

化学プログラム

専門科目

令和5年8月24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） 12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

化学プログラム	専門科目
---------	------

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) 以下の問い(i)と(ii)に答えよ。

(i) 滴下液にチオ硫酸ナトリウム水溶液を用いたヨウ素酸カリウムの酸化還元滴定について、以下の問い(1)と(2)に答えよ。

- (1) この滴定では、ヨウ化カリウムと希硫酸も試薬として使われる。この滴定にかかわる酸化還元反応を化学反応式で記せ。
- (2) ヨウ素酸イオン、チオ硫酸イオン、およびチオ硫酸イオンから生じるアニオンの立体構造をそれぞれ図示せよ。

(ii) 遷移金属錯体の価電子軌道に関する以下の問い(1)～(3)に答えよ。

- (1) 五つのd軌道の形状を、位相がわかるように座標軸とともに図示し、それぞれの軌道の名称を記せ。
- (2) 正八面体型錯体と正四面体型錯体について、d軌道エネルギーの分裂を図示し、d軌道を帰属せよ。
- (3) 図1のようにベンゼン分子は3座配位子として金属に π 配位することができる。ベンゼンの π 電子軌道のうち被占軌道を例にならって図示せよ。また、図示したそれぞれの軌道が金属のs, p, d軌道と相互作用するとき、結合性の相互作用が可能な金属の軌道をすべて描け。

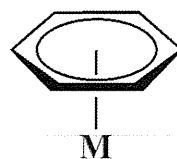
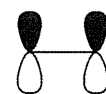


図1



例 エチレンの被占軌道

(次ページに続く)

(b) 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) 熱力学的に安定な炭素の単体は、層状構造をもつグラファイトであるのに対して、ケイ素ではダイヤモンド構造である。なぜ構造が異なるのか理由を記せ。

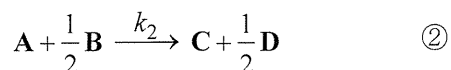
(ii) 室温ではダイヤモンドが熱力学的に安定なグラファイトに変化することはない。理由を記せ。

(iii) 窒素を含むニトロ基や硝酸エステルなど N-O 結合をもつ化合物は不安定で爆発物の原料である。一方、リンを含むリン酸など P-O 結合をもつ化合物は非常に安定である。この相違の理由を記せ。

化学プログラム	専 門 科 目
---------	---------

〔Ⅱ〕以下の問い (i) ~ (iii) に答えよ。

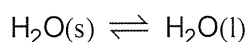
- (i) 物質 **A** と **B** の化学反応の反応次数は、物質 **A** について1次、物質 **B** について1/2次である。同じ化学反応を下記の二つの化学反応式 (①, ②) で表す。以下の問い(1)と(2)に答えよ。なお、 k_1 および k_2 はそれぞれの化学反応式の反応速度定数である。



- (1) 化学反応式①にもとづいて、物質 **C** の濃度の時間変化 ($d[\mathbf{C}]/dt$) を表す微分方程式を答えよ。
- (2) k_1 と k_2 の関係として正しいものを、次の (あ) ~ (お) から選び、記号で答えよ。また、理由も記せ。

- (あ) $k_1 = k_2^2$ (い) $k_1^2 = k_2$ (う) $k_1 = k_2$
 (え) $k_1 = 2k_2$ (お) $2k_1 = k_2$

- (ii) 圧力 1.00 bar での氷 ($\text{H}_2\text{O}(\text{s})$) の融点は 273 K である。 H_2O の相平衡



に関する以下の問い(1)~(3)に答えよ。必要であれば、温度 273 K での H_2O の標準融解エンタルピー $\Delta_{\text{fus}}H^\circ = 6.008 \text{ kJ mol}^{-1}$ を用いよ。なお、 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ は液体の水を表す。

- (1) 温度 273 K, 圧力 1.00 bar での、 H_2O の標準融解エントロピー $\Delta_{\text{fus}}S^\circ$ を有効数字 2 桁 (単位: $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) で答えよ。
- (2) 温度 273 K, 圧力 1.00 bar での、相平衡 $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ の平衡定数 K を有効数字 2 桁で答えよ。
- (3) 氷 80.0 g と水 20.0 g の混合物 I の氷を、圧力を 1.00 bar に保ちながらとこしたところ、氷 30.0 g と水 70.0 g の混合物 II になった。混合物 I と混合物 II の Gibbs エネルギーの差 $G_{\text{I}} - G_{\text{II}}$ を有効数字 2 桁 (単位: kJ mol^{-1}) で答えよ。

