 0.005 \text{ mol L}^{-1}, \quad [\text{NH}_3] = 0.050 \text{ mol L}^{-1}, \quad [\text{I}^-] = 2.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

平衡下において $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ イオンのうち解離した $[\text{Ag}^+] = x$ とすると、 K が大きく、 x は小さいので $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 0.005 - x \doteq 0.005 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{NH}_3] = 0.050 + 2x \doteq 0.050 \text{ mol L}^{-1}$

$$K = 2.5 \times 10^7 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ / \{ [\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2 \} = 0.005 / \{ (x)(0.050)^2 \},$$

$$x \doteq 8 \times 10^{-8}$$

一方で Ag^+ と I^- のイオン積は

$$[\text{Ag}^+][\text{I}^-] = (8 \times 10^{-8})(2.0 \times 10^{-6}) = 1.6 \times 10^{-13}$$

この値は AgI の溶解度積 $K_{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-16}$ より大きいため AgI の沈殿は生成する。

科 目	専門科目(分析化学)	受 験 番 号	
-----	------------	---------	--

V. 次の語句・事項について与えたキーワードを全て用いて簡潔に説明せよ。

(1) 検出限界 (キーワード: ブランク値, 統計)

分析成分をブランク値から統計的に識別して定量することのできる最小の濃度レベル。

(2) 正確さ (キーワード: 真の値)

測定値が真の値にどの程度一致しているかを示す度合い。

(3) 電解質 (キーワード: 電荷, 解離)

水に溶かしたとき, 正負の電荷をもったイオンに解離する物質。

(4) クロマトグラフィー (キーワード: 物質の分配, 分離)

二相間における物質の分配, あるいは一つの相から界面への吸着性の差を利用して, 一方の相を移動させることにより, 混合物をその成分物質に分離する方法。

(5) ヨウ素デンプン反応の原理 (キーワード: ヨウ素滴定)

酸化剤であるヨウ素 I_2 や、還元剤であるヨウ化物イオン I^- を使った酸化還元滴定であるヨウ素滴定において酸化剤とヨウ化物イオンを反応させて、遊離したヨウ素がデンプンと反応して青紫色を呈する。これを指示薬として還元剤のチオ硫酸ナトリウムで滴定することにより酸化剤の濃度を定量することができる。

(6) 当量点 (キーワード: 終点, 化学反応)

化学反応において, 添加した物質と反応が理論的に完全に終了する点。終点は、当量点と一致するか位置しなくても終点と当量点の間隔は一定でなければならない。

(7) キレート効果 (キーワード: エントロピー, 安定度定数)

多座配位子 (複数の配位原子を持つ配位子) が金属イオンを挟み込むように結合し、安定な錯体 (金属錯体) を形成する現象であり、エントロピー効果のために多座配位錯体は大きい安定度定数をもつ。

(8) 共通イオン効果 (キーワード: 沈殿, 溶解度)

一つのイオンがもう一方より過剰に存在する場合には, もう一方のイオンの溶解度は低く抑えられ, 沈殿の溶解度が減少する。

科 目	専門科目(無機化学)	受 験 番 号	
-----	------------	---------	--

I. 以下の問に答えよ。

(1) 2p 軌道の主量子数と方位量子数, および 2p 軌道に配置される最大の電子数を記せ。

・主量子数: 2 ・方位量子数: 1 ・電子数: 6

(2) C 原子と N 原子の電子親和力の大小関係を示し, その理由を述べよ。

・電子親和力: N < C

・理由: N では 2p 軌道に 3 つの電子が存在して半閉殻になっており、そこに電子を加えると電子間反発が生じるため、電子親和力が小さくなる。

(3) ある元素の第一イオン化エネルギーは 5.38 eV, 電子親和力は 0.62 eV である。この元素についてマリケンの電気陰性度の値を求めよ。計算の過程も記すこと。

$$(5.39 + 0.62) / 2 = 3.00$$

(4) H₂O, H₂S, H₂Se, H₂Te は 16 族元素の水素化物である。これら 4 つの水素化物の沸点はどのような順序で高くなるか。その理由も述べよ。

