

専門科目(化学専攻)

27大修

化学(基礎)

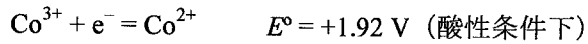
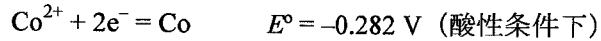
午前9時30分～11時30分

注意事項

1. 次の問題1～3のすべてに解答せよ。
 2. 解答は1題ごとに別々の解答用紙に記入せよ。
 3. 各解答用紙には、必ず問題番号および受験番号を記入せよ。
 4. やむを得ず解答用紙の裏側に解答する場合には、その表側にその旨を明記せよ。
 5. 英語で解答してもよい。
-

1. つぎの間 a)~e)に答えよ。

a) 以下の半電池反応式とそれぞれの標準電極電位を用いて、酸性水溶液中の Co^{2+} が標準状態で不均化するかどうかを判定せよ。また、その理由を 2~3 行程度で説明せよ。

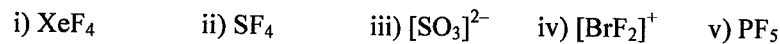


b) 15 族元素の最高酸化数は+5 である。しかし実際は As、Sb、Bi と高周期に向かうに従って、酸化数は+5 よりも+3 をとりやすくなる。この理由を 2~3 行程度で説明せよ。

c) X 線回折法の原理と得られる情報をつぎのキーワードをすべて用いて、4~5 行程度で説明せよ。(キーワード： 結晶面、回折、Bragg の式)

d) 2 族元素の炭酸塩 MCO_3 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$) は熱分解し、酸化物 MO を生成する。その熱分解温度が高い順に炭酸塩を並べよ。また、そのように考えた理由を説明せよ。

e) 以下の分子およびイオンの構造を表すのに最適なものを下記 (ア) ~ (コ) より選べ。



(ア) 直線形、(イ) 折れ線形、(ウ) T 字形、(エ) 三方錐型、(オ) 平面三角形

(カ) 四面体形、(キ) 平面四角形、(ク) シーソー形、(ケ) 四方錐形、(コ) 三方両錐形

2. 以下の問 a)、b)に答えよ。

a) 水素類似原子に対する Bohr モデルでは、

$$\text{①遠心力とクーロン力の釣り合い： } m_e v^2 = \frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\text{②角運動量が満たすべき条件： } m_e v r = n\hbar \quad (n=1,2,3,\dots)$$

を適用する。ただし、 m_e は電子の質量、 v は円運動する電子の速度、 Z は核の陽子数で水素の場合は 1、 e は電気素量、 r は電子の円運動の半径、 ϵ_0 は真空の誘電率、 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ (h はプランク定数) である。電子の質量が核に比べて無視できるほど小さいとして、下の問に答えよ。

i) 水素類似原子の電子エネルギー E_n は、 $E_n = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ で与えられる。①と

②を利用して、 E_n を表す式を v と r を含まない形で導け。

ii) 水素原子のイオン化エネルギー I_H を、i) の結果に基づいて表せ。

iii) Li^{2+} のイオン化エネルギーは I_H の何倍か答えよ。

iv) $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}^{2+} + e^-$ のイオン化エネルギーは、前問 iii) の Li^{2+} のイオン化エネルギーと値が異なる。その原因を 2 行程度で説明せよ。

b) 分子 A の励起状態 A^* は以下の 2 つの素反応で消失する。下の問に答えよ。



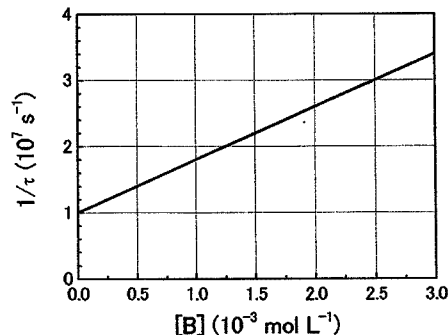
ただし、 $h\nu$ は光子、 B は反応物、 P は生成物を表し、 k_1 、 k_2 はそれぞれ (1)、(2) の反応の速度定数である。なお、 B は大過剰に存在し、その濃度変化は無視できるものとする。また、 A^* の初期濃度を $[A^*]_0$ とする。

i) A^* が消失する反応の速度式を表せ。

ii) 前問 i) の速度式を解いて A^* の濃度 $[A^*]$ を時間 t の関数として表せ。

iii) $[A^*]$ が $[A^*]_0$ から $\frac{[A^*]_0}{e}$ (ただし、 e は自然対数の底) となるまでの時間を A^* の寿命 τ とするとき、 τ を k_1 、 k_2 を用いて表せ。

iv) τ の逆数と B の濃度 $[B]$ の関係は下図のようになった。 k_1 、 k_2 を求めよ。

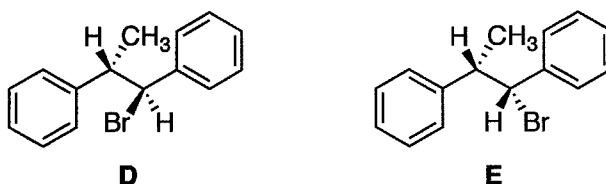


3. 以下の問 a)~e)に答えよ。

a) 三種のヨードアルカン **A** ~ **C** を、 S_N1 反応の起こりやすい順に並べよ。同様に、 S_N2 反応の起こりやすい順に並べよ。また、それぞれについて、その順序になる理由を簡潔に述べよ。

ヨードエタン (**A**) 2-ヨードプロパン (**B**) 2-ヨード-2-メチルプロパン (**C**)

b) 臭化物 **D**、**E** に塩基を作用させて E2 反応を行った。それぞれの主生成物の構造を示せ。また、そのように考えた理由を述べよ。

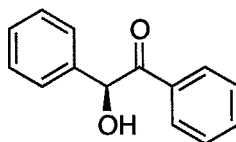


c) 1,3-ブタジエンに -15°C で臭素を作用させると、3,4-ジブロモ-1-ブテンが主生成物として生じた。一方、この臭素化反応を 60°C で行くと、1,4-ジブロモ-2-ブテンが主生成物となった。下の問に答えよ。

i) -15°C におけるこの反応の機構を示せ。

ii) この反応の主生成物が温度により異なる理由を、反応機構に基づいて説明せよ。

d) つぎの光学活性な α -ヒドロキシケトンに関する問に答えよ。



i) この化合物の絶対立体配置を R,S 表記で示せ。

ii) この化合物のカルボニル基を還元し、1,2-ジオールを合成する。このとき生成する可能性のある立体異性体の構造をすべて示し、それらがキラルか、アキラルかを付記せよ。

e) クロロベンゼンの混酸 (HNO_3 , H_2SO_4) によるニトロ化を考える。つぎの事項について、有機電子論の考え方にに基づき説明せよ。

i) 同条件におけるベンゼンのニトロ化と比較した反応速度の大小

ii) 配向性