化 学 専 攻 専門科目

平成 23 年 8 月 23 日 13:30~16:30

注 意 事 項

1. 以下の用紙が配布されている。

問題用紙(表紙を含む) 7枚

解答用紙 8枚

選択問題指定用紙 1枚

下書用紙 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。
- 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用 紙を提出すること。

化 学 専 攻	専門科目
---------	------

以下の必須問題 [Ⅰ] ~ [Ⅲ] の 3 問と、選択問題 [1] ~ [3] のうちから 2 問選ん で計5間に解答せよ。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)~(iv)に答えよ。
 - (i) 次のそれぞれの組み合わせのうち、どちらの電子親和力が大きいか。 不等号(<, >)を用いて表せ。

 - a) C と N b) N と O c) O と F d) F と Cl e) F と l

- (ii) C, N, O, F, CI, I のうち、電子親和力が負の値になる元素をすべてあげよ。
- (iii) 第二周期の炭素の酸化物である CO2 は常温常圧で気体であるが、第三周期のケ イ素の酸化物 SiO₂ は固体である。この理由を結合エネルギー、原子サイズ等の 用語を用いて説明せよ。
- (iv) ハロゲン化アルカリの結晶は、室温で、岩塩型または塩化セシウム型の構造をと る。それぞれの構造でのアルカリ金属イオンの配位数を答えよ。また、そのよう にアルカリ金属イオンによって配位数が異なる理由を説明せよ。
- (b) 銀イオンの錯形成と塩化銀の溶解度に関する以下の問い(i) と(ii) に答えよ。た だし、溶液中に存在する化学種の活量係数はすべて1とする。
 - (i) 水溶液中で銀イオン(Aq⁺)はエチレンジアミン(en)と段階的に錯体を生成する。 en 0.10 M 溶液において, en と結合していない Ag^+ の濃度と銀の総濃度の比 はいくらになるか。有効数字 2 桁で求めよ。ただし、 Ag^+ は en と1:1および1:2 錯体を生成し、それらの錯体の逐次生成定数をそれぞれ $K_1 = 5.0 \times 10^4$ 、 $K_2 = 1.0 \times$ 10^3 とする。また、溶液の pH は en の共役酸の存在が無視できる pH 領域内であ るとし、他の錯イオンや水酸化物の生成、および en 錯体の生成平衡による en 濃度の変化は無視できるものとする。
 - (ii) 上問(i)の en 溶液における AgCl の溶解度は、純水への溶解度と比較してど のように変化するか。AgCI の溶解度積を K_{sp} として,AgCI の溶解度と en 濃度の 関係を表す式を導き, 簡潔に説明せよ。

化 学 専 攻 専門科目

- [Ⅱ] 以下の問い(i)~(iv)に答えよ。
 - (i) 次の会話文を読み、問いに答えよ。
 - 学生 A 「理想気体を断熱膨張させると温度が下がるよね。」
 - 学生 B 「いや、常に温度が下がるわけではなくて、理想気体を断熱膨張させても温度が変わらない場合もあるよ。」
 - (問い) 学生 B が述べているように、理想気体の温度が変わらないように断熱膨張させるには、どのように断熱膨張させればよいか説明せよ。
 - (ii) 次の会話文を読み, 問いに答えよ。
 - 学生 C 「化学反応の平衡定数 K と反応 Gibbs エネルギー $\Delta_{\mathbf{r}}G$ の間には $\Delta_{\mathbf{r}}G = -RT \ln K$ という関係があるね。この式の R は気体定数, T は熱力学温度だよ。」
 - 学生 D 「化学反応が平衡に到達すると $\Delta_r G = 0$ だから、この式によると平衡にあるすべての化学反応の平衡定数が 1 になってしまうけど、それは現実と異なるね。何が誤っているのだろう。」
 - (問い) 学生 D の疑問に答える説明を記せ。
 - (iii) 次の会話文を読み、問いに答えよ。
 - 学生 E 「振動運動の分子分配関数 q_v から、理想気体とみなせる N 個の分子の集団振動分配関数 Q_v を計算するにはどうすればいいだろうか。」
 - 学生 F 「理想気体だから分子間相互作用がはたらかない独立系であり、気体は非局在系だから $Q_v = q_v^N/N!$ で計算できるよ。」
 - (問い) 学生 F が述べた説明の誤りを指摘し、正しい説明を記せ。
 - (iv) 次の会話文を読み、問いに答えよ。
 - 学生G 「二つの電荷 q_1 , q_2 が真空中で距離r離れているときにはたらく力の大きさ F は、真空の誘電率を ε_0 とすると

