

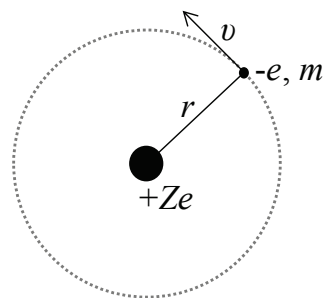
環境科学院環境物質科学専攻
 平成 29 年 4 月入学修士課程（博士前期課程）（秋季）
 平成 28 年 10 月入学修士課程（博士前期課程）
 入学試験問題（基礎化学選抜）

物理化学系（、）および有機化学系（、）合計 4 題が出題されている。すべてに解答せよ。

以下の設問 I、II に答えよ。それぞれ解答用紙 1 枚を用い、問題番号欄 に「1-I」あるいは「1-II」を記入すること。

I. 次の文を読み、問 1)~5) に答えよ。

電荷 $-e$ の電子が、電荷 $+Ze$ の原子核の周りを等速円運動しているとする古典的な原子モデルは、ボーアの原子モデルとして知られている。いま電子と原子核の間に働く (あ) と、電子に働く (い) とが釣り合っていることから、電子の質量を m 、電子の速さを v 、電子と原子核の距離を r 、真空の誘電率を ϵ_0 とすれば、



$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \text{(A)} \quad \text{(式 1)}$$

となる。一方、電子がもつエネルギー E は、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和であるから、

$$E = \text{(B)} \quad \text{(式 2)}$$

が成立する。よって、(式 1) と (式 2) より v^2 を消去し、

$$E = \text{(C)} \quad \text{(式 3)}$$

となる。さらに、角運動量 mvr が $h/(2\pi)$ の正の整数 (n) 倍しかとらない (ボーアの量子条件) とすると、

$$mvr = \frac{nh}{2\pi} \quad \text{(式 4)}$$

であるから、このときの半径とエネルギーをそれぞれ r_n 、 E_n とし、(式 1) と (式 4) から v を消

去して、

$$r_n = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{\pi m Z e^2} \quad (\text{式 5})$$

となる。また、(式 3)と(式 5)より

$$E_n = \boxed{\text{(D)}} \quad (\text{式 6})$$

と表記できる。

1) 、にあてはまる語句を記せ。

2) にあてはまる式を、次の中から 1 つ選び記号で答えよ。

(a) $\frac{mv^2}{2r}$ (b) $\frac{mv^2}{r}$ (c) $\frac{2mv^2}{r}$ (d) $\frac{mv^4}{2r}$

3) にあてはまる式を、次の中から 1 つ選び記号で答えよ。

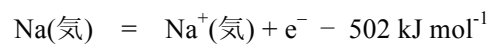
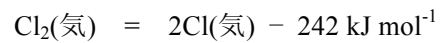
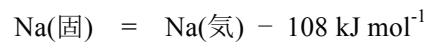
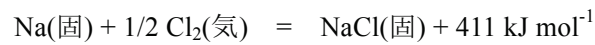
(a) $mv^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ (b) $-\frac{mv^2}{2} - \frac{Ze^2}{\pi\epsilon_0 r}$ (c) $\frac{mv^2}{2} - \frac{2e^2}{Z\pi\epsilon_0 r}$ (d) $\frac{mv^2}{2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

4) 、にあてはまる式を記せ。

5) 基底状態にある水素原子から電子を取り去るのに必要なエネルギーを E_H とすると、 Li^{2+} から電子を取り去るのに必要なエネルギーは E_H の何倍になるか、答えよ。

II. 以下の問 1)~4)に答えよ。

- 1) 第1イオン化エネルギー E_i および電子親和力 E_{ea} とは何かを説明せよ。
- 2) 窒素原子が負の、炭素原子と酸素原子が正の E_{ea} をもつ理由を述べよ。
- 3) イオン結晶の格子エネルギー E_c は実験的に直接求めることはできないが、ボルン-ハーバーサイクルにより、 E_i , E_{ea} を含む熱力学データから間接的に求めることができる。下記の熱力学データを用いて、塩化ナトリウム NaCl の格子エネルギーを計算せよ。



