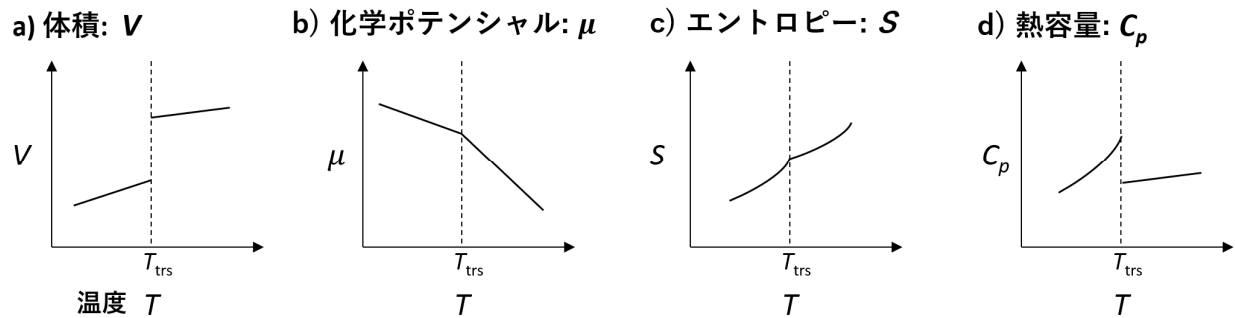


問 1 結晶相転移の熱力学に関する以下の文章を読み、問いに答えよ。解答はすべて解答欄に記入せよ。なお、計算問題については有効数字を 3 桁とし、導出過程も記せ。 (100 点)

ある化合物の分子性結晶は異なる 2 種類の結晶相 A、B を持ち、定圧条件下 273 K から加熱すると、相転移温度 T_{trs} において、 T_{trs} より低温領域で熱力学的に安定な (I) 相から (II) 相に 1 次相転移する。この時、相転移点において (ア) が起こる。また一般に 1 次相転移において出入りする熱量は潜熱と呼ばれており、それは物質の状態変化に使われ、物質の (イ) 変化を起こさない。

(1) 1 次相転移と 2 次相転移では、相転移温度 T_{trs} 前後での各熱力学量の変化様式が異なる。1 次相転移に伴う熱力学量の変化様式として適切なものを、以下の a) ~ d) の中からすべて選べ。



【解答欄】

(2) (ア)、(イ) に当てはまる最も適切な語句を、下に記載された語句一覧からそれぞれ選んで解答欄に記せ。

語句一覧： 蒸発、昇華、吸熱、発熱、断熱、温度、体積、比重

【解答欄】

(ア) :	(イ) :
---------	---------

(3) 任意の温度 T_f における系のエントロピー $S(T_f)$ は、温度 T_i における系の既知のエントロピー $S(T_i)$ と、系の温度を T_i から T_f に変化させるために加える熱 q_{rev} を用いて以下の (式 1) で表される。

$$S(T_f) = S(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad \dots \dots \dots \text{(式 1)}$$

結晶相 A の温度 T_i における標準モルエントロピー $S_A^\ominus(T_i)$ が既知である場合、 $S_A^\ominus(T_i)$ 、結晶相 A のモル定圧熱容量 $C_{p,A}$ を使い、結晶相 A の温度 $T_f (> T_i)$ における標準モルエントロピー $S_A^\ominus(T_f)$ を表す以下の (式 2) を (式 1) から導出する過程を記せ。また、結晶相 A の結晶 1 モルを T_i から T_f まで変化させるのに加える熱 $q_{\text{rev,A}}$ を $C_{p,A}$ を使って記せ。ただし、モル定圧熱容量はこの温度範囲内で一定とする。

$$S_A^\ominus(T_f) = S_A^\ominus(T_i) + C_{p,A} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) \quad \dots \dots \dots \text{(式 2)}$$

【解答欄】

(式 2) の導出過程：

$q_{\text{rev,A}} =$

試験科目	化学 I	2 / 8
------	------	-------

志望コース名		受験番号	
--------	--	------	--

(4) 結晶相 A、B の 273 K における標準モルエントロピー $S_A^\ominus(273\text{ K})$ 、 $S_B^\ominus(273\text{ K})$ は、それぞれ $260\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ 、 $240\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ であり、相転移温度 $T_{\text{trs}} (> 273\text{ K})$ での相転移における標準モルエントロピー変化 $\Delta_{\text{trs}}S^\ominus$ は $22.48\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ である。さらに結晶相 A、B のモル定圧熱容量 $C_{p,\text{A}}$ 、 $C_{p,\text{B}}$ が、それぞれ $130\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ 、 $120\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ である場合、相転移温度 T_{trs} を求めよ。ただし、これらのモル定圧熱容量はこの温度範囲内で一定とする。なお、これ以降の問いにおいて結晶相 A、B の熱力学的条件は、それぞれ上記と同じとする。

【解答欄】

$$T_{\text{trs}} =$$

(5) 相転移における標準ギブズエネルギー変化 $\Delta_{\text{trs}}G^\ominus$ を求めよ。

【解答欄】

$$\Delta_{\text{trs}}G^\ominus =$$

(6) 相転移における標準モルエンタルピー変化 $\Delta_{\text{trs}}H^\ominus$ を求めよ。

【解答欄】

$$\Delta_{\text{trs}}H^\ominus =$$

(7) 下線部に関して、それぞれ (I)、(II) に当てはまる結晶相 A、B を記入し、熱力学的な観点から I 相から II 相に相転移する理由を記せ。

【解答欄】

(I :) 相から (II :) 相に相転移する。
理由 :

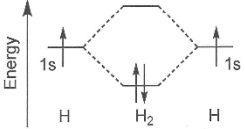
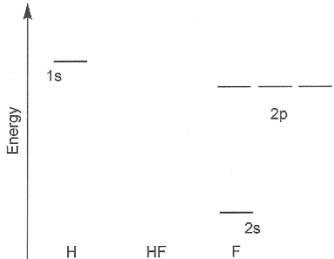
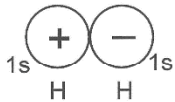
問 2 以下の問いに答えよ。解答はすべて解答欄に記入すること。 (100点)

(1) フッ化水素およびその関連物質の性質と電子状態に関する次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