・沸点の順序: (最も低い) H₂S < H₂Se < H₂Te < H₂O (最も高い)

・理由: 分子量の増加に伴い、分子間力が増加するため沸点は増加する。H₂O では水素結合が形成されるために、分子量から推定されるよりもはるかに高い沸点を示すため、沸点は上記の順番になる。

(5) HClO₄, HClO₂, HClO をブレンステッド酸が強い順に並べ, その理由も述べよ。

・順序: (酸が強い) HClO₄ > HClO₂ > HClO (酸が弱い)

・理由: 水素と結合していない酸素を多く含む塩素のオキソ酸ほど、水素と酸素との静電引力が小さくなり、プロトンとして電離しやすく強い酸となるため。

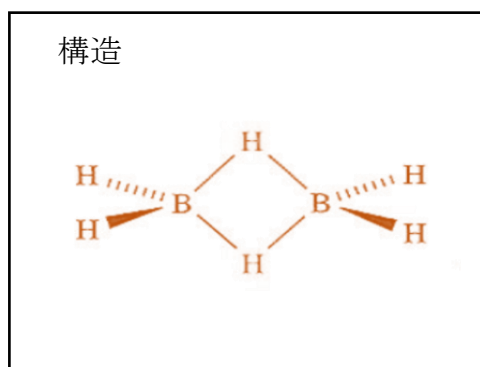
科 目	専門科目(無機化学)	受 験 番 号	
-----	------------	---------	--

Ⅱ. ${}_{25}\text{Mn}$ の電子配置は $[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$ と表せる。 ${}_{25}\text{Mn}^{3+}$ および ${}_{29}\text{Cu}$ の電子配置を記せ。
ただし, $[\text{Ar}]$ はアルゴンの電子配置を示す。

- ${}_{25}\text{Mn}^{3+}$ の電子配置 : $[\text{Ar}] 3d^4$
- ${}_{29}\text{Cu}$ の電子配置 : $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$

Ⅲ. 以下の問に答えよ。

(1) ジボラン(B_2H_6)の構造を描け。また, この分子に特徴的な化学結合について説明せよ。



化学結合の説明 :

B_2H_6 中の架橋の B-H-B 結合は、2 個の電子が 3 つの原子で共有された 3 中心 2 電子結合 (3c-2e 結合) という特徴的な化学結合をもつ。

(2) ダイヤモンド中の C-C 結合距離とグラファイト (黒鉛) 中のグラフェン面内の C-C 結合距離では, どちらが短い。その理由も述べよ。

- C-C 結合距離が短い物質 : グラファイト
- 理由 : ダイヤモンド中の C-C 結合は sp^3 混成による σ 結合であるのに対して、
グラファイト中のグラフェン面内の C-C 結合は、 sp^2 混成による σ 結合に加えて、
面に垂直な 2p 軌道が π 結合を形成して多重結合となるため。

(3) 金属リチウムは窒素と反応して窒化物を形成する。その窒化物の化学式と窒素原子の酸化数を記せ。

- 窒化物の化学式 : Li_3N
- 窒素原子の酸化数 : -3

科 目	専門科目(無機化学)	受 験 番 号	
-----	------------	---------	--

IV. 結晶構造について、以下の問に答えよ。

(1) 塩化セシウム CsCl の単位格子中に含まれる Cs^+ と Cl^- の数をそれぞれ求めよ。

$\text{Cs}^+ : 1 \text{ 個}$ $\text{Cl}^- : 1 \text{ 個}$

(2) Cs^+ のイオン半径を 0.16 nm, Cl^- のイオン半径を 0.18 nm とする。CsCl 単位格子の一辺の長さを有効数字 2 桁で答えよ。計算の過程も記すこと。必要ならば $\sqrt{2} = 1.4$, $\sqrt{3} = 1.7$ を用いてもよい。

