

基礎化学プログラム	専 門 科 目
-----------	---------

令和4年8月25日 9:00~12:00

注 意 事 項

1. 以下の用紙が配付されている。

問題用紙（表紙を含む）	9枚
解答用紙	6枚
選択問題指定用紙	1枚
下書き用紙	1枚

2. 問題は全部で6問ある。この中から**必須問題3問**と、**選択問題2問**を選んで、**計5問に解答せよ**。
3. 解答用紙、選択問題指定用紙及び下書き用紙の全てに**受験番号**を記入せよ。
4. 解答は問題ごとに指定された用紙を用い、用紙の枠内に記入せよ。選択問題指定用紙では、選択した二つの問題の番号のみを○で囲むこと。
5. 試験終了時には、全ての解答用紙、選択問題指定用紙及び下書き用紙を提出すること。

このページは白紙である

次の必須問題〔Ⅰ〕～〔Ⅲ〕の3問と、選択問題〔1〕～〔3〕のうちから2問を選んで計5問に解答せよ。必須問題および選択問題の1問あたりの配点は同じである。解答には問題ごとに指定された用紙を使用せよ。解答は用紙の枠内に記入せよ。

———必須問題———

〔Ⅰ〕以下の問い(a)と(b)に答えよ。

(a) 元素の性質と周期性に関する以下の問い(i)～(iii)に答えよ。

(i) BとCの第一電子親和力はどちらが小さいか理由とともに答えよ。また、CとNの第一電子親和力はどちらが小さいか理由とともに答えよ。

(ii) ハロゲン分子(F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2)のなかで結合エネルギーが最も大きい結合を理由とともに答えよ。また、炭素原子とハロゲンの結合(C-F, C-Cl, C-Br, C-I)のなかで結合エネルギーが最も大きい結合を理由とともに答えよ。

(iii) ランタノイド元素は一般に3価の酸化状態をとる。 ${}^{57}La$, ${}^{58}Ce$, ${}^{59}Pr$, ${}^{60}Nd$, ${}^{61}Pm$, ${}^{62}Sm$, ${}^{63}Eu$, ${}^{64}Gd$ の中で2価の酸化状態もとりやすい元素はどれか理由とともに答えよ。また、4価の酸化状態もとりやすい元素はどれか理由とともに答えよ。なお、 ${}^{57}La^{3+}$ の電子配置はXeの電子配置と同じである。

(b) 標準水素電極と半電池を組み合わせた電池の標準電極電位 E° に関する以下の問い(i)～(iii)に答えよ。なお、標準反応 Gibbs エネルギー $\Delta_r G^\circ$ は $-mFE^\circ$ (m は関与する電子数, $F=96.5 \times 10^3 \text{ C mol}^{-1}$)から求められる。

(i) 酸性条件下で Fe^{3+} が Fe^{2+} に還元される標準電極電位は+0.77 V, Fe^{2+} が Fe^0 に還元される標準電極電位は-0.44 Vである。これらの変化の標準反応 Gibbs エネルギー $\Delta_r G^\circ$ を答えよ。

(ii) 酸性条件下で Fe^{3+} が Fe^0 に還元される標準電極電位を答えよ。

(iii) $[Fe(phen)_3]^{3+}$ (phen は 1,10-フェナントロリン) が $[Fe(phen)_3]^{2+}$ に還元される標準電極電位 E° は+1.12 Vである。(i)の+0.77 Vよりも正側である理由を説明せよ。

基礎化学プログラム	専 門 科 目
-----------	---------

〔Ⅱ〕以下の問い (i) ~ (iii) に答えよ。

(i) 三重点の温度が T_1 , 圧力が p_1 である純物質に関する以下の問い(1)と(2)に答えよ。
 なお, 気体は理想気体であるとする。また, 気体の標準状態の圧力は p° , 気体定数は R で記せ。

