

化 学 I

問題ごとに別々の解答用紙を用いて、全問題に解答せよ。
 解答用紙に問題番号を明記すること。

問題 1

(a) O_3 , BF_3 , SO_3^{2-} , SF_4 について考える。

(a-1) これら 4 つの物質のルイス構造を記せ。

(a-2) これら 4 つの物質の立体構造を VSEPR（原子価殻電子対反発）モデルに基づいて記せ。

(a-3) これら 4 つの物質の点群を記せ。以下の表を参照してもよい。

表. 点群とその対称操作

点群	対称操作
C_1	E
C_2	E, C_2
C_s	E, σ_h
C_{2v}	$E, C_2, \sigma_v, \sigma_v'$
C_{3v}	$E, 2C_3, 3\sigma_v$
D_{2h}	$E, 3C_2, i, 3\sigma$
D_{3h}	$E, 2C_3, 3C_2, \sigma_h, 2S_3, 3\sigma_v$
D_{4h}	$E, 2C_4, C_2, 2C_2', 2C_2'', i, 2S_4, \sigma_h, 2\sigma_v, 2\sigma_d$
T_d	$E, 8C_3, 3C_2, 6S_4, 6\sigma_d$

(次ページにつづく)

(問題1のつづき)

(b) 金属原子の d 軌道が t_{2g} 対称を有する三重に縮退した軌道と e_g 対称を有する二重に縮退した軌道に分裂した、六配位八面体金属錯体について考える。

t_{2g} 対称を有する軌道と e_g 対称を有する軌道のエネルギー差を Δ_o とする。

(b-1) t_{2g} 対称を有する d 軌道および e_g 対称を有する d 軌道をそれぞれ記せ。

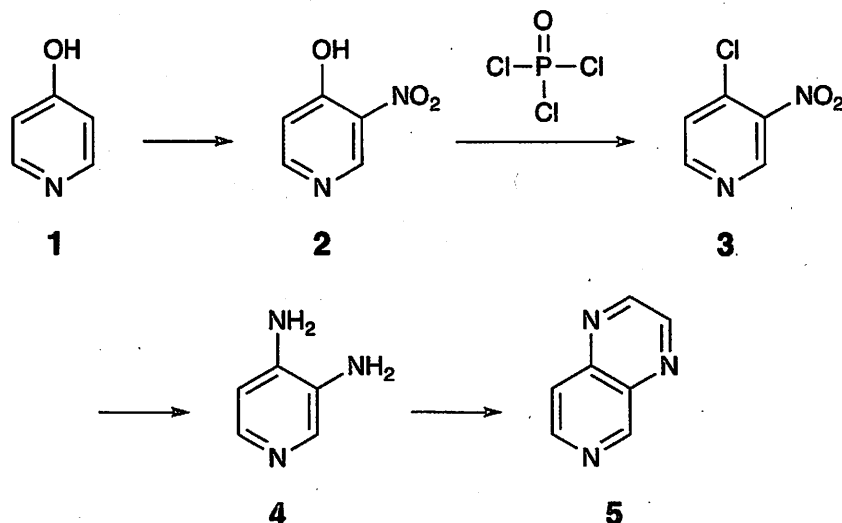
(b-2) t_{2g} 対称を有する d 軌道が e_g 対称を有する d 軌道に比べてエネルギーが低い理由を結晶場理論に基づいて説明せよ。

(b-3) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ は異なるスピン状態を有する。 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ それぞれの未対電子の数および配位子場安定化エネルギー（結晶場安定化エネルギーとも呼ばれる）を、必要に応じて Δ_o およびスピン対生成エネルギー P を用いて記せ。

(b-4) π 受容性配位子からなる金属錯体が π 供与性配位子からなる金属錯体に比べて大きな Δ_o を示す理由を説明せよ。

問題 2

Pyridine の誘導体の反応を次に示す。以下の問に答えよ。



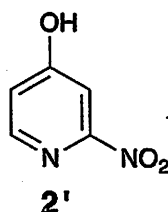
- (a) 化合物 **1** は芳香族求電子置換反応によるニトロ化を受けて化合物 **2** に変換される。pyridine の求電子置換反応は起こりにくく $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ で反応させてもニトロ化された生成物の収率は低い、化合物 **1** の場合には $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ の反応で化合物 **2** が高収率で得られる。