フッ化水素 HF は、①石英と反応してガラス製容器を侵食するので、大気下で取り扱う場合にはテフロン製の容器がよく用いられる。液体 HF は 273 K で②自己イオン化の平衡状態にあり、わずかにジフルオロ水素酸イオン $[\text{HF}_2]^-$ とジヒドリドフッ素イオンに電離している。このジヒドリドフッ素イオンは③HF と五フッ化アンチモン SbF_5 の平衡反応でも生じる。また、ジヒドリドフッ素イオンは、酸塩基理論の定義に基づく (ア) 酸性を示し、その高い酸性度ゆえに炭化水素でさえもプロトン化でき、(イ) 酸と呼ばれる。また、④多くの有機化合物は液体 HF に溶解し、プロトン化されると同時に $[\text{HF}_2]^-$ が生じる。一方、固体や液体状態の HF は、分子間 (ウ) 結合を介した分子鎖を形成し、その分子鎖同士も (ウ) 結合を介して相互作用する。⑤固体状態の分子鎖内で隣り合う H と F の間の距離は、157 pm および 92 pm の二種類である。これに対して⑥ $[\text{HF}_2]^-$ は直線形構造を取り、その⑦2つの H-F 間の結合距離は 113 pm となり、互いに等しい。

- (i) 下線部①～③の反応を表す最も適切な化学反応式を示せ。
- (ii) 下線部④に関して、HF と純度 99% 以上の酢酸の反応を表す最も適切な化学反応式を示せ。
- (iii) 空欄 (ア) ～ (ウ) にあてはまる最も適切な語句を記せ。
- (iv) 解答欄に例示した H_2 分子に対する軌道相関図を参考にして、HF 分子に対する軌道相関図を完成させよ。また、下線部⑤に関して、H と F の間の距離が異なる理由を述べた解答欄の文章の空欄 (a) ～ (e) に最も適切な語句を以下の語群から選んで答えよ。ただし、分子の主軸を z 軸とする。
 {語群 : $2p_x \cdot 2p_y \cdot 2p_z \cdot 3s \cdot$ 結合性・非結合性・反結合性}
- (v) 下線部⑥に関して、解答欄に例示した H_2 分子の反結合性分子軌道を参考にして、H-F 間の共有結合に関与する結合性軌道として最も適切な分子軌道を図示せよ。軌道関数の位相は、例にならって正(+)または負(-)で表せ。
- (vi) 下線部⑦に関して、 $[\text{HF}_2]^-$ の H-F 結合距離 (113 pm) が固体状態の HF の H-F 結合距離 (92 pm) よりも長くなるのは結合次数の違いに由来する。 $[\text{HF}_2]^-$ の H-F 結合の結合次数を答えよ。また、その導出過程も記せ。

【解答欄】

(i)	①	
	②	③
(ii)	④	
(iii)	ア	イ ウ
(iv)	例: H_2 分子に対する軌道相関図 	HF 分子に対する軌道相関図 
	理由: F 原子の ^(a))軌道と水素原子の 1s 軌道の間で HF 分子の ^(b))軌道が生じるため、分子内 H-F 結合は強く、結合距離は短い。一方、F 原子の ^(c))軌道および ^(d))軌道由来の ^(e))軌道は、H との弱い分子間相互作用に用いられ、その分子間距離は長い。	(v) 例: H_2 分子の反結合性分子軌道図  $[\text{HF}_2]^-$ の結合性分子軌道図 (分子の主軸を z 軸とする)
(vi)	導出過程: 結合次数: _____	

(2) 酸・塩基およびイオンに関する次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

金属イオンはルイス酸として働き、ルイス塩基から電子対が供与されると錯化合物を与える。水中において、 $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ と6分子の NH_3 との反応から $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ が生成する反応では、配位した H_2O と n 分子の NH_3 が逐次的に置換する過程に対して①逐次安定度定数(K_n)、全生成過程に対して全安定度定数(β_n)が定義される。 β_6 は $K_1 \times K_2 \times K_3 \times K_4 \times K_5 \times K_6$ に等しく、 K_6 が最も(ア)値になる。② $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ に1,2-エタンジアミン(en)を加えると、 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 3 \text{en} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+} + 6 \text{NH}_3$ の平衡を生じ、その平衡定数は非常に大きい。

③金属イオン以外にもルイス酸として働く無機化合物は数多く存在する。また、金属塩のうち、④水への溶解度が小さいものとして Ag_2CrO_4 があげられる。この塩を CrO_4^{2-} が溶存する水溶液に加えると、その溶解度はさらに小さくなる。

酸・塩基反応を定性的に予測する際に、しばしば⑤HSAB則が用いられる。硬い酸として作用する金属イオンは、高い電荷密度を持ち、(イ)しにくい硬い塩基とより安定な化合物を形成する。またHSAB則はフロンティア軌道法と関連付けて理解することもできる。硬い塩基の(ウ)のエネルギー準位は、軟らかい塩基のそれよりも(エ)。これは電子が原子核により強く束縛されており、(イ)しにくいことと相関している。同様に硬い酸の(オ)のエネルギー準位は軟らかい酸のそれよりも(カ)。したがって、硬い酸と硬い塩基の相互作用における軌道の重なりは(キ)。そのため、これらが優先的に結合するという事実は、(ク)結合による安定化の寄与が大きいと考えることができる。