- (1) 相律にもとづいて, 三重点での成分の数, 相の数, 自由度 (可変度) を答えよ。
- (2) 三重点での液体の標準化学ポテンシャル $\mu^\circ(l)$ と気体の標準化学ポテンシャル $\mu^\circ(g)$ の差 $\mu^\circ(l) - \mu^\circ(g)$ を表す式を記せ。なお, 液体の化学ポテンシャルは圧力に依存しないものとする。

(ii) 図1に示す競争反応に関する以下の問い(1)~(3)に答えよ。

なお, k_1 , k_2 はそれぞれの反応経路の反応速度定数であり, 両経路の反応次数は1次であるとする。

- (1) 物質 **A** の濃度 $[A]$ の減少速度 $(-d[A]/dt)$ を表す微分方程式を記せ。ただし, t は時間である。
- (2) 物質 **B** の生成速度は反応速度定数 k_2 の大きさに依存するか, 依存しないか。理由とともに答えよ。
- (3) 反応速度定数 k_1, k_2 それぞれの値を決定する方法を記せ。

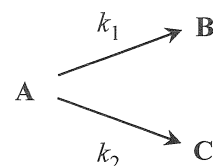


図 1. 競争反応

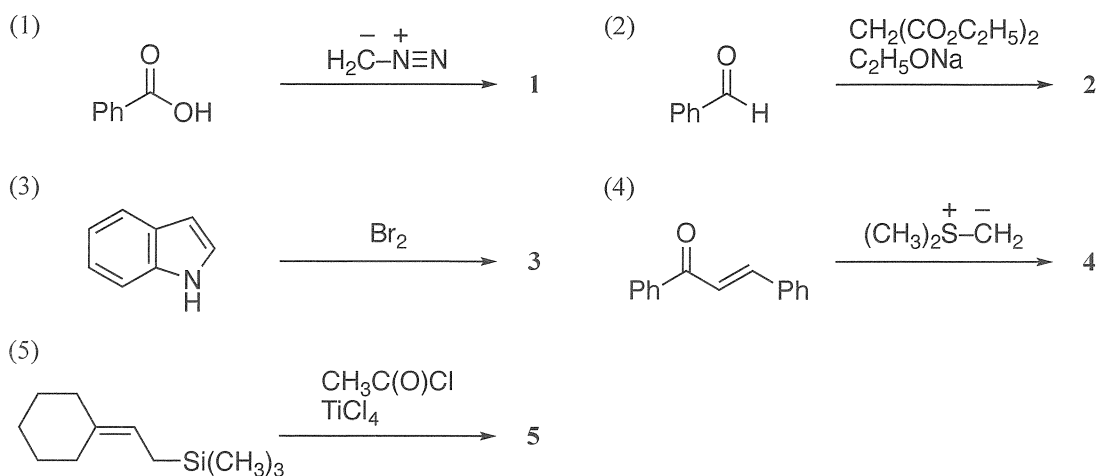
(iii) 原子軌道に電子2個を配置する。電子スピンを考慮して, 以下の問い(1)と(2)に答えよ。

- (1) 2p 軌道に電子を1個, 3p 軌道に電子を1個配置する。配置の仕方の総数を答えよ。
- (2) 2p 軌道に2個の電子を配置する。配置の仕方の総数を答えよ。

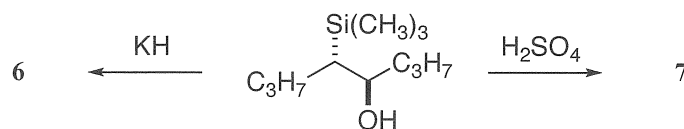
基礎化学プログラム	専 門 科 目
-----------	---------

〔Ⅲ〕以下の問い (i) ~ (iii) に答えよ。

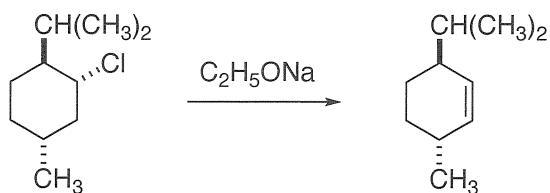
(i) 次の反応(1)~(5)における主な有機生成物 **1**~**5** の構造を記せ。



