

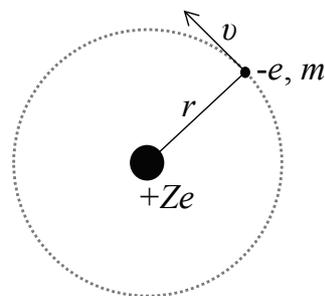
環境科学院環境物質科学専攻
 平成 29 年 4 月入学修士課程（博士前期課程）（秋季）
 平成 28 年 10 月入学修士課程（博士前期課程）
 入学試験問題（基礎化学選抜）

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。

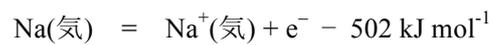
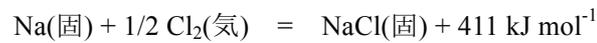
(a) $mv^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ (b) $-\frac{mv^2}{2} - \frac{Ze^2}{\pi\epsilon_0 r}$ (c) $\frac{mv^2}{2} - \frac{2e^2}{Z\pi\epsilon_0 r}$ (d) $\frac{mv^2}{2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

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

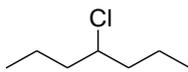
b) (*E*)-3-methyl-2-pentenal

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

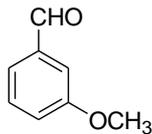
d) 1-naphthol

2) 次の化合物の IUPAC 名を書け。

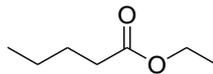
a)



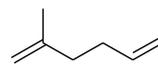
b)



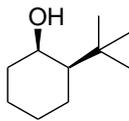
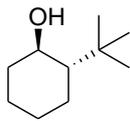
c)



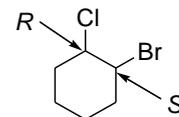
d)



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イース型立体配座を描け。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。

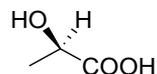


(記入例)



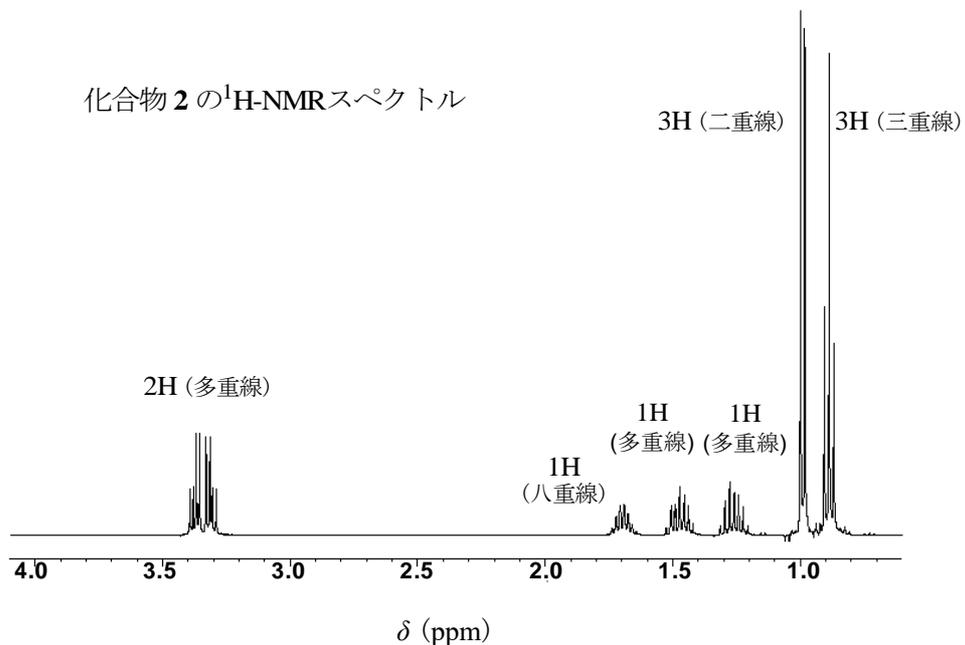
4) (*2S,3S*)-2,3-dichloropentane の構造式を立体化学がわかるように記入例にしたがって描け。さらに 3 つのねじれ型配座を C_2-C_3 の結合に沿って見通す Newman 投影法で描け。

(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。

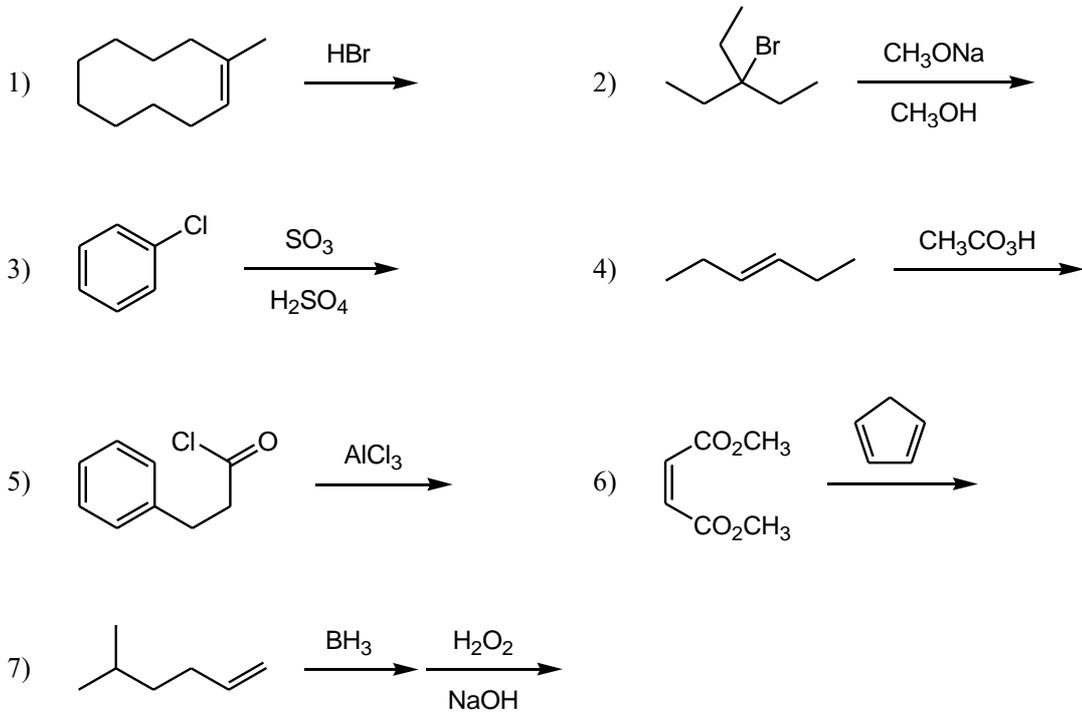
(例: (イ) > (ロ) > (ハ))

- 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。