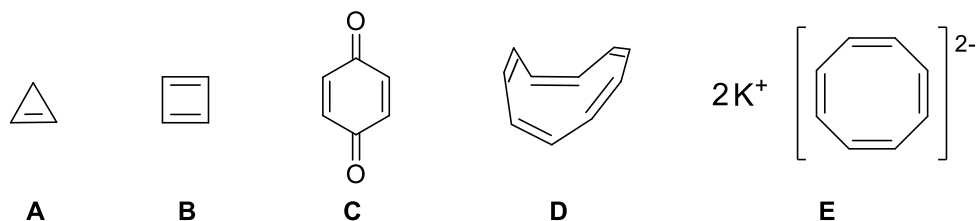
- (i) 空欄(ア)～(ク)にあてはまる適切な語句を語群から選べ。同じ語句を複数回使用してもよい。
 {語群：大きい・小さい・等しい・高い・低い・縮退・分極・誘電・HOMO・LUMO・共有・イオン}
- (ii) 下線部①に関して、 $n=3$ における逐次安定度定数(K_3)を関与する化学種の濃度項を用いて記せ。
- (iii) 下線部②に関して、平衡定数が非常に大きい理由を説明せよ。
- (iv) 下線部③に関して、次の(a)～(c)で起きる反応の中で酸塩基反応に分類されるものの記号を答え、生成物の構造式を示せ。
 (a) $\text{SF}_4 + \text{F}_2$ (b) $\text{SO}_2 + \text{N}_3^-$ (c) $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$
- (v) 下線部④に関して、298 Kにおける Ag_2CrO_4 の溶解度積(K_{sp})が $8.64 \times 10^{-13} (\text{mol}^3 \text{L}^{-3})$ のとき、 0.216 mol L^{-1} の Na_2CrO_4 水溶液中における Ag_2CrO_4 の溶解度(mol L^{-1})を求めよ。有効数字2桁で答え、導出過程も書け。
- (vi) 下線部⑤に関して、次に示す3種の錯化合物(a)～(c)において、それぞれの金属イオンは配位子(L = チオシアン酸イオン)のどの原子と優先的に結合しているか。解答欄の適切なものを丸で囲め。
 (a) $[\text{HgL}_4]^{2-}$ (b) $[\text{CrL}_6]^{3-}$ (c) $[\text{FeL}_6]^{3-}$

【解答欄】

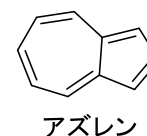
(i)	ア	イ	ウ	エ
	オ	カ	キ	ク
(ii)	$K_3 =$		(iii)	
(iv)	記号	(v)		
	構造式			
(vi)	(a) Hg^{2+} : S 原子 C 原子 N 原子	(b) Cr^{3+} : S 原子 C 原子 N 原子	(c) Fe^{3+} : S 原子 C 原子 N 原子	

(2) 芳香族化合物について、以下の問いに答えよ。

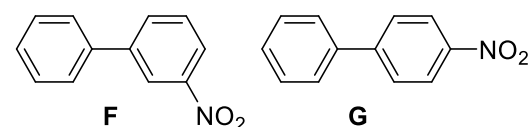
(i) 化合物 **A**~**E** のうち、芳香族性を示すものを選び、右の枠内にその記号を記せ。



(ii) アズレンは、炭化水素としては非常に大きい双極子モーメントを示す。共鳴構造を記し、この理由を簡潔に説明せよ。



(iii) ビフェニル (Ph-Ph) を芳香族求電子置換反応によりニトロ化した。得られた生成物の中で、メタ置換体 **F** とパラ置換体 **G** のどちらの生成が速いか。それぞれの置換体を与える中間体の共鳴構造を記し、理由と共に答えよ。



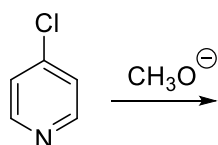
メタ置換体 **F** を与える中間体の共鳴構造

パラ置換体 **G** を与える中間体の共鳴構造

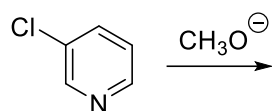
生成が速い置換体とその理由

- (iv) 4-クロロピリジンは、メトキシドイオンと容易に反応し置換反応が進行する。これに対して、3-クロロピリジンでは反応が非常に遅い。4-クロロピリジンと 3-クロロピリジンの反応性にこのような差がある理由を、中間体の共鳴構造を記して説明せよ。

4-クロロピリジンとメトキシドイオンとの反応で生成する中間体の共鳴構造



3-クロロピリジンとメトキシドイオンとの反応で生成する中間体の共鳴構造



理由

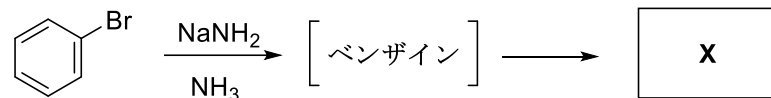
- (v) 液体アンモニア中でハロベンゼンに NaNH_2 を作用させるとベンザインが発生する。

(a) 式 a の反応で得られる生成物 **X** の構造式を記せ。

(b) ベンザイン中に含まれている π 結合の中で、最もベンザインの特徴を示す π 結合を軌道の観点から説明せよ。

(c) 式 b の反応はベンザイン誘導体を経由している。式 b の反応機構を電子の流れを示す曲がった矢印を用いて記せ。

(式a)



(式b)

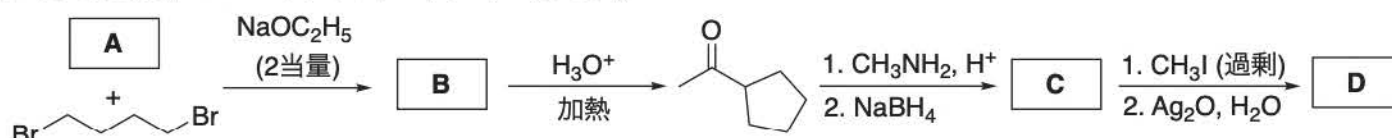


(a)

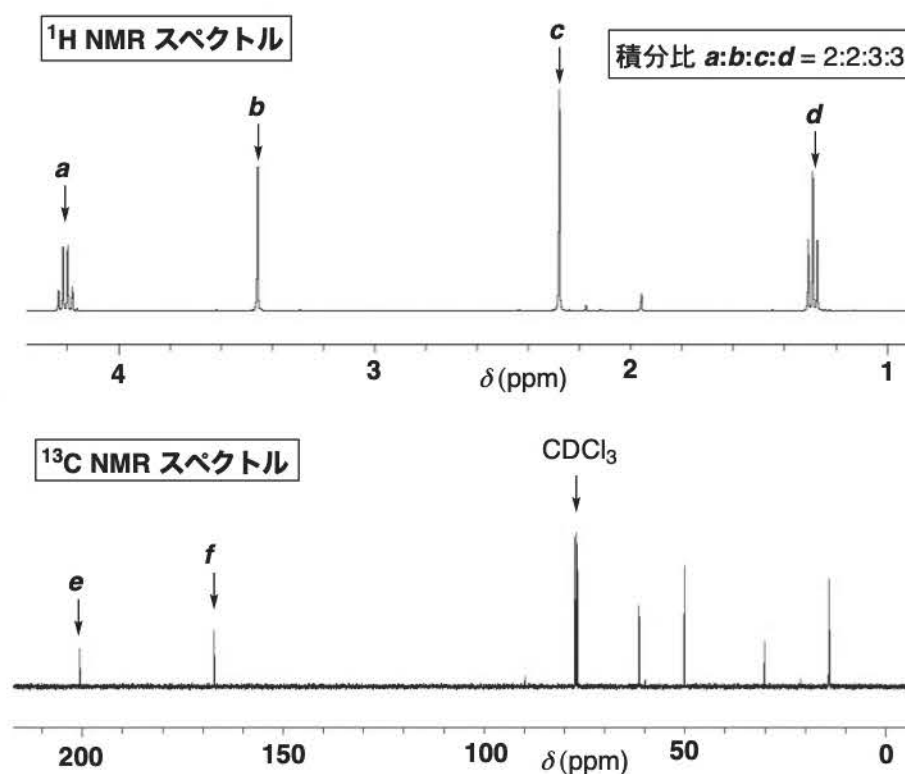
(b)