$$F = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

で与えられるね。」

- 学生 H 「では,この電荷の間のポテンシャルエネルギーU を表す式はどうなるのだろう。」
- (問い) 学生 H が述べているポテンシャルエネルギーU を表す式を導け。

化 学 専 攻	専門科目
---------	------

- [Ⅲ] 次の問い(i)~(iii)に答えよ。
 - (i) 次の反応の反応機構を電子の動きがわかるように一段階ずつ矢印(つ)で図示し、低温(40°C)で反応させた場合と高温(160°C)で反応させた場合の主生成物が異なる理由を説明せよ。なお、低温(40°C)の反応で生成した α -ナフタレンスルホン酸を、硫酸中で 160°C に加熱すると α -ナフタレンスルホン酸: β -ナフタレンスルホン酸の比が 18:82 の混合物になることがわかっている。

(ii) 次のピナコール転位反応の反応機構を一段階ずつ矢印 (で図示し,主生成物の構造式を記せ。その際,転位の選択性が発現する理由を説明せよ。

$$H_3CO$$

OH OH

 H_3O^{\dagger}

OH OH

(iii) 以下の反応の反応機構を電子の動きがわかるように一段階ずつ矢印 (で 図示し、主生成物 A、B、C の構造式を記せ。不斉中心がある場合は、立体化学 を明記せよ。

HO Br NaOH A
$$(C_4H_8O)$$
 H B CN C $(C_{13}H_{13}NO)$

化 学 専 攻	専門科目
---------	------

·選択問題·

- [1]以下の問い(a)と(b)に答えよ。
 - (a) 同じ酸化数の Ni イオンを含む二種の単核錯体, およびその Ni イオンより酸化数が 一つ大きい Fe イオンを含む単核錯体に関する次の実験事実を読み, 以下の問い (i) ~ (ii) に答えよ。

Ni イオンを含む二種の単核錯体の磁気モーメントを室温で測定したところ,それぞれ 2.9, 0.0 B.M. (B.M.はボーア磁子の単位) という値であった。これら二種の Ni 錯体は点群 O_h , D_{4h} , T_d のいずれかに属するが,配位形式(四面体型など)は互いに異なることがわかった。2.9 B.M.を示す Ni 錯体と同じ配位構造および対称性をもつ Fe 単核錯体の室温での磁気モーメントは 5.9 B.M.であった。ただし,この測定で得られた磁気モーメントは中心金属イオンの電子スピンによるもののみであると考えてよい。また,スピン量子数 1/2 の分子の磁気モーメントは $\sqrt{3}$ B.M.である。

- (i) Feイオンの不対電子数はいくらか。理由とともに答えよ。
- (ii) Fe イオンと Ni イオンの酸化数はそれぞれいくらか。
- (iii) 0.0 B.M.の Ni 単核錯体の可能な配位形式を答えよ。
- (b) 弱酸性の一塩基酸 HA の水溶液から有機溶媒への抽出に関する次の文を読み、以下の問い(i)と(ii)に答えよ。ただし、 $pH = -log[H^{+}]$ とする。