- 4) NaCl 型構造をとる次のイオン結晶を、格子エネルギーが大きい順に並べよ。また、その理由も述べよ。

NaCl, KI, RbI, LiF

2

以下の設問 I、II に答えよ。それぞれ解答用紙 1 枚を用い、問題番号欄 に「2-I」あるいは「2-II」を記入すること。

I. 次の文を読み、問 1)~4)に答えよ。必要があれば以下の数値を用いよ。

水のモル質量 18.0 g mol^{-1} 、 273 K における氷の融解熱 335 J g^{-1} 、

水の定圧比熱 $4.18 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ 、氷の定圧比熱 $2.01 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ 、 $\ln(273/265) = 2.97 \times 10^{-2}$

$1 \text{ atm} (= 1.013 \times 10^5 \text{ Pa})$ 、 265 K の過冷却水 1 mol が氷になる過程にともなうエンタルピー変化 ΔH とエントロピー変化 ΔS を以下の手順で考える。

始状態を 265 K の水、終状態を 265 K の氷とすると、エンタルピーとエントロピーはどちらも (あ) であるから、その変化量は変化の道筋には依存しない。したがってこの変化は、複数の (い) 過程に代えて計算することが可能であり、水の凝固点を 273 K とすると、以下の 3 つの (い) 過程を組み合わせると ΔH と ΔS を記述することができる。

過程① 水 (265 K) \rightarrow 水 (273 K)、 $\Delta H_1, \Delta S_1$

過程② 水 (273 K) \rightarrow 氷 (273 K)、 $\Delta H_2, \Delta S_2$

過程③ 氷 (273 K) \rightarrow 氷 (265 K)、 $\Delta H_3, \Delta S_3$

したがって ΔH と ΔS は $\Delta H_1, \Delta H_2, \Delta H_3, \Delta S_1, \Delta S_2, \Delta S_3$ を用いて記述するとそれぞれ、

$$\Delta H = \text{ 式 1 }$$

$$\Delta S = \text{ 式 2 }$$

と表せる。

- 1) (あ) 、 (い) に入る適切な語句を記せ。
- 2) 式 1 と 式 2 を完成させよ。
- 3) 過程①~③のエンタルピー変化 $\Delta H_1, \Delta H_2, \Delta H_3$ とエントロピー変化 $\Delta S_1, \Delta S_2, \Delta S_3$ をそれぞれ有効数字 3 桁で求めよ。また、 ΔH と ΔS の値をそれぞれ有効数字 3 桁で求めよ。計算の途中経過も記述し、単位も記述すること。
- 4) 265 K における Gibbs 自由エネルギー変化 ΔG を求め、この過程が可逆か不可逆であるかを判断せよ。

II. $A \rightarrow B$ の一次反応において、 A 、 B の初濃度はそれぞれ $a \text{ mol L}^{-1}$ 、 0 mol L^{-1} である。以下の問 1)~3) に答えよ。必要があれば以下の数値を用いよ。

$$\ln 1.25 = 0.22, \ln 1.5 = 0.41, \ln 2 = 0.69, \ln 5 = 1.6$$

- 1) ある時間 t における B の濃度を $x \text{ mol L}^{-1}$ 、速度定数を k として、この反応の速度式を a 、 x および k を用いて表せ。
- 2) 温度 25°C では A が 20% 減少するのに 15 分が必要であった。 25°C における k の値 ($k_{25^\circ\text{C}}$) を有効数字 2 桁で求め、単位を含めて答えよ。
- 3) 35°C における k の値 ($k_{35^\circ\text{C}}$) を、 $k_{25^\circ\text{C}}$ と反応の活性化エネルギー (E_a) を含む式で表せ。