(c)

(3) 次の分子変換について、以下の問いに答えよ。

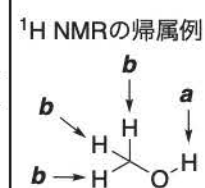


- (i) 化合物 **A** の ^1H NMR スペクトル (400 MHz, CDCl_3) および ^{13}C NMR スペクトル (100 MHz, CDCl_3) を下に示す (標準物質 $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$; $\delta = 0$ ppm)。化合物 **A** の構造式を記せ。また、 ^1H および ^{13}C NMR スペクトルにおけるシグナル **a**~**f** の帰属を例にならって示せ。



化合物 **A** の構造式

^1H NMR の帰属



^{13}C NMR の帰属



- (ii) 化合物 **B** と **C** の構造式を記せ。

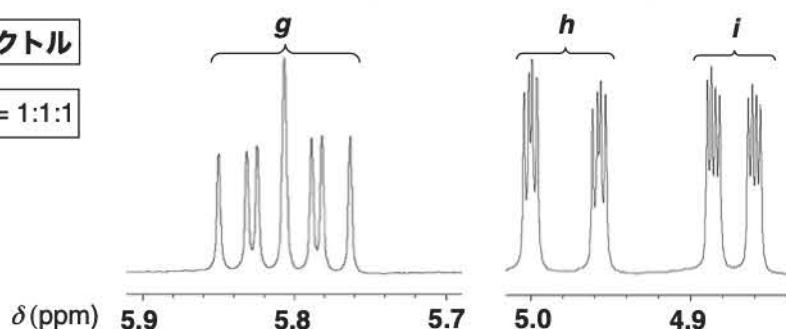
化合物 **B** の構造式

化合物 **C** の構造式

- (iii) 化合物 **D** の分子式は C_7H_{12} である。また、 ^1H NMR スペクトル (400 MHz, CDCl_3) の 4~6 ppm に観測されたシグナルを下に示す (標準物質 $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$; $\delta = 0$ ppm)。化合物 **D** の構造式を記せ。また、 ^1H NMR スペクトルにおけるシグナル **g**~**i** の帰属を (i) の解答欄の例にならって示せ。さらに、シグナル **h**、**i** の分裂様式として妥当なものを以下の選択肢 (ア) ~ (エ) の中から選べ。なお、 $d = \text{doublet}$ 、 J は結合定数である。

^1H NMR スペクトル

積分比 **g:h:i** = 1:1:1



分裂様式の選択肢

- (ア) ddd , $J = 5.0, 2.0, 1.2$ Hz
 (イ) ddd , $J = 10.0, 2.0, 0.8$ Hz
 (ウ) ddd , $J = 16.8, 2.0, 1.2$ Hz
 (エ) ddd , $J = 30.0, 2.0, 0.8$ Hz

化合物 **D** の構造式

^1H NMR の帰属

シグナル **h** の分裂様式 :

シグナル **i** の分裂様式 :

選択した問題には○を、選択しなかった問題には×を右四角内に必ず記入のこと
(全6問中4問を選択すること)

試験科目

化学Ⅱ(物理化学1-1)

志望コース名

受験番号

問1 量子論に関する以下の問いに答えよ。解答はすべて下部の解答欄に記せ。(50点)

(1) 次の文章の空欄

ア

 ~

コ

 に適切な語句または数式を記入せよ。ただし、空欄

エ

、

カ

、

ケ

 に当てはまる語句は【語句一覧】の中から最適なものを選択し、記せ。

(i) 質量 m の粒子が、右図に示すような、長さ L 、ポテンシャルエネルギー V の一次元の箱に閉じ込められている場合の並進運動について考える(なお、図中、中央部の曲線は波動関数の概略図である)。箱の外では波動関数が 0 であるため、境界条件により、許される波動関数の波長 λ は正の整数 n ($n = 1, 2, 3, \dots$) を用いて、 $\lambda =$

ア

 を満たす必要がある。この粒子の運動量を p とすると、粒子の全エネルギーが運動エネルギーのみと考えて、 $E =$

イ

 と書ける。ここで、ドブローイの関係式($\lambda = h/p$ 、 h はプランク定数)を用いれば、エネルギーは L 、 m 、 n を用いて $E_n =$

ウ

 と表せる。すなわち、箱の中の粒子のエネルギーはとびとびの値をとる。このことを

エ

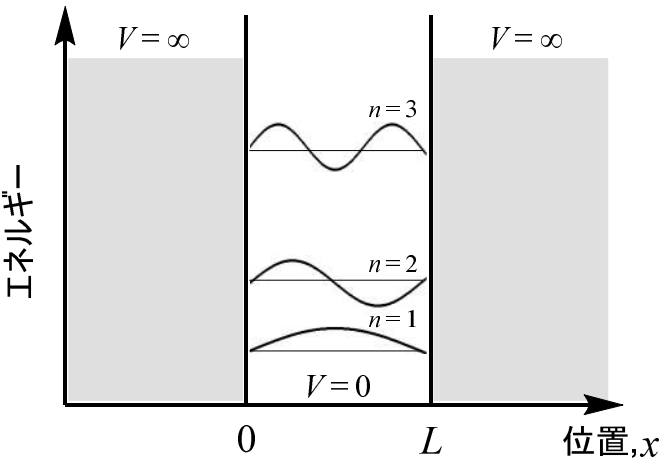
 されている、という。ここで n は 0 をとることができないため、粒子が持てるエネルギーの最小値は