単位格子の一辺の長さを a とすると、 $\sqrt{3} \times a = 2(r_{\text{Cs}^+} + r_{\text{Cl}^-})$
 $a = 2(0.16 + 0.18) / \sqrt{3} = 0.40 \text{ nm}$

(3) MgO–NiO 系は全率固溶体を形成する。MgO と NiO はどちらも岩塩型構造をとり、格子定数はそれぞれ 0.421 nm, 0.418 nm とする。Mg₂NiO₃ 組成の固溶体の格子定数を求めよ。

0.420 nm

V. 次に示す語句を簡単に説明せよ。

(1) パウリの排他原理

ある原子の中の電子のエネルギーを決めるために 4 つの量子数が必要であるため、4 つとも等しい量子数をもつ電子は存在しないという原理。

(2) 不活性電子対効果

2 つの s 電子が対をつくって安定化し、p 電子だけが結合に関与する傾向のこと。
p ブロック元素では、同族で周期表の下にいくほど顕著となる。

科 目	専門科目(物理化学)	受 験 番 号	
-----	------------	---------	--

I. 次の各問に答えよ。

- (1) 1 mol の理想気体を、圧力 P_1 、体積 V_1 の状態から、圧力 P_2 、体積 V_2 の状態へ、可逆的に断熱変化させたときの、系のなす仕事 W_{out} 、エントロピー変化 ΔS 、およびギブス自由エネルギー変化 ΔG を求めよ。ただし、この気体の比熱比は γ とする。なお、問題文中の記号は用いてよい。

可逆断熱過程なので、系のなす仕事は

$$W_{\text{out}} = -\Delta U = -C_V \Delta T = C_V (T_1 - T_2) = C_V \left(\frac{P_1 V_1}{R} - \frac{P_2 V_2}{R} \right)$$

また、マイヤーの関係式より

$$C_P - C_V = R \leftrightarrow \gamma - 1 = \frac{R}{C_V} \leftrightarrow C_V = \frac{R}{\gamma - 1}$$

$$W_{\text{out}} = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{\gamma - 1}$$

断熱過程なので熱のやり取りはなく dQ は 0、よってエントロピー変化 ΔS は 0

ギブス自由エネルギー変化は

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = \Delta H = C_P \Delta T = \gamma C_V \Delta T = \frac{\gamma (P_1 V_1 - P_2 V_2)}{\gamma - 1}$$

$$W_{\text{out}} = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{\gamma - 1} \quad \Delta S = 0 \quad \Delta G = \frac{\gamma (P_1 V_1 - P_2 V_2)}{\gamma - 1}$$

- (2) 1.0 mol の理想気体を、温度 300 K、体積 1.0 L の状態から、体積 3.0 L の状態へ、断熱自由膨張させたときの、系のなす仕事 W_{out} 、エントロピー変化 ΔS 、およびギブス自由エネルギー変化 ΔG を計算せよ。必要ならば、気体定数 $R = 8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $\ln 2 = 0.69$ 、 $\ln 3 = 1.1$ 、 $\ln 5 = 1.6$ （ただし、“ $\ln$ ”は自然対数を意味する）を用いよ。

自由膨張なので系のなす仕事 W_{out} は 0

また dQ も 0 であるから、 $\Delta U = 0$ 、よって、理想気体であるので温度変化もない

従って、エントロピー変化を求めるために、可逆等温膨張過程を考える。

$$Q_{\text{in,rev}} = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = RT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \cdot \ln 3$$

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{in,rev}}}{T} = R \cdot \ln 3 = 9.1 \text{ J K}^{-1}$$

ギブス自由エネルギー変化は

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 0 - RT \cdot \ln 3 = -2.7 \times 10^3 \text{ J}$$

$$W_{\text{out}} = 0 \text{ J} \quad \Delta S = 9.1 \text{ J K}^{-1} \quad \Delta G = -2.7 \times 10^3 \text{ J}$$