(a-1) この反応に必要な反応剤を書け。

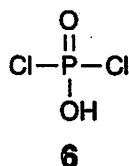
(a-2) pyridine が benzene よりニトロ化を受けにくい理由を説明せよ。

(a-3) 化合物 **1** が pyridine よりニトロ化を受けやすい理由を説明せよ。

(a-4) この反応で化合物 **2'** ではなく化合物 **2** が得られる理由を説明せよ。



- (b) 化合物 **2** から化合物 **3** を合成する反応では、化合物 **3** とともに化合物 **6** が生じる。この反応の機構を書け。

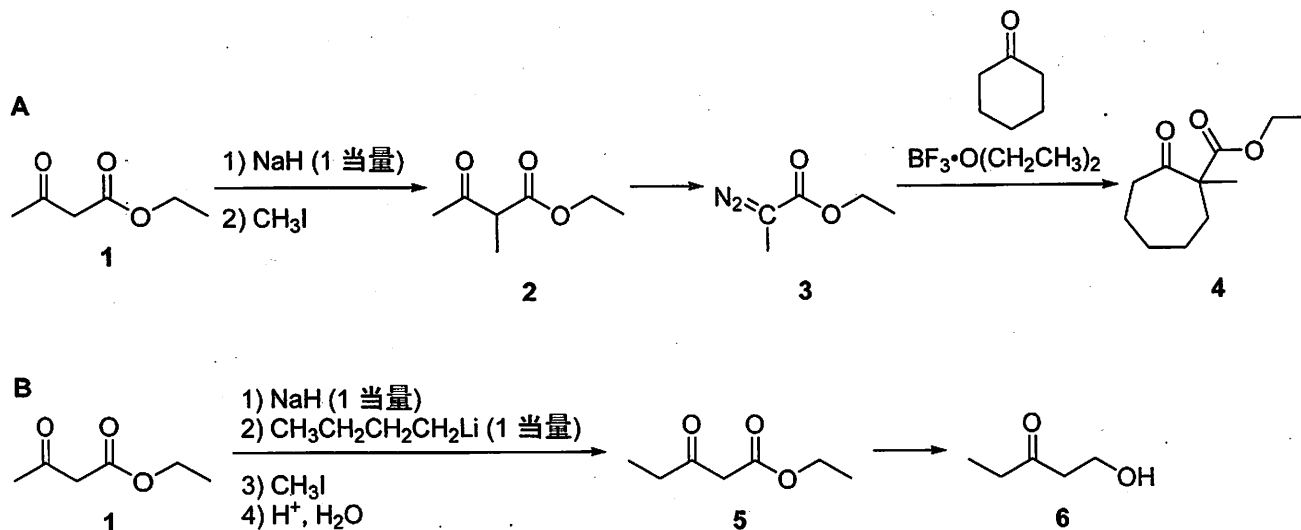


(c) 化合物 **3** から化合物 **4** を合成するための反応式を書け。

(d) 化合物 **4** から化合物 **5** を合成するための反応式を書け。

問題 3

化合物 **1** を出発物質とする反応経路 **A** および **B** に関する以下の問に答えよ。



- (a) 化合物 **1** を炭素数 2 以下の化合物を用いて合成するための反応式を書け。
- (b) 化合物 **2** の IUPAC 名を書け。
- (c) 化合物 **3** の共鳴構造式を、 $\text{N}_2=\text{C}$ 部分の結合と電荷がわかるように書け。
- (d) N_2 の脱離能が高いことを踏まえて、化合物 **3** から化合物 **4** が生成する反応の機構を書け。
- (e) 化合物 **1** とヨードメタンとの反応において、反応経路 **A** では化合物 **2** が生成し、反応経路 **B** では化合物 **5** が生成した。
- (e-1) 化合物 **1** から化合物 **5** が生成する反応の機構を書け。
- (e-2) 化合物 **1** とヨードメタンとの反応において、塩基として $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Li}$ のみを 2 当量用いた場合には化合物 **2** と化合物 **5** はほとんど得られない。その理由を述べよ。
- (f) 化合物 **5** から化合物 **6** を合成するための反応式を書け。