(次ページに続く)

(iii) 理想気体が断熱可逆膨張するとき、次式が成り立つ。

$$pV^\gamma = c \quad (c \text{ は定数})$$

p は圧力, V は体積, γ は熱容量比 ($C_{p,m}/C_{v,m}$) であり, $C_{p,m}$ は定圧モル熱容量, $C_{v,m}$ は定容モル熱容量である。また, 理想気体とみなせる単原子分子の並進分配関数 q は次式で表される。

$$q = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V$$

m は単原子分子の質量, k は Boltzmann 定数, T は温度, h は Planck 定数である。
以下の問い(1)と(2)に答えよ。

- (1) $pV^\gamma = c$ の関係を温度 T と体積 V の関係に書き換えよ。
- (2) 単原子気体が断熱可逆膨張する際の並進分配関数の変化として正しいものを, 次の (あ) ~ (う) から選び, 記号で答えよ。また, 並進分配関数の式にもとづいて理由を記せ。

(あ) 増加する (い) 変化しない (う) 減少する

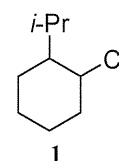
化学プログラム

専門科目

〔Ⅲ〕 以下の問い (i) ~ (iii) に答えよ。

(i) 2-クロロ-1-イソプロピルシクロヘキサン(**1**)の構造と反応に関する以下の問い(1)と(2)に答えよ。

(1) 化合物 **1** には、シス体とトランス体がある。それらのいす形配座をすべて描け。

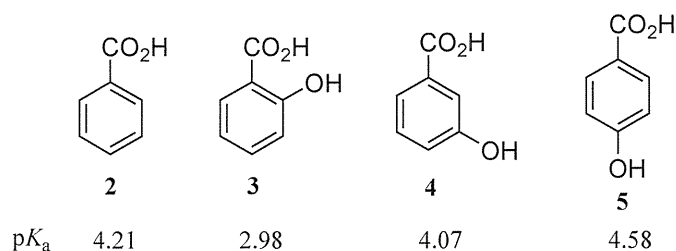


(2) 化合物 **1** のトランス体 0.05 mmol の熱反応を、次の溶液①と②で行った。それぞれの溶液中で優先して生じる生成物の構造を記せ。また、それらの生成物が優先する理由を説明せよ。

溶液①：100%エタノール 10 mL に、10 mmol の $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-\text{Na}^+$ を加えた溶液

溶液②：80%エタノール水溶液 10 mL に、0.1 mmol の $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-\text{Na}^+$ を加えた溶液

(ii) 安息香酸(**2**)とその誘導体 **3-5** のカルボン酸の $\text{p}K_a$ を次に示す。以下の問い(1)~(3)に答えよ。

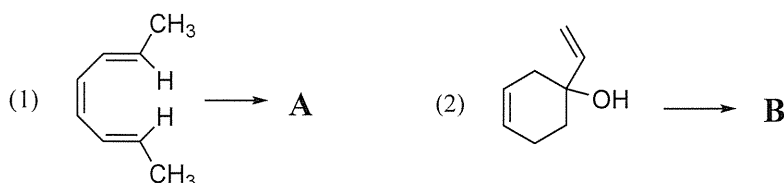


(1) **3** の $\text{p}K_a$ が **2** の $\text{p}K_a$ よりも小さい理由を記せ。

(2) **4** の $\text{p}K_a$ が **2** の $\text{p}K_a$ よりも小さい理由を記せ。

(3) **5** の $\text{p}K_a$ が **2** の $\text{p}K_a$ よりも大きい理由を記せ。

(iii) 以下の熱的なペリ環状反応(1)と(2)のそれぞれで、優先して生じる生成物 **A** と **B** の構造を記し、それらの化合物が優先して生じる理由を述べよ。