科 目	専門科目(物理化学)	受 験 番 号	
-----	------------	---------	--

II. 標準状態, 温度 447 K で, 水素 H_2 と塩素 Cl_2 から 1.0 mol の塩化水素 HCl を生成するときの反応エントロピーを計算せよ。ただし, H_2 , Cl_2 , HCl の 298 K での標準エントロピーは 130.6, 223.0, 186.8 $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$, また, H_2 , Cl_2 , HCl の定圧モル熱容量は 29.0, 34.0, 29.0 $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ で温度に依存しないものとする。必要ならば, $\ln 2 = 0.69$, $\ln 3 = 1.1$, $\ln 5 = 1.6$ (ただし, “ln” は自然対数を意味する) を用いよ。

まず, 298 K での反応エントロピー $\Delta S_{r,298}$ を考える。

$$\Delta S_{r,298} = S_{\text{HCl}} - \frac{1}{2}S_{\text{H}_2} - \frac{1}{2}S_{\text{Cl}_2} = 186.8 - \frac{130.6}{2} - \frac{223.0}{2} = 10 \text{ J K}^{-1}$$

水素, 塩素, 塩化水素を温度 447 K にするときのエントロピー変化 $\Delta S_{298 \rightarrow 447}$ は

$$\Delta S_{298 \rightarrow 447} = \int \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P dT}{T} = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} = C_P (\ln 3 - \ln 2) = 0.41 C_P \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S(\text{H}_2)_{298 \rightarrow 447} = 0.41 \times 29.0 = 11.89 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S(\text{Cl}_2)_{298 \rightarrow 447} = 0.41 \times 34.0 = 13.94 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S(\text{HCl})_{298 \rightarrow 447} = 0.41 \times 29.0 = 11.89 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

エントロピー変化は状態量であるから, 経路によらないので

$$\Delta S_{r,298} + \Delta S(\text{HCl})_{298 \rightarrow 447} = \frac{1}{2}\Delta S(\text{H}_2)_{298 \rightarrow 447} + \frac{1}{2}\Delta S(\text{Cl}_2)_{298 \rightarrow 447} + \Delta S_{r,447}$$

$$\Delta S_{r,447} = \Delta S_{r,298} + \Delta S(\text{HCl})_{298 \rightarrow 447} - \frac{1}{2}\Delta S(\text{H}_2)_{298 \rightarrow 447} - \frac{1}{2}\Delta S(\text{Cl}_2)_{298 \rightarrow 447}$$

$$\Delta S_{r,447} = 9.0 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S = \underline{\quad 9.0 \quad} \text{ J K}^{-1}$$

III. 次の式はマクスウェルの関係式の一つである。

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

ここで, S はエントロピー, P は圧力, V は体積, T は絶対温度を表す。また, 1 mol の理想気体を, 圧力 P_1 から P_2 へ可逆的に等温変化させたときの系のエントロピー変化 ΔS_{rev} は, 気体定数 R および P_1 , P_2 を用いて表すことができる。上式を用いて, ΔS_{rev} を導出せよ。

気体の状態方程式を適用して右辺を変形すると

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{P}\right)_P = \frac{R}{P}$$

T を一定として, マクスウェルの関係式の積分を考えれば

$$\Delta S_{\text{rev}} = - \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP = - \int_{P_1}^{P_2} \frac{R}{P} dP = -R \cdot \ln \frac{P_2}{P_1}$$

と導出される。

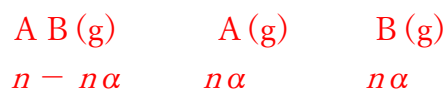
科 目	専門科目(物理化学)	受 験 番 号	
-----	------------	---------	--

IV. 気体 **AB** は、次式のように解離する。



純粋な **AB** のみを密閉容器に入れ、ある温度 T に保つと、平衡状態に達した。このとき、全圧は P で、**AB** の解離度は α であった。上式で表される反応の温度 T における標準ギブスエネルギー変化 ΔG を求めよ。ただし、気体はすべて理想気体とする。なお、気体定数 R 、および問題文中の記号は用いてよい。