オ

 となり、これを

カ

 エネルギーと呼ぶ。



(ii) 質量 m の粒子が平面上の半径 r の円環上を動く場合の回転の運動について考える(右図)。この粒子の運動量 p に対し、角運動量は $J = \pm pr$ である。周回した時に波動関数が同一となるという境界条件があるため、波動関数は整数 m_l ($m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) を用いて、 $\lambda =$

キ

 が満たされる必要がある。したがって、粒子のエネルギーは m_l を用いて、 $E_{m_l} =$

ク

 と表せる。この時、 m_l が二乗の形で現れるため、 $m_l = 0$ 以外は

ケ

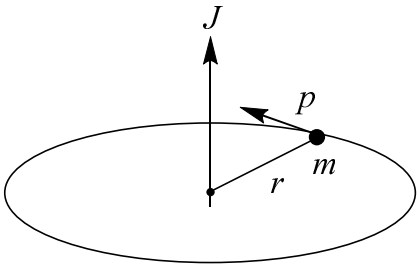
 した準位をとることになる。このことは、回転エネルギーが回転の方向には依存しないことと対応している。また、 m_l を用いると、 $J =$

コ

 であることから、粒子の角運動量も

エ

 されていることがわかる。

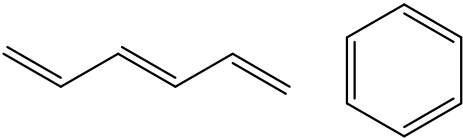


【語句一覧】 連続化、対角化、絶対、量子化、零点、規格化、縮退、極小、最大、混成、固定

【解答欄】

ア	イ	ウ	エ	オ
カ	キ	ク	ケ	コ

(2) 1,3,5-ヘキサトリエンとベンゼン (右図) の電子吸収スペクトルにおける第一電子遷移エネルギーを求める。電子の質量は $9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 、プランク定数 h は $6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$ 、光速 c は $3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ 、アボガドロ定数 N_A は $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ とする。解答は有効数字 3 桁とし、導出過程も記せ。



- (i) 1,3,5-ヘキサトリエンが長さ 700 pm の一次元の箱型ポテンシャルのモデルで近似すると、基底状態では、この箱の共役系上に 6 個の電子が運動し、最高被占分子軌道 (HOMO) である $n = 3$ までの各準位が 2 個の電子で占有される。この時の第一電子遷移エネルギー (HOMO-最低空軌道 (LUMO) 間のエネルギー差) を求め、J 単位で記せ。また、第一電子遷移エネルギーに相当する光の波長を計算し、nm 単位で記せ。
- (ii) ベンゼンにおいては、半径 140 pm の環上を電子が動き回る回転運動のモデルで近似できるとする。基底状態では、この共役系上に 6 個の電子が運動していると考えことができ、 $m_l = 0, +1, -1$ の各準位がそれぞれ 2 個の電子で占有されており、 $m_l = \pm 1$ に相当する準位が HOMO である。この時、第一電子遷移エネルギーを求め、J 単位で記せ。また、第一電子遷移エネルギーに相当する光の波長を計算し、nm 単位で記せ。
- (iii) それぞれのモデルにおける、前ページ (1) の

カ

 エネルギーの値を計算し、 kJ mol^{-1} 単位で答えよ。

【解答欄】

(i)	
第一電子遷移エネルギー	J 波長 nm
(ii)	
第一電子遷移エネルギー	J 波長 nm
(iii) 1,3,5-ヘキサトリエン	ベンゼン

選択した問題には○を、選択しなかった問題には×を右四角内に必ず記入のこと
(全6問中4問を選択すること)

試験科目	化学Ⅱ（物理化学2－1）
------	--------------

志望コース名		受験番号	
--------	--	------	--

問2 電解質溶液に関する以下の文章を読み、問いに答えよ。解答はすべて解答欄に記入すること。（50点）

電解質溶液に含まれるイオンは互いに影響を及ぼし合い、溶媒の種類や溶質の濃度によってさまざまな挙動を示す。正負に帯電したイオンは互いに引き合うため、溶液中でカチオンがアニオン付近に見いだされる確率が高い。時間平均を行うと、ひとつのイオンの周辺には（溶媒分子以外では）アが多く存在する。このようなイオンの状態をイと呼び、イオン間のウ相互作用が非理想性の主因であるとの考えに基づいたエ理論の根幹を成している。オとは、濃度に代わって実在溶液のイオンの化学ポテンシャル（モルギブズエネルギー）を記述するのに用いる物理量であり、濃度とカの積として定義される。なお、カは通常1より小さい値をとり、一般的には電解質溶液が低濃度になるにつれて1に近づく。

カチオンMとアニオンXの組成比が $p:q$ である電解質 M_pX_q を含む溶液について考える。カチオン、アニオンそれぞれのオを a_+ 、 a_- とし、これらの値が1であるときのカチオン、アニオンそれぞれの化学ポテンシャルを $\mu_+^\ominus$ 、 $\mu_-^\ominus$ とすると、この電解質溶液に含まれるイオンのモルギブズエネルギー G_m はキで表される。また、電解質の質量モル濃度が b であるとき、カチオン、アニオンそれぞれのカを γ_+ 、 γ_- とすれば、 a_+ 、 a_- はそれぞれクおよびケで表され、それらを用いて G_m を変換するとコとなる。これらの式は、電解質溶液に含まれるイオンの化学ポテンシャルが、各イオンのオおよびカの相乗平均に依存して変化することを示しており、平均オとして $a_{\pm} = (a_+^p a_-^q)^{\frac{1}{p+q}}$ 、平均カとして $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^p \gamma_-^q)^{\frac{1}{p+q}}$ を定義する根拠である。

