

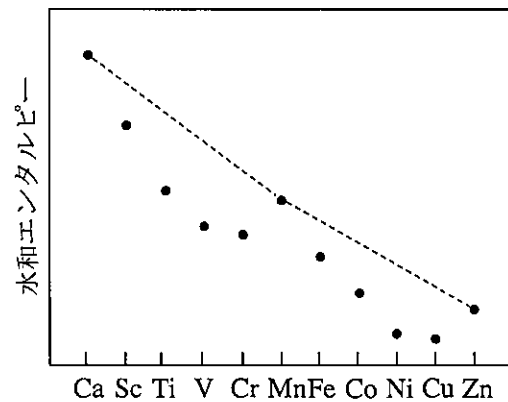
化学

【第6問】

I 以下の設問に答えよ。

(1) 水素ガス (H_2) 1.0 g を Li 金属中に LiH の結晶として固定する。このとき、LiH 結晶の体積は何 mL になるか答えよ。また、1.0 g の水素ガスを 0°C で、上で求めた LiH と同じ体積にするには、水素ガスにどれだけの圧力をかける必要があるか求めよ。ただし、LiH は塩化ナトリウム構造をとり、Li と H の結合距離は 0.20 nm とする。水素の原子量は 1.0、アボガドロ数は $6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ とする。答えに至った過程も記せ。

(2) 右図は 2 価の金属イオンの水和エンタルピーを図示したもので、黒丸は実測値、破線は Ca^{2+} と Mn^{2+} 、 Mn^{2+} と Zn^{2+} の値を直線で結んでいる。 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 以外の水和エンタルピーの値が破線よりも低くなる理由をイオンの電子配置に着目して 120 字程度で説明せよ。



(3) 以下の文章の (ア) ~ (オ) に当てはまる数字を入れ、また ①~③の [減り, 増え] から適当な言葉を選べ。(エ), (オ) については計算過程も記せ。鉛の原子番号は 82, ウランの原子番号は 92 である。

1 回の α 壊変で原子番号は (ア) [減り, 増え] ①, 質量数は (イ) [減り, 増え] ②, 1 回の β 壊変で原子番号は (ウ) [減り, 増え] ③, 質量数は変化しない。 ^{238}U から ^{206}Pb への壊変系列には, (エ) 回の α 壊変と (オ) 回の β 壊変が含まれる。

(4) フッ素, ナトリウム, アルミニウムは小数点以下 7~9 桁まで原子量が求められていて, 周期表上の周囲の元素と比べて著しく精度が高い。原子量

の定義をふまえ、その理由を 100 字程度で述べよ。

II 化学結合に関する以下の文章を読み、問いに答えよ。

分子軌道法では、分子は複数の原子軌道の線形結合で表せる分子軌道波動関数を有すると仮定している。この際、軌道間にエネルギー的な相互作用があれば、軌道が混合し、エネルギー準位が分裂する。分かれた原子の状態よりも分子のエネルギーを上昇させる軌道を（ア）、低下させる軌道を（イ）と呼ぶ。

酸塩基反応の親和性の尺度として、HSAB 則は重要である。一般に、硬い酸は（ウ）塩基との親和性が高く、クーロン力の寄与が大きいのにに対し、軟らかい酸は（エ）塩基との親和性が高く、共有結合性が大きい。

(1) （ア）から（エ）に入る適切な語句を下記の語群から選択せよ。

（結合性軌道、反結合性軌道、*s* 軌道、*p* 軌道、強、弱、硬い、軟らかい）

(2) 分子軌道法では、結合次数は以下の式で定義される。式中の（ア）と（イ）は（1）と対応している。

$$\text{結合次数} = \frac{[(\text{イ})\text{の電子数} - (\text{ア})\text{の電子数}]}{2}$$

N_2 と N_2^+ について、各分子の結合次数を計算し、結合の強さを比較せよ。また計算過程も示すこと。

(3) 等核二原子分子である O_2 は常磁性を示すのに対し、 N_2 は示さない。その理由について 30 字以内で説明せよ。

III 以下の4つの分析法の中から2つを選んで、分析法の原理と、この分析法により得られる物質の情報について、分析法ごとに100字程度で説明せよ。

- (1) X線回折法
- (2) 原子吸光法
- (3) 電気化学分析法
- (4) 蛍光X線分析法

化 学

【第7問】

I 有機化合物についての以下の問いに答えよ。

- (1) *m*-クロロニトロベンゼンの構造式を書け。
- (2) ベンゼンを出発物質として、*m*-クロロニトロベンゼンを合成するには、ニトロ化と塩素化が必要である。二つの置換基のどちらを先に導入したらよいかを、理由とともに150字程度で述べよ。
- (3) *p*-ブロモ安息香酸の構造式を書け。
- (4) ブロモベンゼンから、*p*-ブロモトルエンを合成する反応を説明せよ。その際、ブロモベンゼン以外に必要な反応物と触媒を述べよ。この反応で、*p*体が得られる理由についても説明せよ。解答は全体で100字程度にまとめよ。
- (5) *p*-ブロモトルエンから*p*-ブロモ安息香酸を合成する反応を、必要な反応物を含め50字程度で説明せよ。
- (6) 1-ブテンに臭化水素が付加して2-ブロモブタンが生成する反応を考える。
 - (6-1) 1-ブテンにプロトンが1個付加した時に生成するカルボカチオンの構造を図示せよ。ただしC⁺周辺の立体構造がわかるようにすること。
 - (6-2) 上記のカルボカチオンに臭化物イオンが反応して得られる主要な化合物2種類を、立体構造がわかるように書け。
 - (6-3) 上記の反応でできる生成物は光学活性を示さなかった。反応機構に着目して、この理由を120字程度で説明せよ。またこのように光学活

性を示さない混合物は、一般に何と呼ばれているかも答えよ。

II 分子の振動に関する以下の問いに答えよ。

(1) H_2O 分子や CO_2 分子は赤外線を吸収、放射する温室効果ガスとして知られているが、 N_2 分子、 O_2 分子はそうではない。その理由を、分子の振動に着目して 100 字程度で説明せよ。

(2) 二原子分子を構成する原子間の振動は、調和振動子で近似することが可能である。原子 A (質量 m_1)、原子 B (質量 m_2) からなる二原子分子 AB に対し、原子間の振動の力の定数 (ばね定数) を k としたとき、分子振動の振動数 ν (s^{-1}) は原子 A、原子 B の換算質量 M を用いて、

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M}} \quad \left(\text{ただし, } M = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right)$$

と表される。 N_2 分子、 F_2 分子の分子振動の振動数は波数で表すと、それぞれ 2331 cm^{-1} 、 892 cm^{-1} である。 N の原子量を 14、 F の原子量を 19、光速を $3.0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ 、アボガドロ数を $6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ とし、それぞれの分子振動の力の定数を有効数字 2 桁で求めよ。計算過程も示すこと。

(3) N_2 分子、 F_2 分子の分子振動の力の定数の違いは、何に起因すると考えられるか。化学結合に着目して、80 字程度で説明せよ。

(4) 分子振動の力の定数は、原子を同じ元素の異なる同位体で置き換えた場合でも一般に変化しない。その理由を 50 字程度で述べよ。

(5) H^{35}Cl 分子の振動数 (波数 2886 cm^{-1}) を利用し、この H を重水素で置換した D^{35}Cl 分子の振動数を、対応する波数として求めよ。 H 、 D 、 ^{35}Cl の原子質量をそれぞれ 1.0 u 、 2.0 u 、 35 u とし、有効数字 2 桁で求めよ。ただし、 12 u は ^{12}C の原子質量と定義される。