化学プログラム

専門科目

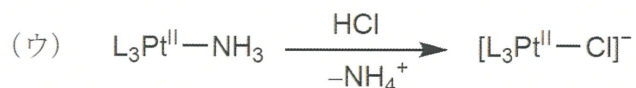
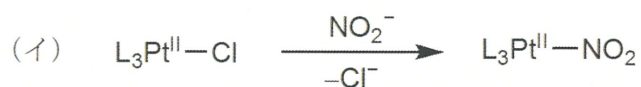
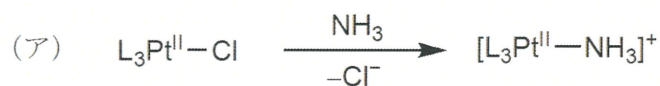
選択問題

[1] 以下の問い(a)と(b)に答えよ。

(a) $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ に NH_3 と NO_2^- を1当量ずつこの順で反応させると, $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)]^-$ が得られた。一方, 同様の反応を NO_2^- , NH_3 の順で行うと, $\text{trans-}[\text{PtCl}_2(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)]^-$ が得られた。以下の問い (i) と (ii) に答えよ。

(i) 二つの反応の過程を構造式で記し, Cl^- , NH_3 , NO_2^- をトランス効果の大きい順に並べよ。

(ii) $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ を出発錯体として用い, $\text{trans-}[\text{PtCl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_2]$ を合成する方法を記せ。なお, 配位子の置換には, 以下の (ア) ~ (ウ) の反応を用いること。L は, 分子性またはアニオン性の配位子を表す。



(次ページに続く)

(b) 以下の問い (i) ~ (iii) に答えよ。必要な場合は以下の定数を用いよ。

Boltzmann 定数 : $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

光速 : $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

Planck 定数 : $h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ J s}$

- (i) ハロゲン元素のヨウ素には、多様な超原子価化合物や超原子価イオンが存在するが、フッ素では稀である。この相違の理由を説明せよ。
- (ii) タングステンの融点は金属の中で最も高く 3695 K であり、凝集エネルギーは $858.56 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。一方、水銀の融点は金属の中で最も低く 234.3 K で、凝集エネルギーは $64.85 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。タングステンの融点と凝集エネルギーおよび水銀の凝集エネルギーを用いて、水銀の融点を計算せよ。計算により得られた融点と実測の融点との差の理由を、化学結合の観点から説明せよ。
- (iii) 水溶液は無色だが、結晶化し固体になると橙色に呈色する半導体がある。この半導体は 500 nm 以下の波長の光を吸収するが、500 nm より長波長の光は吸収しない。この事実から、この半導体が金属的導体になると考えられる最も低い温度 (単位 : K) を答えよ。

化学プログラム	専 門 科 目
---------	---------

[2] 以下の問い (i) ~ (iii) に答えよ。

表 1. C_{2v} 点群の指標表

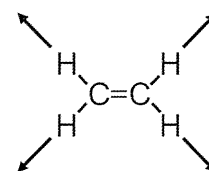
	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

(i) ホルムアルデヒドは C_{2v} 点群に属する分子である。 C_{2v} 点群の指標表を表 1 に示す。
 なお、 x 軸は分子平面に垂直方向にとる。以下の問い(1)と(2)に答えよ。

(1) ホルムアルデヒドの基準振動モードの総数を答えよ。

(2) ホルムアルデヒドの以下の(a)~(d)の基準振動モードの各原子の動きを、例にならって矢印記号を使って図示し、それぞれの既約表現を答えよ。

例：エチレンの CH 対称伸縮振動



既約表現： A_g

- (a) CH 対称伸縮振動
- (b) CH 反対称 (逆対称) 伸縮振動
- (c) CH_2 面内対称変角振動
- (d) CO 伸縮振動

(ii) 温度 T における質量 m の分子の、速さ v の分布関数 $f(v)$ は、以下の Maxwell-Boltzmann 分布の式で与えられる。 k は Boltzmann 定数である。以下の問い(1)~(3)に答えよ。