問題 4

以下の問に答えよ。ただし、 p, V, T は圧力、体積、温度、 U, S, w は内部エネルギー、エントロピー、仕事、 R は気体定数を表す。

1 mol の完全気体 A および式(1)に示す van der Waals 状態方程式に従う 1 mol の気体 B それぞれについて、温度 T が一定のもとで体積 V_i から V_f に可逆的に膨張するときの仕事と熱力学的な量の変化について考える。

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (1)$$

ここで a および b は定数である。

また、いずれの気体についても式(2)の関係式が成り立つ。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (2)$$

(a) 気体 A について答えよ。

(a-1) 等温可逆膨張により外界にする仕事 w を求めよ。

(a-2) 式(2)を利用して、内部エネルギー変化 ΔU およびエントロピー変化 ΔS を求めよ。

(b) 気体 B について答えよ。

(b-1) 等温可逆膨張により外界にする仕事 w を求めよ。

(b-2) 式(2)を利用して、内部エネルギー変化 ΔU およびエントロピー変化 ΔS を求めよ。

(c) 気体 A および気体 B についての内部エネルギー変化 ΔU の大小関係を、分子間相互作用の観点から説明せよ。

問題 5

水素の原子軌道に関する以下の問に答えよ。導出の過程も記すこと。電気素量を e 、真空の誘電率を ϵ_0 、真空中の光速を c 、電子の質量を m_e 、プランク定数を h ($\hbar = h/2\pi$)、原子核中心からの距離を r 、ボーア半径を $a_0 (= 4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_e e^2)$ 、水素のリュードベリ定数を R_H とする。陽子の運動は考えなくてよい。物理量の単位は SI 単位である。

(a) ボーアの原子模型では、1 個の陽子のまわりを 1 個の電子が円軌道を描いて周回運動しているものとして水素原子を取り扱い、電子の角運動量が $m\hbar$ ($m = 1, 2, 3, \dots$) であるとする。

(a-1) m 番目の原子軌道の半径 r_m を a_0 を用いて表せ。

(a-2) ボーアの原子模型に基づく水素原子の第一励起エネルギーを e , ϵ_0 , m_e , h を用いて表せ。

(b) 量子論では、水素原子の $1s$ 軌道の波動関数 ψ_{1s} は式(1)で与えられる。 $1s$ 軌道の r の平均値 $\langle r \rangle$ を積分により求め a_0 を用いて表せ。必要に応じ式(2)を用いよ。

$$\psi_{1s} = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}} \quad (1)$$

$$\int_0^\infty x^q e^{-\alpha x} dx = \frac{q!}{\alpha^{q+1}} \quad (\alpha: \text{定数}, q = 0, 1, 2, \dots) \quad (2)$$

(c) 主量子数を n ($n = 1, 2, 3, \dots$)、軌道角運動量量子数を l ($l = 0, 1, 2, \dots$) として、水素の原子軌道の平均半径 $\langle r_{n,l} \rangle$ は式(3)、エネルギー準位 E_n は式(4)で与えられる。

$$\langle r_{n,l} \rangle = a_0 n^2 \left\{ \frac{3}{2} - \frac{l(l+1)}{2n^2} \right\} \quad (3)$$

$$E_n = -\frac{hcR_H}{n^2} \quad (4)$$

電子が $2s$ 軌道を占有している水素原子に、光子エネルギー $\frac{5}{36}hcR_H$ の電磁波を照射する。このとき、遷移先として許される原子軌道を全て挙げ、またその平均半径を a_0 を用いて表せ。