

専門科目（午前）

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. 解答は一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記入せよ。
 5. 英語で解答してもよい。
-

1. 以下の問 a)、b)に答えよ。

a) 313 K の水 40.0 g からなる系 1 と、273 K の氷 10.0 g からなる系 2 がある。これらの系を断熱容器の中で混合したところ、平衡に達して温度が T K となった。以下の間に答えよ。ただし、水と氷の体積変化や容器の熱容量は無視する。水の比熱は温度によらず $4.00 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ 、氷の融解熱は 320 J g^{-1} 、氷の融点は 273 K とし、必要なら、 $\ln 0.9233 = -0.0798$ 、 $\ln 1.0586 = 0.0570$ を用いよ。

- i) 温度 T を求めよ。
- ii) 系 1 のエントロピー変化を求めよ。
- iii) 全系のエントロピー変化を求めよ。

b) 水素原子のように原子核と 1 個の電子からなる水素類似原子の電子エネルギーは

$$E_n(Z) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^2 e^2}{2n^2 a_0} \quad (1)$$

である。ただし、 Z は原子番号、 e は電気素量、 n は主量子数、 a_0 は Bohr 半径、 ϵ_0 は真空中の誘電率である。つぎの間に答えよ。

i) 原子番号が Z の水素類似原子のハミルトニアンは次式で表される。

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \nabla^2 + V(r) \quad (2)$$

ただし、 \hbar は Planck 定数、 μ は原子核と電子の換算質量、 ∇^2 はラプラス演算子、 r は原子核と電子の距離である。ハミルトニアン中の $V(r)$ を具体的に記せ。

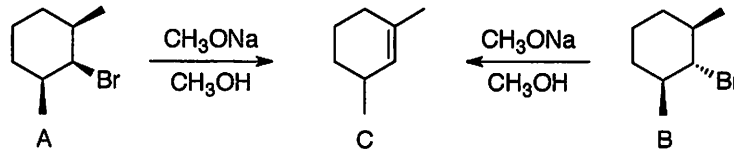
- ii) 水素類似原子の束縛状態の波動関数が依存するすべての量子数を記せ。また、それらの量子数について、とり得る値の範囲を含めて、合わせて 5 行以内で説明せよ。
- iii) イオン化ポテンシャルが 54.4 eV と 666 eV の水素類似原子は何か。それぞれの元素名を答えよ。ただし、水素原子のイオン化ポテンシャルは 13.6 eV である。

2. 以下の問 a)~e)に答えよ。

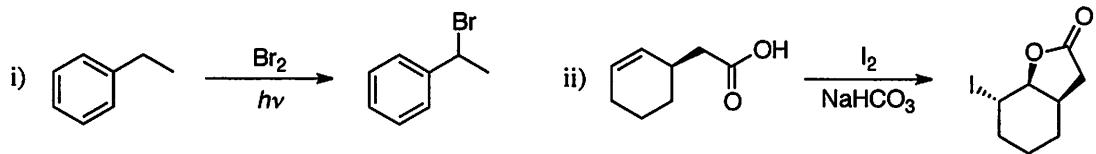
a) つぎの i) および ii) それぞれについて、化学種 **I**、**II** のうち、太字で示した水素の酸性度が高いのはどちらか。簡単な理由と共に答えよ。



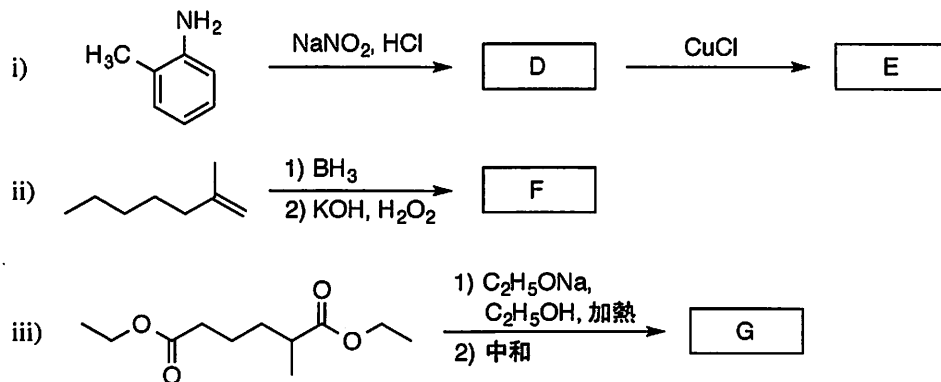
b) つぎに示す臭化物 **A**、**B** を、それぞれナトリウムメトキシドで処理すると同一の生成物 **C** が得られる。このとき、**A** からの反応は、**B** からの反応に比べかなり速い。その理由を簡潔に説明せよ。