(1) 上の文中の空欄ア～カにあてはまる適切な語句を、キ～コにあてはまる適切な数式を記せ。

【解答欄】

ア	イ	ウ	エ
オ	カ	キ $G_m =$	
ク $a_+ =$	ケ $a_- =$	コ $G_m =$	

試験科目	化学 II (物理化学 2—2)
------	------------------

志望コース名		受験番号	
--------	--	------	--

- (2) 電解質の濃度が十分に低いとき、溶液はデバイーヒュッケルの極限法則に従い、電荷 z_i のイオンについて $\log \gamma_i = -z_i^2 A I^{\frac{1}{2}}$ となる。ただし、 $A = 0.509$ (温度 298 K の水溶液)、 I はその溶液のイオン強度である。これを踏まえ、以下の問いに答えよ。導出過程も含めて記述し、有効数字 3 桁で解答せよ。
- (i) 温度298 Kにおいて濃度 $5.00 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ の H_2SO_4 水溶液の pH の値を求めよ。ただし、この濃度において H_2SO_4 は完全電離しているものとする。
- (ii) 電解質 M_pX_q を含む水溶液の $\log \gamma_{\pm}$ を、カチオンMの電荷 z_+ 、アニオンXの電荷 z_- 、 A および I を用いて表せ。
- (iii) 電解質 M_pX_q を含む水溶液の $a_{\pm}$ を、 $\gamma_{\pm}$ 、 b 、 p および q を用いて表せ。
- (iv) (i)と同条件の H_2SO_4 水溶液の $\gamma_{\pm}$ および $a_{\pm}$ の値を求めよ。

【解答欄】

(i)

pH =

(ii)

$\log \gamma_{\pm} =$

(iii)

$a_{\pm} =$

(iv)

$\gamma_{\pm} =$

$a_{\pm} =$

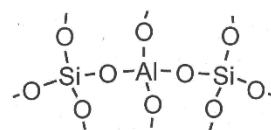
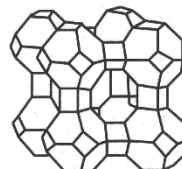
選択した問題には○を、選択しなかった問題には×を右四角内に必ず記入のこと
(全6問中4問を選択すること)

試験科目	化学Ⅱ（無機化学Ⅰ）
------	------------

志望コース名		受験番号	
--------	--	------	--

問1 次の文章を読み、以下の(1)～(4)に答えよ。解答はすべて解答欄に記入すること。(50点)

ゼオライトは、一般式 $(M, M'_{1/2})_m[(AlO_2)_m(SiO_2)_n] \cdot xH_2O$ ($m \leq n$)で表される重要なアルミノケイ酸塩であり、その構造の一例を右図に示す。組成式中の(ア)はアルカリ金属、(イ)はアルカリ土類金属であり、アルミノケイ酸塩骨格の(ウ)を補償している。また、ゼオライトには天然ゼオライトのほか、Al:Si比を意図的に変化させた人工ゼオライトもある。(a)その構造は鉱石である(エ)と類似しているが、(エ)とは異なり水を吸収する。この特徴を利用して、化学実験では水の吸収剤として利用されている。ゼオライトは、(b)ブレンステッド酸性およびルイス酸性を有するため、石油化学工業において重要な(オ)触媒の一つとなっている。また、その(c)ブレンステッド酸性を利用して水の浄化剤や粉せっけんの添加剤としても利用されている。



(部分骨格構造)

(1) 文章中の(ア)～(オ)に入る適切な語句を以下の語群から選べ。

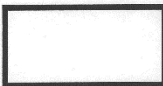
{語群：M, M', 輝石, ポーキサイト, 長石, カンラン石, 正電荷, 負電荷, 構造歪, 均一系, 不均一系}

- (2) 下線部(a)について、構造的な類似点およびゼオライトが水を吸収できる理由を簡潔に答えよ。また、化学実験で利用される市販吸収剤の名称を答えよ。
- (3) 下線部(b)について、ブレンステッド酸性およびルイス酸性が発現する原因を化学構造に基づいて簡潔に説明せよ。
- (4) 下線部(c)について、ブレンステッド酸性が強ければ、なぜ水の浄化剤や粉せっけんの添加剤として機能するのか、その理由を簡潔に答えよ。

【解答欄】

(1)	(ア)	(イ)	(ウ)	(エ)	(オ)
(2)	(構造的な類似点)				
	(ゼオライトが水を吸収できる理由)				
	(市販吸収剤の名称)				
(3)	(ブレンステッド酸性が発現する原因)				
	(ルイス酸性が発現する原因)				
(4)					

選択した問題には○を、選択しなかった問題には×を右四角内に必ず記入のこと
(全6問中4問を選択すること)

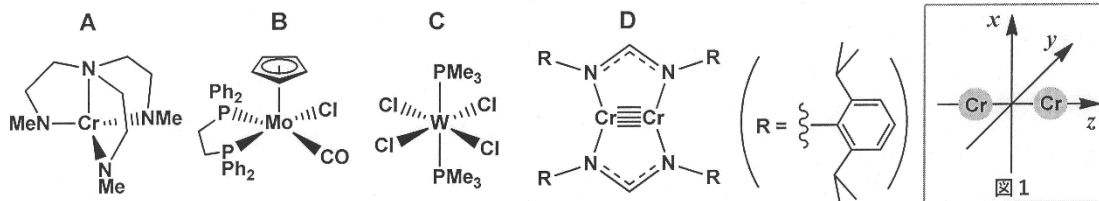


試験科目	化学 II (無機化学 2)
------	----------------

志望コース名		受験番号	
--------	--	------	--

問2 次の文章を読み、以下の(1)～(6)に答えよ。解答はすべて解答欄に記入すること。(50点)

クロム (Cr)、モリブデン (Mo)、①タングステン (W) は (ア) 族の遷移金属である。いずれの金属も 0 から 6 価までの多様な酸化状態をとるが、Cr は錯体 **A** のような (イ) 価の酸化状態をとりやすい。一方、Mo や W は、より (a) 酸化状態をとりやすい。②同じ酸化状態の Cr、Mo、W は、Cr → Mo → W の順に還元されにくくなる。またこれらの遷移金属カルボニル錯体 (M(CO)₆) における金属-炭素結合 (M-C) の結合解離エネルギー (平均値) は、M が Cr → Mo → W の順に大きくなり、¹³C NMR スペクトルにおいて観測される CO 由来のシグナルは、M が Cr → Mo → W の順に (b) シフトする。