平衡状態での物質量を考える。



よって、分圧はそれぞれ、次のようになる。

$$P_{AB} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}P \quad P_A = \frac{\alpha}{1+\alpha}P \quad P_B = \frac{\alpha}{1+\alpha}P$$

平衡定数 K_P から標準ギブスエネルギー変化を求めれば

$$K_P = \frac{P_A P_B}{P_{AB}} = \frac{\alpha}{1+\alpha}P \cdot \frac{\alpha}{1+\alpha}P \cdot \frac{1+\alpha}{(1-\alpha)P} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}P$$

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_P = -RT \cdot \ln \left(\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}P \right)$$

$$\Delta G = \underline{\underline{-RT \cdot \ln \left(\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}P \right)}}$$

V. ある一定温度での物質 **C** の分解反応は、半減期 $1.8 \times 10^3 \text{ s}$ の一次反応に従う。この反応の反応速度定数 k を計算せよ。また、**C** の初濃度を 1.92 mmol L^{-1} としてこの反応を行うとき、**C** の濃度が $0.120 \text{ mmol L}^{-1}$ に達するのに必要な時間 t を計算せよ。必要ならば、 $\ln 2 = 0.69$, $\ln 3 = 1.1$, $\ln 5 = 1.6$ (ただし、“ $\ln$ ”は自然対数を意味する) を用いよ。

一次反応の半減期の式より

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \Leftrightarrow k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0.69}{1.8 \times 10^3} = 3.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

また、濃度が 1.92 mmol L^{-1} から $0.120 \text{ mmol L}^{-1}$ へと 16 分の 1 になっているので

$$\left(\frac{1}{2} \right)^n = \frac{1}{16} \Leftrightarrow n = 4 \quad t = 4t_{1/2} = 7.2 \times 10^3 \text{ s}$$

$$k = \underline{\underline{3.8 \times 10^{-4}}} \text{ s}^{-1} \quad t = \underline{\underline{7.2 \times 10^3}} \text{ s}$$

VI. 次の用語を簡潔に説明せよ。

(1) 対応状態の原理

同じ換算圧力、換算温度にある気体は、気体の種類に依らず理想気体から同程度にずれているという原理

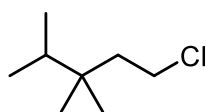
(2) 平均自由行程

分子や電子などのある一つの粒子が、他の粒子と衝突するまでに進むことのできる平均距離

科 目	専門科目(有機化学)	受 験 番 号	
-----	------------	---------	--

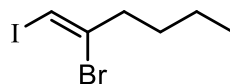
I. 次の化合物を IUPAC 命名法に従って命名せよ。

(1)



1-クロロ-3,3,4-トリメチルペンタン

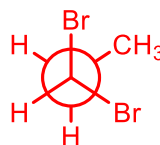
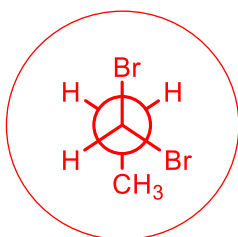
(2)



(Z)-2-ブロモ-1-ヨード-1-ヘキセン

II. 1,1-ジブロモプロパンには 2 種類のねじれ形配座がある。これらの配座を C1-C2 結合について見た Newman 投影式で示せ。そのうち、より安定なものを○で囲め。一方の配座がもう一方の配座に比べて安定である理由を Newman 投影式に基づき述べよ。

Newman 投影式



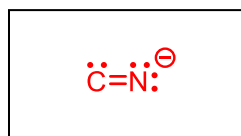
より安定なものを○で囲め

理由

安定な配座と不安定な配座では、ゴーシュ関係にあるブロモ基とメチル基がそれぞれ一組、二組である。ゴーシュ関係の数が少ないほど立体反発が小さくなり、安定になる。

III. 孤立電子対を含む適切な共鳴構造を 内に記し、共鳴構造式を完成させよ。次に、左右どちらの共鳴構造の寄与が大きいかを示せ。また、その理由を述べよ。

(1)



