

【出題の意図】

必須問題

〔Ⅰ〕

(a) 分子軌道と電子配置，結合次数の理解度を問う。

(b) 分子やイオンの立体構造の理解度を問う。

(c) 酸塩基の中和反応の理解度を問う。

(d) 溶解度積の理解度を問う。

〔Ⅱ〕

分子軌道法の知識と計算方法を問う。

〔Ⅲ〕

(i) 芳香族求電子置換反応の理解度を問う。

(ii) カチオンの生成を伴う炭素骨格の転位反応の理解度を問う。

(iii) エステルの加水分解における立体効果の理解度を問う。

選択問題

〔1〕

- (a) 吸光分析に関する理解度を問う。
- (b) 周期律に従った化学的性質の類似性の理解度を問う。
- (c) X線回折に関する理解度を問う。

〔2〕 化学において重要な位置を占めている角運動量について、その量子化学的な取り扱いの習熟度、理解度を問う。

〔3〕

- (i) 遷移金属触媒反応の代表例の1つであるワッカー酸化について、その触媒サイクルの各素過程を含めた理解度を問う。
- (ii) スルホキシドの脱離を経る、ケトンのエノンへの酸化反応について、カルボニル化合物や硫黄化合物を用いた基礎的変換反応からなる各段階の理解度を問う。
- (iii) アリルシランの求電子剤との反応における位置選択性や反応形式の理解度を問う。

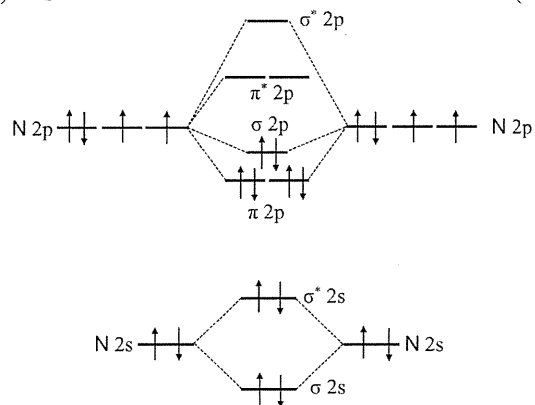
解答例

必須問題

[I]

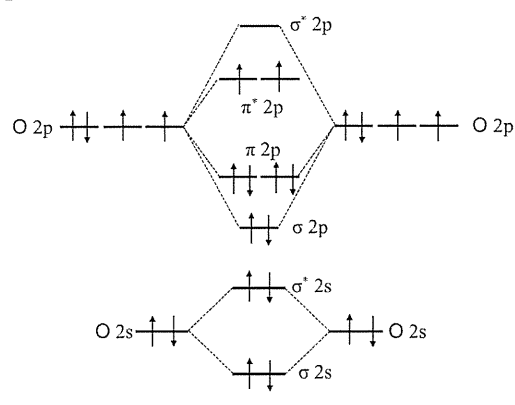
(a)

(1) N_2



結合次数 : 3

(2) O_2



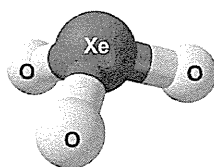
結合次数 : 2

(b)

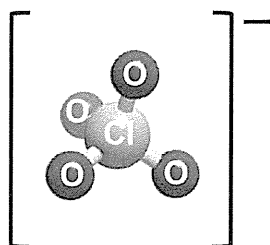
(1) BeCl_2 直線形



(2) XeO_3 三角錐形



(3) ClO_4^- 四面体形



(c)

0.12 mol L^{-1}

(d)

塩化銀 (AgCl) は難溶性で小さな溶解度積をもつ。

飽和 NaCl 水溶液を加え, Cl^- 濃度を高めることで AgCl 沈殿の生成が進み,
水溶液中の Ag^+ を効率よく回収できる。

[II]

(1)