(1) 文中の(ア)および(イ)にあてはまる数字を答えよ。また(a)および(b)に適切な語句を次の語群から選べ。

{語群: 低い・高い・狭い・広い・高周波数・低周波数・反磁性・常磁性}

(2) 波線部①に関して、Wの融点は全ての金属のなかで最も高い。このような性質を活かしたWの用途を1つ答えよ。

(3) 錯体 **A**～**C** の 18 電子則に基づく価電子数 (金属の *d* 電子数と配位子から与えられる電子数の合計) をそれぞれ答えよ。

(4) [CrO₄]²⁻、[MoO₄]²⁻、[WO₄]²⁻の紫外-可視吸収スペクトルにおいては、配位子→金属電荷移動 (LMCT) 遷移に由来する吸収帯のうち、最も短波長側の吸収帯がそれぞれ λ_{Cr}、λ_{Mo}、λ_W [nm] に観測される。波線部②をふまえて、λ_{Cr}、λ_{Mo}、λ_W を値の小さい順に並べよ。

(5) 錯体 **D** は Cr 原子間に 5 重結合を有すると考えられている。この 5 重結合が Cr 間における 3*d* 軌道の重なりにより形成される 1 つの σ 結合、2 つの π 結合、2 つの δ 結合から構成されると考えた時、それぞれの結合を構成する 3*d* 軌道を答えよ。なお、2 つの Cr 原子の位置関係は図 1 を参照せよ。

(6) 錯体 **D** は 3 当量のトリメチルシリルアセチレンと反応し錯体 **E** を与える。錯体 **E** は μ-η⁶:η⁶-形式で Cr へ配位するベンゼン誘導体を含む。また錯体 **E** はテトラヒドロフラン中で分解し、1,3,5-トリス(トリメチルシリル)ベンゼンと錯体 **D** を与える。錯体 **E** の構造を図示せよ。なお、2,6-ジイソプロピルフェニル基は R と略記すること。

【解答欄】

(1)	(ア)	(イ)	(a)	(b)
(2)				
(3)	A : 電子	B : 電子	C : 電子	(4) < <
(5)	σ結合 : 軌道	(6)		
	π結合 : 軌道, 軌道			
	δ結合 : 軌道, 軌道			

選択した問題には○を、選択しなかった問題には×を右四角内に必ず記入のこと
(全6問中4問を選択すること)