より寄与の大きい共鳴構造

左の構造

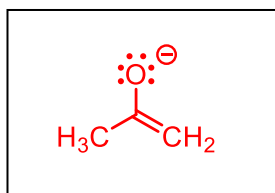
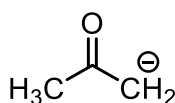
・ 右の構造

上記のうち、一方を○で囲め

理由

左の構造では C と N がともにオクテットを満たすが、右の構造では C に六電子しかないため。

(2)



より寄与の大きい共鳴構造

左の構造

・ 右の構造

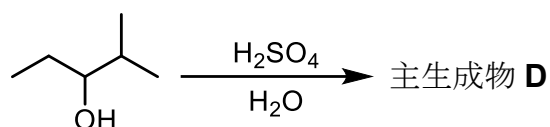
上記のうち、一方を○で囲め

C よりも電気陰性度が大きな O に形式負電荷があるため。

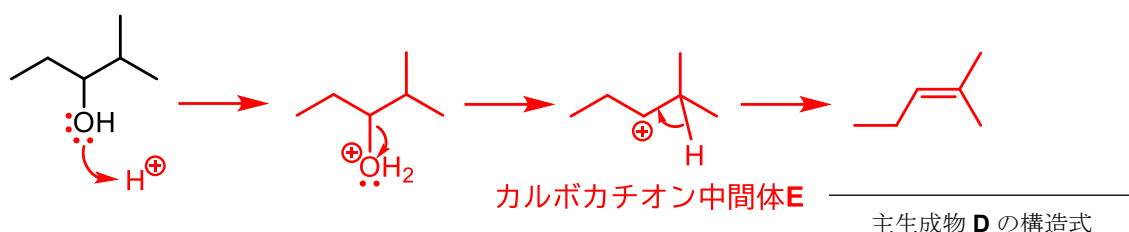
科 目	専門科目(有機化学)	受 験 番 号	
-----	------------	---------	--

IV. 硫酸の存在下でのアルコールの反応について以下の問に答えよ。

- (1) 下記の反応では、カルボカチオン中間体 **E** を経て主生成物 **D** が得られる。アルコールから **E** を経由して **D** が生じる反応の機構を記せ。電子の動きを曲がった矢印で示せ。

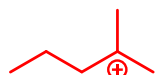


最初に生じる反応中間体 **E** を経て **D** に至る反応機構

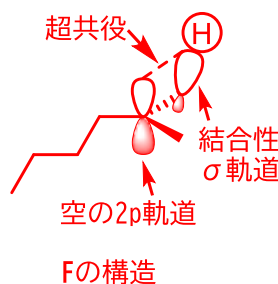


- (2) (1) の反応においては、最初に生成する中間体 **E** が、より安定な **F** へ変化して **D** に至ることも起こる。反応中間体 **F** の構造式を記せ。また、**F** の構造を部分的に軌道図で示し、**F** が **E** よりも安定な理由を、超共役の観点から説明せよ。

反応中間体 **F** の構造式

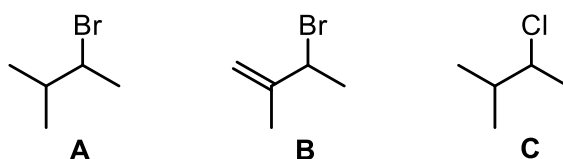


F の構造の部分的な軌道図, および **F** が **E** よりも安定な理由



カルボカチオンでは、炭素の空の 2p 軌道は隣の結合の σ 軌道と超共役による相互作用を起こし、正電荷を分散する。第三級カルボカチオン **F** の方が、第二級カルボカチオン **E** よりもアルキル基の数が多く、相互作用の程度が大きいため、より安定になる。

V. 以下の **A**, **B**, **C** の化合物を、 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反応の反応速度の順に記号で記せ。



$\text{S}_{\text{N}}1$ 反応の速度の順序：最も遅い **C** < **A** < **B** 最も速い

科 目	専門科目(有機化学)	受 験 番 号	
-----	------------	---------	--

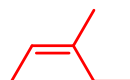
VI. (2*S*,3*R*)-2-ブロモ-3-メチルペンタンの脱離反応について以下の問に答えよ。