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right)$$

- (1) 温度 T における質量 m の分子の平均速さを表す式を、 $f(v)$ を含む積分式で記せ。
- (2) 温度 T における質量 m の分子の平均速さを、 k , m , T を用いて示せ。必要に応じて以下の積分公式を利用せよ。

$$\text{積分公式：} \int_0^{\infty} x^3 \exp(-ax^2) dx = \frac{1}{2a^2}$$

- (3) 温度 250.0 K におけるある分子の平均速さが 500.0 m s^{-1} であるとき、温度 1000.0 K での平均速さ (単位： m s^{-1}) を、上問(2)で導いた式にもとづいて算出し、有効数字 2 桁の数値で答えよ。

(次ページに続く)

(iii) 分子分配関数は温度 T の関数であり、運動自由度ごとに以下の一般式で定義される。

$$\text{分子分配関数} = \sum_{i=0}^{\infty} g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$$

ここで k は Boltzmann 定数であり、 g_i と E_i はそれぞれ準位 i の縮重度とエネルギーを表す。2 原子分子の量子数 J をもつ回転準位のエネルギー E_J は、剛体回転子近似を用いると、次のように示される。

$$\text{回転エネルギー } E_J = BJ(J+1)$$

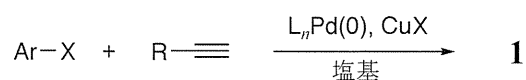
B はエネルギーの単位で表した分子固有の回転定数を表す。以下の問い(1)~(3)に答えよ。

- (1) 2 原子分子の回転量子数 J をもつ分子回転準位の縮重度を答えよ。
- (2) 分子回転の分子分配関数を表す k , B , J , T を含む数式を、和の記号 (Σ) を用いて記せ。
- (3) 分子回転の分子分配関数を、 k , B , T を用いて記せ。ただし、熱エネルギーに比べて、隣接する回転準位間のエネルギー差が十分小さいとする高温近似を適用して、量子数 J を連続変数として扱え。

化学プログラム	専 門 科 目
---------	---------

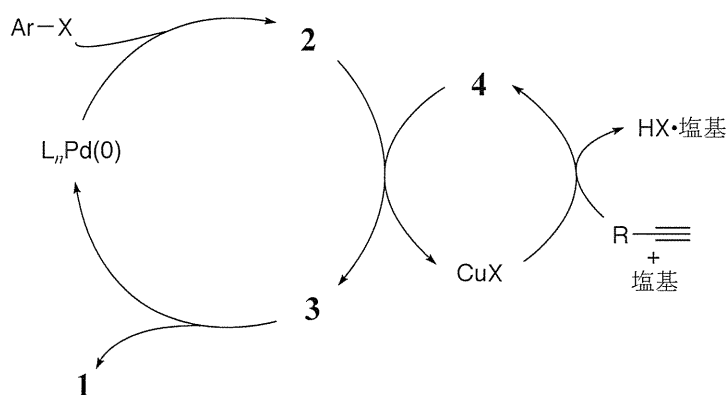
[3] 以下の問い (i) ~ (iii) に答えよ。

(i) パラジウム／銅協働触媒による次のハロゲン化アリアルと末端アルキンの反応について、以下の問い(1)と(2)に答えよ。なお、 L_n は任意の数の配位子を表す。

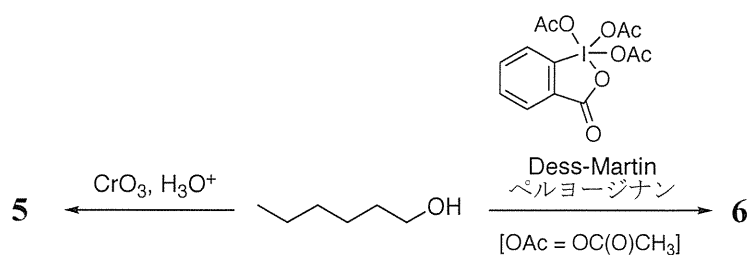


(1) この人名反応の名称を答えよ。

(2) 生成物 **1** および中間体 **2-4** の構造を描き、反応の触媒サイクルを完成させよ。



(ii) 次の反応で得られるヘキサノール由来の主な有機生成物 **5** と **6** の構造を記し、それぞれの生成物が生じる機構を説明せよ。



(iii) 次の Wittig 反応で Z 選択的にアルケンが生成する理由を説明せよ。