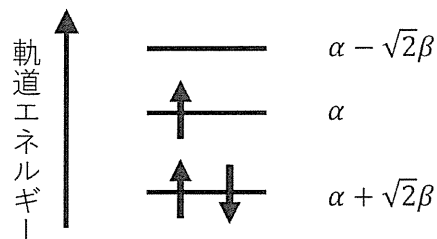
$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = \beta^3 \begin{vmatrix} \frac{\alpha - E}{\beta} & 1 & 0 \\ 1 & \frac{\alpha - E}{\beta} & 1 \\ 0 & 1 & \frac{\alpha - E}{\beta} \end{vmatrix} = \beta^3 \begin{vmatrix} -X & 1 & 0 \\ 1 & -X & 1 \\ 0 & 1 & -X \end{vmatrix}$$
$$= \beta^3 (-X^3 + 2X)$$

解答 $X(X^2 - 2) = 0$

(2) $X = 0, +\sqrt{2}, -\sqrt{2}, E = \alpha - \beta X$

解答 $E = \alpha, \alpha + \sqrt{2}\beta, \alpha - \sqrt{2}\beta$

(3) 解答

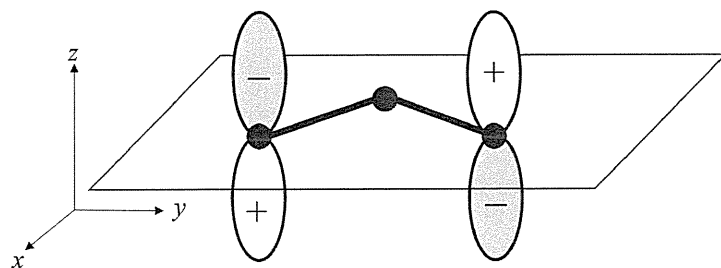


(4)

$$E = \alpha, \quad X = 0, \quad \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad u_1 + u_3 = 0, u_2 = 0, (u_1)^2 + (u_2)^2 + (u_3)^2 = 1$$

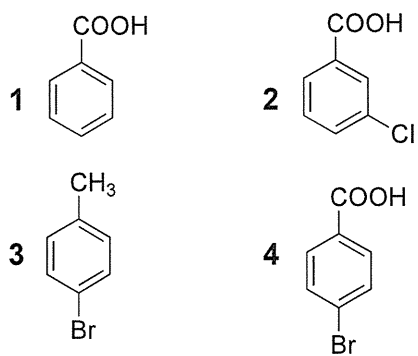
解答 $u_1 = \sqrt{\frac{1}{2}}, u_2 = 0, u_3 = -\sqrt{\frac{1}{2}}, (u_1 = -\sqrt{\frac{1}{2}}, u_2 = 0, u_3 = \sqrt{\frac{1}{2}} \text{も正解})$

(5)

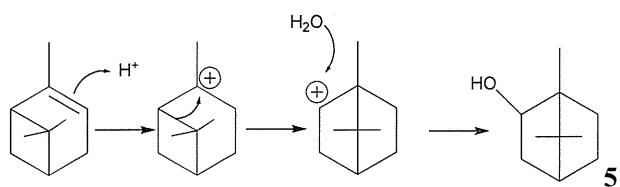


[Ⅲ]

(i)

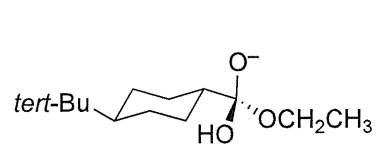


(ii)

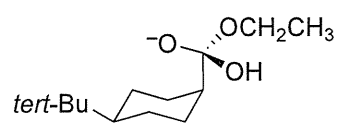


(iii)

7 の加水分解の律速段階で生成する四面体中間体では、1,3-ジアキシャル相互作用が避けられないために大きな立体障害が生じ、結果として、7 の加水分解活性化エネルギーが高くなる。一方、6 から生成する四面体中間体ではこのような相互作用がないため、6 の加水分解は7 に比べて著しく速く進行する。



6から得られる中間体



7から得られる中間体

選択問題

〔 1 〕

(a)

(i) $I = I_0 \exp(-\varepsilon c d)$

(ii) 0.43

(iii) 0.87

(b)

ラジウム (Ra) とバリウム (Ba) は共に 2 族元素であり,
それぞれ同族元素の関係にあり化学的性質が類似しているため。

(c)

(i) 3.2 Å

(ii) 5.6 Å

(iii) 2.2 g cm⁻³

〔 2 〕

(1)

$$\begin{aligned}\hat{L}_x &= -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ \hat{L}_y &= -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \hat{L}_z &= -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)\end{aligned}$$