(ii) 次の反応で得られる主な有機生成物 **6** と **7** の構造を立体化学がわかるように記し、それぞれの生成物が生じる機構を説明せよ。



(iii) 次の E2 脱離で Zaitsev 則に合わないアルケンが生成する理由を説明せよ。



基礎化学プログラム

専 門 科 目

選択問題

[1] 以下の問い(a)と(b)に答えよ。

(a) 結晶に関する以下の問い (i) ~ (iii) に答えよ。

(i) 陰イオンが以下の(1)~(3)の配置 (個数) で密に充填したとき、陰イオンに取り囲まれた間隙が生じる。その間隙に接する陽イオンの半径を r_+ とするとき、陰イオンの半径 r_- との比 r_+/r_- をそれぞれ有効数字2桁で求めよ。必要であれば、

$$\sqrt{2} = 1.414, \sqrt{3} = 1.732 \text{ を用いて計算せよ。}$$

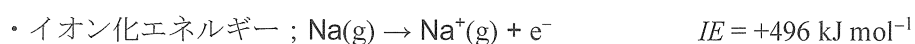
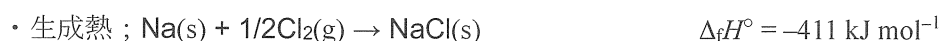
(1) 正四面体 (4 個)

(2) 正八面体 (6 個)

(3) 立方体 (8 個)

(ii) Cu K_{α} 線 ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) を用いて NaCl 結晶の X 線回折測定を行ったところ、(200) 面からの回折線が $2\theta = 31.6^\circ$ に観察された。Na-Cl の原子間距離および NaCl 結晶の格子定数を求めよ。必要であれば、 $\sin 15.8^\circ = 0.272$ を用いて計算せよ。

(iii) 次の値を用い、Born-Haber サイクルにもとづいて NaCl の格子エネルギーを求めよ。



(次ページに続く)

- (b) イオン化エネルギーに関する以下の問い (i) ~ (iii) に答えよ。
- (i) 第 2 周期の元素の原子番号を横軸とし、第一イオン化エネルギーを縦軸として、グラフを作成し、傾向と特徴について説明せよ。
 - (ii) 第一イオン化エネルギーと第二イオン化エネルギーは、一般的にどちらが大きいのか。理由とともに説明せよ。
 - (iii) 同周期の遷移元素の第一イオン化エネルギーはほぼ同じ大きさである。理由を説明せよ。

基礎化学プログラム	専門科目
-----------	------

[2] 以下の問い (i) ~ (iii) に答えよ。

(i) 等核2原子分子に関する以下の問い(1)~(3)に答えよ。

- (1) O_2 と N_2 の分子軌道エネルギー準位図を描き、それぞれの電子基底状態の電子配置を図1にならって記せ。
- (2) O_2 , O_2^+ , N_2 , N_2^+ の結合解離エネルギーの大小を上問(1)の電子配置にもとづいて説明せよ。
- (3) 電子基底状態の O_2 , O_2^+ , N_2 , N_2^+ のうち常磁性の分子をすべて選び、その理由を述べよ。

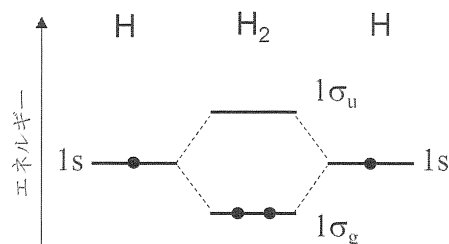


図1. H_2 の分子軌道エネルギー準位図

(ii) 共役ポリエンの π 電子を、炭素鎖に沿った長さ L の1次元の箱型ポテンシャル内の

粒子で近似すると、 π 電子の波動関数は $\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{m\pi x}{L}\right)$ ，そのエネルギーは

$$E = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

と表される。 n はエネルギー準位の量子数、 h は Planck 定数、 m は電子の

質量である。以下の問い(1)と(2)に答えよ。

- (1) $L = 1 \text{ nm}$ のとき、 $x = 0 \text{ nm}$ (分子の末端) と $x = 0.25 \text{ nm}$ の間において、最低エネルギー準位の電子を見出す確率を、有効数字1桁で求めよ。
- (2) ヘキサトリエンにおいて、電子基底状態から第1電子励起状態、第2電子励起状態への遷移エネルギーを、 h, m, L を用いてそれぞれ求めよ。

