

化学（2022）

出題の意図

I

元素の周期表を原子の電子構造から理解しているかを問う。また、周期性のある化学的性質の一つとして第一イオン化ポテンシャルについても電子構造から理解しているかを確認する意図である。

II

放射性同位体についての基本的な問いであるが、大学学部の化学カリキュラムに含まれていない大学も多いので、基礎事項については補足説明を入れた。計算や知識を問う部分も多いが、社会的話題にもなっている側面もあり知っておいてもらいたい内容である。

III

化学結合に関する基礎的な理解と求核置換反応における立体選択性の理解度を問うている。

IV

不飽和度の理解とスペクトル解析、Robinson 環化、アルドール反応、水素化反応、酸化開裂などの基礎的な化学反応に対する理解を問うている。

解答

I

問 1

原子番号は陽子の数に対応しており、電子の数すなわち科学的性質を支配するが、原子量は存在する同位体の原子量を存在度で平均した値であり、化学的性質とは直接関係はない。ほとんどの場合は原子番号順に原子量は増加するが、同位体存在度の違いにより逆転は起こりえる。

問 2

ブロック名：p-ブロック

周期：第 3 周期

族：15 族

元素記号：P

問 3

元素群の名称：ランタノイド

原子半径の特徴と原因：ランタノイド収縮

ランタノイドの原子番号順に半径が減少することをいう。f 電子の遮蔽効果が小さいため、中心電荷の増加に対して遮蔽が十分されず有効核電荷が原子番号と共に大きくなる。そのため原子半径やイオン半径が小さくなる。

酸化数の特徴と原因：全ての元素が水溶液中で 3 価が安定

4f 電子は 5d や 5s 電子に比べ内側に分布しており、f 軌道に電子が充填されていっても最外側電子は変化が少なく化学的性質は類似する。また、2 個の 5s 電子と 1 個の 5d 電子がイオン化すると、 Ln^{3+} カチオンが安定化され、すべて元素で 3 価が安定となる。

問 4 第 1 イオン化エネルギー（第 1 イオン化ポテンシャル）

問 5 中心電荷が増え同じ副殻に対する有効核電荷が増加するため、イオン化エネルギーが大きくなる。

問 6 Zn は $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10}$ 、Ga は $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^1$ であり、4p 電子は原子核からより遠く中心電荷の遮蔽が大きくなり、Ga ではイオン化エネルギーは小さくなる。一方で d^{10} の閉殻構造による安定化で Zn ではイオン化エネルギーは特に大きくなる。

II

問 1

^3H の存在理由：誘導放射性核種であり、宇宙線と大気原子との核反応により常時生成されている。また、人工的に、過去には原水爆実験で放出され、現在は原子力発電所から放出されている。

^{40}K の存在理由：1 次放射性核種であり、長寿命のため地球生成時から存在していたものが残っている。

^{222}Rn の存在理由：2 次放射性核種で、 ^{238}U の娘核種として ^{238}U が存在するところには常時存在する。

問 2

^{40}K の時間変化： 1.28×10^9 年の長寿命であるが、その半減期で指数関数的に減少する。

^{222}Rn の時間変化： ^{238}U と平衡にあり、3.8 日ではなく ^{238}U の半減期で減少する。短期的には一定である。

問 3

計算過程： $D=\lambda N$ により N を求める。

$\lambda=0.693 / (30 \times 3.15 \times 10^7)=7.33 \times 10^{-10}$ (時間の単位注意、秒換算)

$N=15 \times 10^{15} / \lambda=2.05 \times 10^{25}$ これを物質量の換算

$137 \times N / N_A=4.66 \times 10^3 \text{ (g)}$ N_A :アボガドロ数

有効数字の取り扱いで $4.5\text{--}4.8 \times 10^3 \text{ g}$ は OK

$^{137}\text{Cs} : 4.7 \times 10^3 \text{ グラム}$

問 4

(ア) 43

(イ) d or ^2H

(ウ) 核異性体

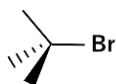
(エ) 核分裂

(オ) β^- or ベータマイナス

(カ) 放射平衡

III

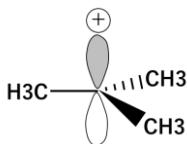
問 1 (a)



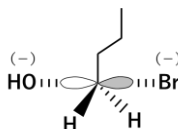
(b)



問 2 (a)



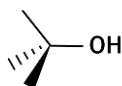
(b)




問 3

(a) (反応速度の変化) 濃度 $[\text{OH}^-]$ を挙げても反応速度は変化しない。 SN1 反応では、求核剤の濃度を上げると、置換反応に加えて、脱離反応が進行する。

(生成物)

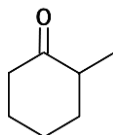


(b) (反応速度の変化) $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応では、濃度 $[\text{OH}^-]$ を上げることで、反応速度は加速される。

(生成物) 

IV

問 1 化合物 A

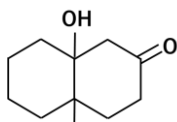


(決定に至った経緯)

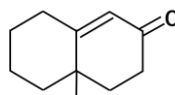
不飽和度は 2 であり、前提条件として環式分子であることは定義されている。 ^{13}C NMR の結果からも、芳香族化合物であることは否定される。また、カルボニル基を有することが推察できる。 ^1H NMR からメチル基の存在が確認できる。メチル基の位置が 2 位、3 位、4 位と可能性があるが、4 位が最も対称性が高いが、スペクトルからは確認できない。最も低磁場のプロトン数が 3H であり、4H ではなく、対称性は否定される。一方で 4 位のプロトンを中心にして対称性が考えられ、メチル基は 2 位に修飾していると推察される。置換位置はスピン-スピン分裂を判定することで、さらに正確に決定できる。

問 2

化合物 B

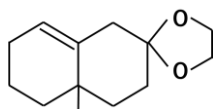


化合物 C

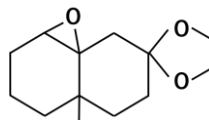


問 3

化合物 D

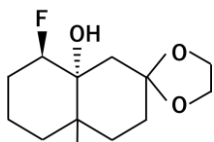


化合物 E



問 4

化合物 F



化合物 G