水相の pH を変化させて HA の分配比 D を測定した。D は,pH < 3 の領域において一定になり $\log D$ = 3.0 であった。また,pH > 7 では $\log D$ と pH に傾き-1 の直線関係が得られ,pH = 7.8 において D = 1.0 となった。ただし,HA は有機相では解離しないとする。また,いずれの相においても HA の会合は起こらないとする。

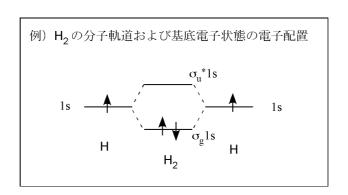
- (i) 抽出平衡での HA の分配定数を K_D ,酸解離定数を K_a として,HA の分配比 D と水相の水素イオン濃度 $[H^{\dagger}]$ の関係式を導け。
- (ii)上間(i)で導いた関係式と上記のデータを用いて、 $\log K_D$ と $\log K_a$ の値をそれぞれ有効数字 2 桁で求めよ。また、その導出の過程も簡潔に説明せよ。

化 学 専 攻	専門科目
---------	------

- [2] 以下の問い(i)と(ii)に答えよ。
 - (i) 下の例にならって、以下の電子配置(1) \sim (3)から生じる原子の電子状態の項をすべて記述せよ。
 - (1) 1s¹2p¹ (2) 2p¹3p¹ (3) 2p²

 (9) 1s¹の電子配置と項

 1s **** ²S_{1/2}
 - (ii) 以下の問い(1)~(3)に答えよ。
 - (1) 下の例にならって、NO分子の分子軌道および基底電子状態の電子配置を各原子の原子軌道とともに図示せよ。このとき、N原子とO原子の各原子軌道の相対的なエネルギー関係もわかるように示せ。ただし、原子軌道は2s以上の軌道のみについて描けばよい。



- (2) 上問(1)で描いた各分子軌道に軌道の名称を上の例にならって記せ。また, NO 分子の基底電子状態の電子配置から生じる項を記述せよ。
- (3) 三つの化学種 NO, NO $^+$, NO $^-$ の結合エネルギーの大きさの順序を理由とともに答えよ。

化 学 専 攻 専門科目

- [3] カルボニル化合物の構造と反応性に関する以下の問い(i)~(ii)に答えよ。
- (i) カルボニル化合物は、一般に、ケト形とエノール形の互変異性体の混合物として存在する。以下の問い(1)と(2)に答えよ。
 - (1) シクロヘキサン-1,3-ジオンの核磁気共鳴(NMR)スペクトルを重クロロホルム中 25°Cで測定したところ,互変異性体のうち,二つの構造が検出された。シクロヘキサン-1,3-ジオンの互変異性体の構造をすべて記し,検出された二つの構造を○で囲め。また,その二種類の異性体のみが観測された理由を述べよ。
 - (2) アセトンはケト形が非常に安定であるため、ケト形構造を NMR 分光法で同定する ことは可能であるが、エノール形構造の存在を NMR 分光法で直接観測することは 困難である。アセトンのエノール形構造が存在することを明らかにする実験を提案せよ。
- (ii) -78 °C で、2-メチルシクロヘキサノンに過剰量のリチウムジイソプロピルアミド (LDA)を反応させエノラートを発生させたあと、その反応溶液にベンズアルデヒド を加え、エノラートと反応させた。反応後、水を加え、エーテルで有機物の抽出操 作を行うと、主生成物として分子式 $\mathbf{C}_{14}\mathbf{H}_{18}\mathbf{O}_{2}$ の化合物 \mathbf{A} が得られた。化合物 \mathbf{A} の 構造を記し、化合物 \mathbf{A} が主生成物として生じる理由を述べよ。
- (iii) ホルムアルデヒドとメチルリチウムを反応させ、水を加えて有機化合物 B を得た。化合物 B の構造を記し、その化合物が得られる理由を、カルボニル基のπ結合の分子軌道を描いて説明せよ。