(iii) van der Waals の状態方程式 $p = \frac{RT}{V_m - b} - a \left(\frac{1}{V_m}\right)^2$ に関する以下の問い(1)~(3)に答

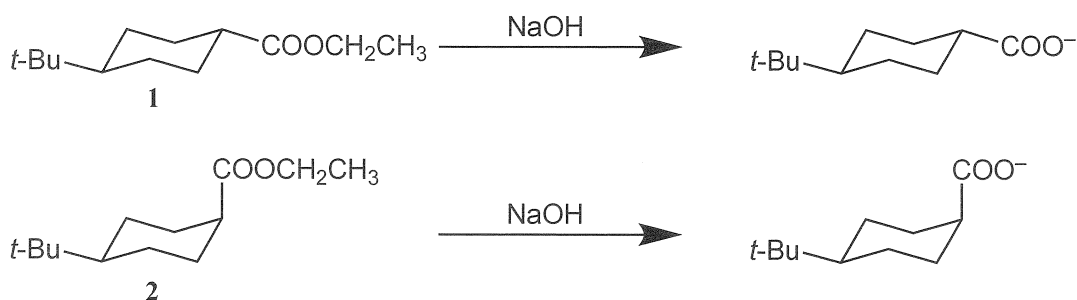
えよ。 V_m はモル体積、 a と b は van der Waals 係数である。

- (1) 臨界温度 T_c 、臨界モル体積 V_c 、臨界圧力 p_c を求めよ。
- (2) 次の①~④のうち最も高い T_c を与えるのはいずれか、上問(1)の結果にもとづいて答えよ。
 - ①分子が大きく、分子間力が大きい。
 - ②分子が大きく、分子間力が小さい。
 - ③分子が小さく、分子間力が大きい。
 - ④分子が小さく、分子間力が小さい。
- (3) n -プロパンの臨界モル体積は $V_c = 204 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ である。 n -プロパン分子を球と見なすと、その半径はいくらか。上問(1)の結果を用いて、有効数字2桁で求めよ。

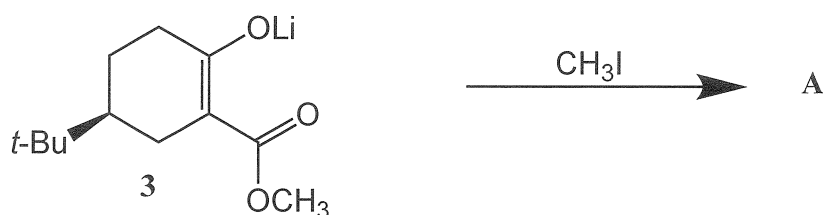
基礎化学プログラム	専門科目
-----------	------

[3] 以下の問い (i) ~ (iii) に答えよ。

(i) Ethyl 4-*t*-butylcyclohexanecarboxylate 立体異性体 **1** と **2** のアルカリ加水分解は、一方の異性体が 20 倍速く進行することが知られている。速く加水分解されると考えられる化合物の番号を記せ。また、**1** と **2** から生じる遷移状態の構造を描き、反応速度に差が生じる理由を述べよ。



(ii) リチウムエノラート **3** にヨウ化メチルを作用させると得られる生成物 **A** の構造を立体化学がわかるように記せ。また、その生成物が立体選択的に生じる理由を遷移状態の構造を示し、説明せよ。



(iii) 化合物 **4** に水素化ホウ素亜鉛を作用させると得られる還元生成物 **B** の構造を立体構造がわかるように記せ。