(2)

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z$$

よって $\hat{L}_x$ と $\hat{L}_y$ は交換可能ではない。

(3)

$$(\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2)Y_{l,m} = (\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2)Y_{l,m} = (c_l - c_m^2)Y_{l,m}$$

となる。角運動量の x 成分の2乗と y 成分の2乗を足したものはかならず0以上であるので、固有値 $(c_l - c_m^2)$ は

$$(c_l - c_m^2) \geq 0$$

であり,

$$c_l \geq c_m^2$$

となる。

(4)

$\hat{L}_+ Y_{l,m}$ の $\hat{L}_z$ の固有値は $(c_m + \hbar)$

$\hat{L}_- Y_{l,m}$ の $\hat{L}_z$ の固有値は $(c_m - \hbar)$

(5)

$$\begin{aligned} \hat{L}_- \hat{L}_+ Y_{l,\max} &= (\hat{L}_x - i\hat{L}_y)(\hat{L}_x + i\hat{L}_y)Y_{l,\max} = (\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + i(\hat{L}_x\hat{L}_y - \hat{L}_y\hat{L}_x))Y_{l,\max} \\ &= (\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar\hat{L}_z)Y_{l,\max} = (c_l - c_{\max}^2 - \hbar c_{\max})Y_{l,\max} = 0 \end{aligned}$$

となり, $Y_{l,\max} \neq 0$ なので, $(c_l - c_{\max}^2 - \hbar c_{\max}) = 0$ となつて,

$$c_l = c_{\max}(c_{\max} + \hbar)$$

が得られる。同様に,

$$\begin{aligned} \hat{L}_+ \hat{L}_- Y_{l,\min} &= (\hat{L}_x + i\hat{L}_y)(\hat{L}_x - i\hat{L}_y)Y_{l,\min} = (\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 - i(\hat{L}_x\hat{L}_y - \hat{L}_y\hat{L}_x))Y_{l,\min} \\ &= (\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 + \hbar\hat{L}_z)Y_{l,\min} = (c_l - c_{\min}^2 + \hbar c_{\min})Y_{l,\min} = 0 \end{aligned}$$

となり,

$$c_l = c_{\min}(c_{\min} - \hbar)$$

が得られる。

(6)

$$c_l = c_{\max}(c_{\max} + \hbar) = c_{\min}(c_{\min} - \hbar)$$

なので, $c_{\max} = c_{\min} + n\hbar$ を上式に代入すると,

$$(c_{\min} + n\hbar)(c_{\min} + n\hbar + \hbar) = c_{\min}(c_{\min} - \hbar)$$

となり, これを整理し $c_{\min}$ について解くと,

$$c_{\min} = -\frac{n}{2}\hbar$$

が得られる。また $c_{\max} = c_{\min} + n\hbar$ に $c_{\min}$ を代入することにより,

$$c_{\max} = \frac{n}{2}\hbar$$

が得られる。(6)の関係式 $c_l = c_{\min}(c_{\min} - \hbar)$ に

$$c_{\min} = -\frac{n}{2}\hbar = -l\hbar$$

を代入すると,

$$c_l = c_{\min}(c_{\min} - \hbar) = -l\hbar(-l\hbar - \hbar) = l(l+1)\hbar^2$$

となる。

(7)

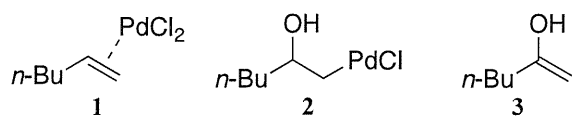
$$c_m = -l\hbar, (-l+1)\hbar, (-l+2)\hbar \cdots (l-2)\hbar, (l-1)\hbar, l\hbar$$

[3]

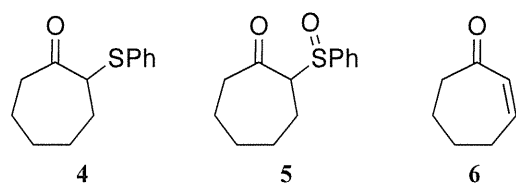
(i)

(1) ワッカー酸化

(2)



(ii)



(iii)