- (1) (2*S*,3*R*)-2-ブロモ-3-メチルペンタンの構造式を、実線と破線のくさび結合を用いて示せ。
 (2) (2*S*,3*R*)-2-ブロモ-3-メチルペンタンをエタノール中、ナトリウムエトキシド (NaOEt) で処理すると脱離反応が起こり、アルケンが生じる。主生成物となるアルケンの構造式を、立体化学がわかるように示せ。

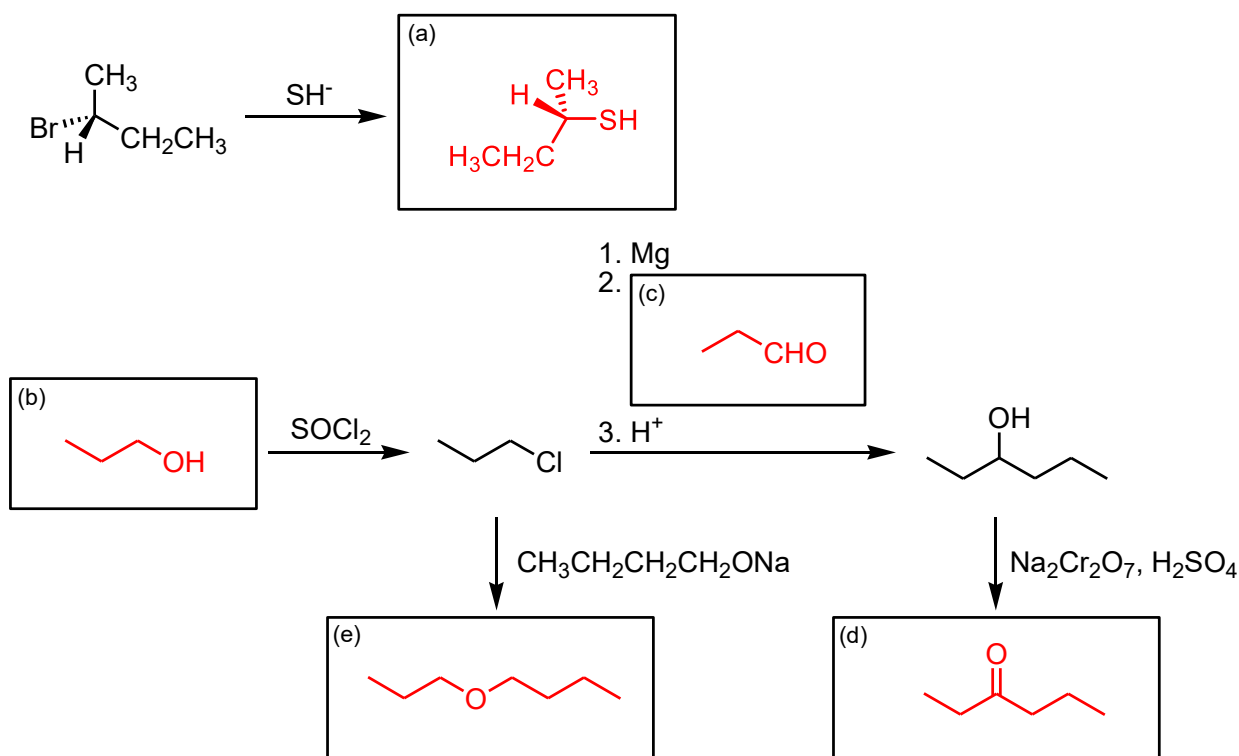
(2*S*,3*R*)-2-ブロモ-3-メチルペンタンの構造式



アルケン (主生成物) の構造式



VII. 次の反応式の空欄 (a) ~ (e) に、最も適切な化合物 (主生成物, 出発物質, あるいは反応に用いる化合物) の構造式を記せ。なお, (a) については立体化学がわかるように示すこと。



VIII. 次の反応式の空欄に、最も適切な化合物の構造式を立体化学がわかるように記せ。