3

以下の設問 I、II に答えよ。それぞれ解答用紙 1 枚を用い、問題番号欄 に「3-I」あるいは「3-II」を記入すること。

I. 化合物の構造に関する以下の問に答えよ。

1) 次の化合物の構造式を描け。

a) 2-pentanone

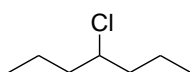
b) (*E*)-3-methyl-2-pentenal

c) 2-methyl-6-heptyn-2-ol

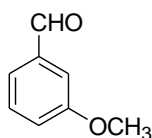
d) 1-naphthol

2) 次の化合物の IUPAC 名を書け。

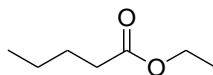
a)



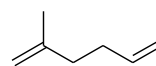
b)



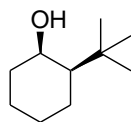
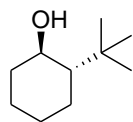
c)



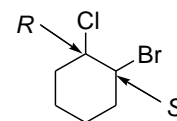
d)



3) 次の 2-*tert*-butyl-1-cyclohexanol のトランスおよびシス異性体について、それぞれ最も安定なす型立体配座を描け。どちらの立体異性体がより安定か理由とともに示せ。また、各々の立体異性体についてキラル中心の絶対立体配置を *R*、*S* の記号を用いて、記入例にしたがい表示せよ。

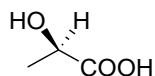


(記入例)



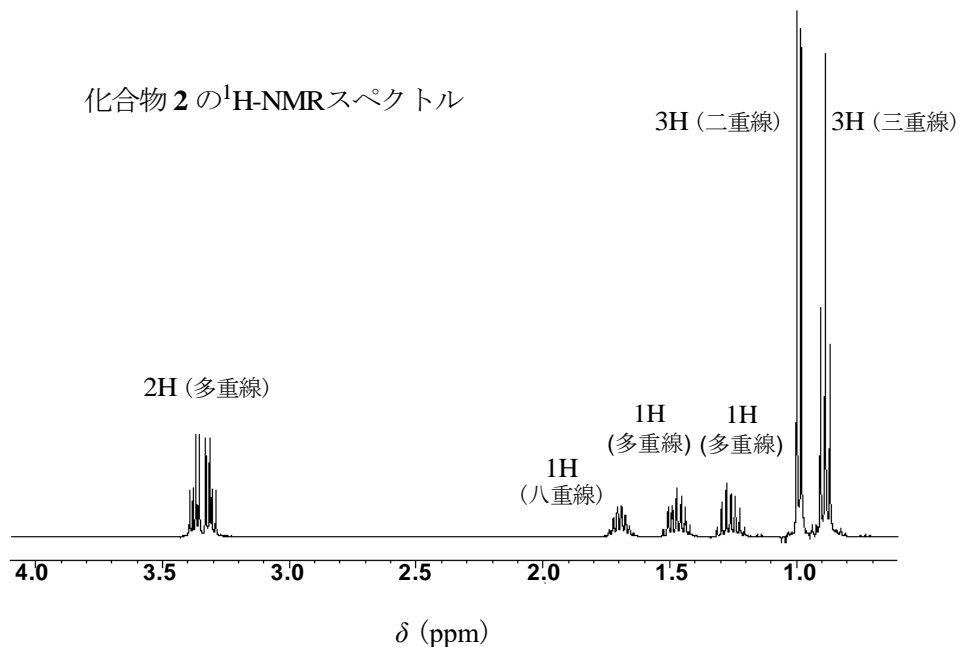
4) (*2S,3S*)-2,3-dichloropentane の構造式を立体化学がわかるように記入例にしたがって描け。さらに 3 つのねじれ型配座を C_2-C_3 の結合に沿って見通す Newman 投影法で描け。

(記入例)



II. 以下の間に答えよ。

- 1) 分子式が $C_5H_{11}Br$ である化合物 **1**、**2** について以下の間に答えよ。
- a) 化合物 **1** は、 1H -NMR スペクトルにおいて、 $\delta = 1.0$ ppm と $\delta = 3.3$ ppm にそれぞれ一重線を面積比 9:2 で示した。化合物 **1** の構造式を描け。
- b) 化合物 **2** は、不斉炭素原子を有する構造異性体の中で S_N2 反応に対する速度が最も大きい。また、**2** は下の 1H -NMR スペクトルを示す。スペクトル中の 1H、2H、3H はそれぞれのピークに対応する水素原子数を示す。また、 CH_2 基は不斉炭素原子の影響で複雑な分裂パターン(多重線)となる。**2** の構造式を描け。ただし、立体化学については示さなくてよい。