c) つぎに示した変換反応 i)、ii)の機構をそれぞれ示せ。



d) つぎの反応の主生成物 **D**~**G** の構造を示せ。ただし、相対立体化学は考慮しなくてよい。

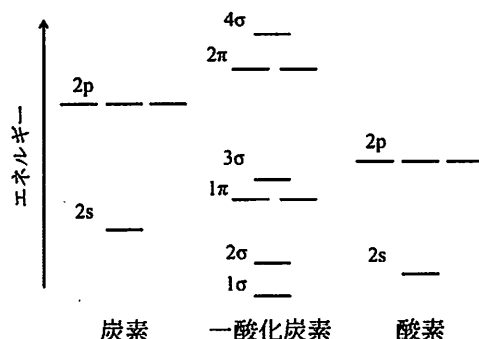


e) トルエンを出発物質として、スルホン化を経て 2,6-ジブロモトルエンを合成する方法を示せ。

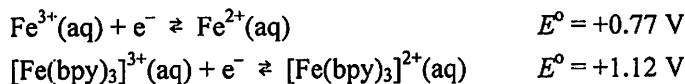
3. 以下の問 a)~d)に答えよ。

a) 以下の図は一酸化炭素の模式的な分子軌道図である。つぎの問に答えよ。

- i) 一酸化炭素の HOMO および LUMO を構成する軌道を図中から選び、それぞれ答えよ。
- ii) 炭素の原子軌道は、酸素のそれと比べてより高エネルギー側に位置している。つぎのキーワードをすべて用い、この理由を 2~3 行程度で説明せよ。
(キーワード：遮蔽、有効核電荷)



b) 2,2'-ビピリジン (bpy) の鉄錯体 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ と $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$ の全安定度定数をそれぞれ $\beta_{\text{Fe(II)}}$ 、 $\beta_{\text{Fe(III)}}$ とする。下記の酸化還元電位を用いて、300 K における $\ln(\beta_{\text{Fe(II)}}/\beta_{\text{Fe(III)}})$ を求めよ。ただし、気体定数は $8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、ファラデー定数は 96000 C mol^{-1} とする。



c) HF 結合のイオン性は、双極子モーメントに基づき 40% と見積もることができる。同様に、HCl 結合のイオン性を求めよ。ただし、双極子モーメントは HF で 1.80 D、HCl で 1.10 D とする。また、原子間距離は HF で 92.0 pm、HCl で 130 pm とする。

d) 希薄な水溶液系における酸塩基平衡に関し、つぎの問に答えよ。ただし、溶液中のすべての化学種の活量係数は 1 とする。

- i) 水酸化アンモニウムの塩基解離定数を K_b 、水のイオン積を K_w としたとき、濃度 $C \text{ mol L}^{-1}$ の水酸化アンモニウム水溶液の水素イオン濃度を、 K_w 、 K_b 、 C のいずれかまたはすべてを用いて表せ。
- ii) 純水を大気中に放置したところ、大気中の二酸化炭素が溶解し平衡に達した。この溶液の水素イオン濃度を測定したところ、 $C \text{ mol L}^{-1}$ であった。炭酸の一段階酸解離定数、二段階酸解離定数をそれぞれ K_{a1} 、 K_{a2} としたとき、溶液中の炭酸イオン濃度を C 、 K_{a1} 、 K_{a2} のいずれかまたはすべてを用いて表せ。ただし、水酸化物イオン濃度は無視できるほど小さく、水の自己プロトリスは無視してよい。