- 2) 以下の組み合わせのそれぞれについて、不等式を用いて順に記号で示せ。

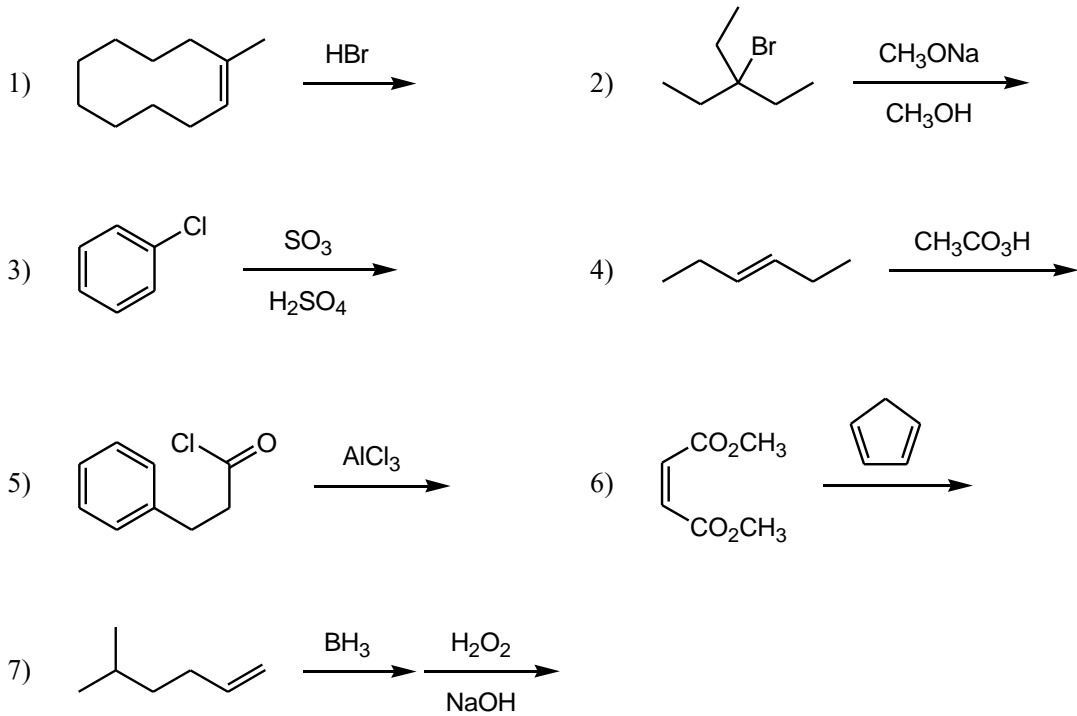
(例: (イ) > (ロ) > (ハ))

- a) (イ) エタノール (ロ) 酢酸イオン (ハ) アセトアルデヒドの炭素-酸素結合の長さ
- b) (イ) アセチレン (ロ) ベンゼン (ハ) エチレンの炭素-炭素結合の長さ
- c) (イ) ブタン酸 (ロ) 3-クロロブタン酸 (ハ) 2-クロロブタン酸の酸としての強さ
- d) (イ) トルエン (ロ) ニトロベンゼン (ハ) ブロモベンゼンの芳香族求電子置換反応の速度

4

以下の設問 I、II に答えよ。それぞれ解答用紙 1 枚を用い、問題番号欄 に「4-I」あるいは「4-II」を記入すること。

I. 次の 1) ~ 7) の反応で主に生成する有機化合物の構造式を描け。



II. 次の 1) ~ 3) の反応について電子対の移動を示す矢印を用いて、反応の過程を順を追って説明せよ。