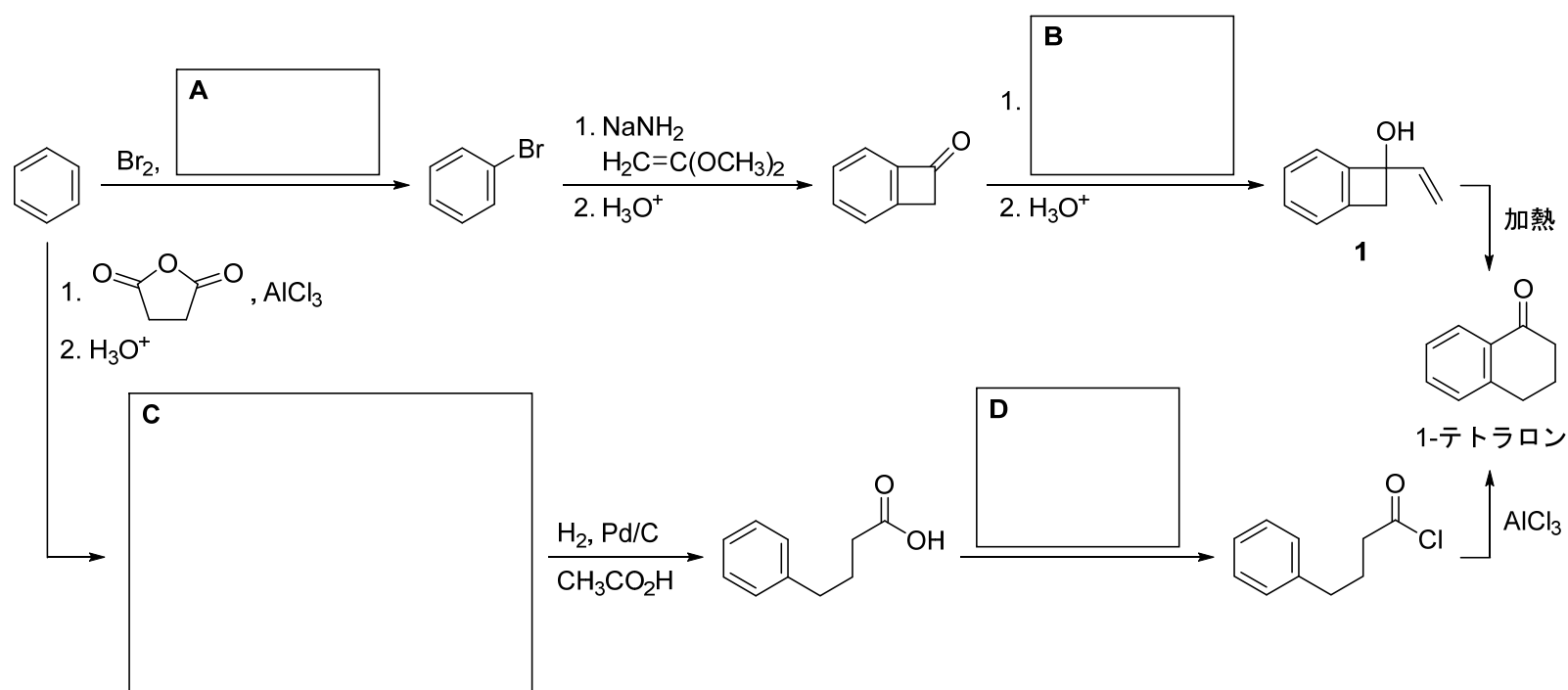
試験科目	化学Ⅱ(有機化学1-1)
------	--------------

志望コース名		受験番号	
--------	--	------	--

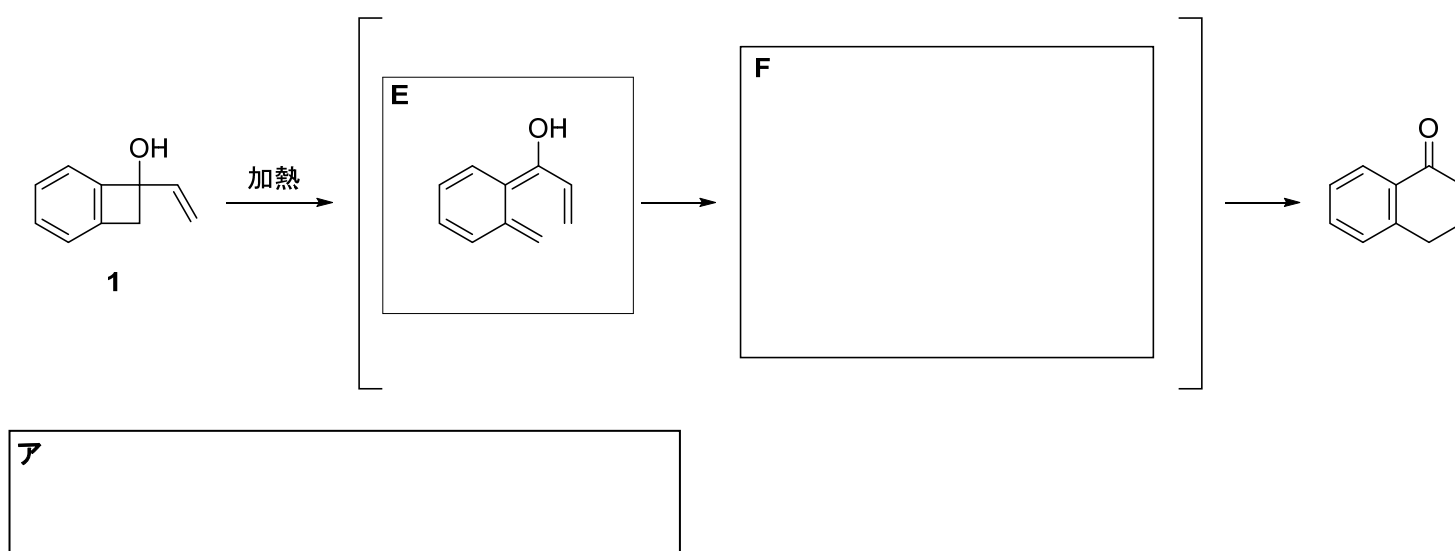
問1 以下の問いに答えよ。

(50点)

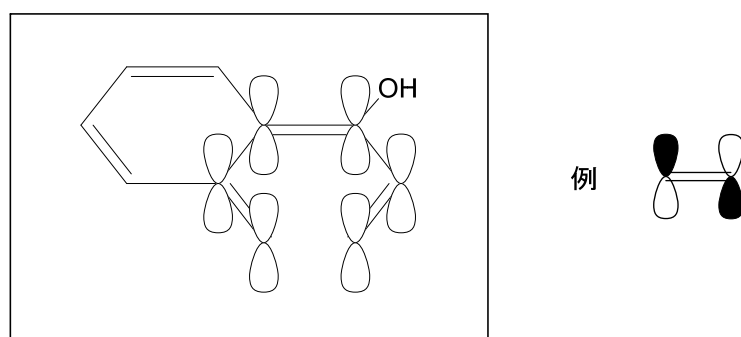
(1) ベンゼンから以下の2つの合成ルートにより1-テトラロンが得られる。



- (i) 試薬 **A**、**B**、**D** の化学式または構造式、および化合物 **C** の構造式を上記の合成スキーム中の枠内にそれぞれ記せ。
- (ii) 化合物 **1** から 1-テトラロンが生成する反応は、連続した2段階の [**ア**] による中間体 **E** および **F** の生成を反応経路に含む。**F** の構造式ならびに、[**ア**] に当てはまる適切なペリ環状反応の名称をそれぞれ記せ。



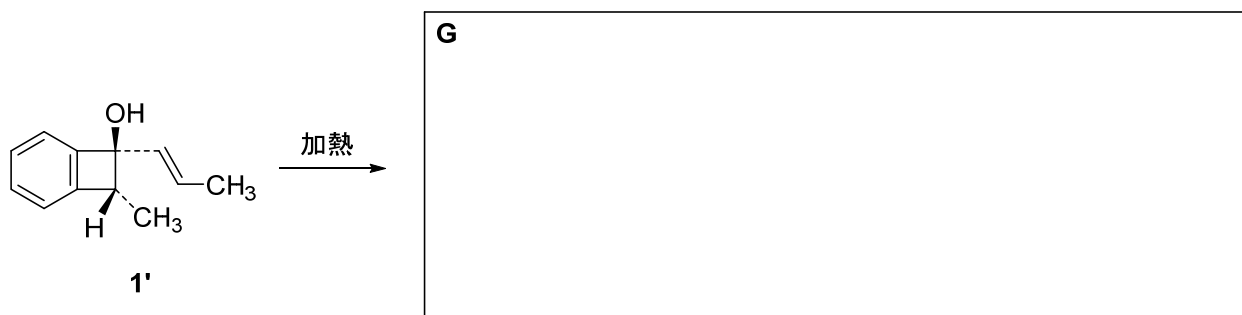
- (iii) 化合物 **E** から **F** へのペリ環状反応に関わる軌道の位相を、下の例を参考にして記せ。



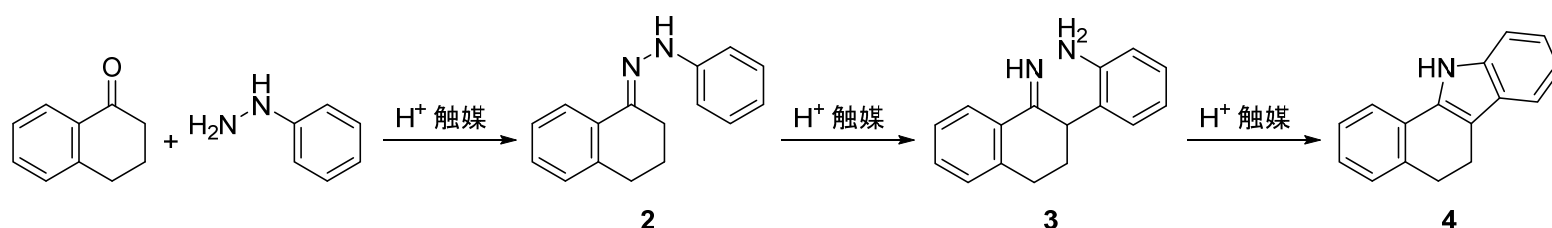
試験科目	化学Ⅱ（有機化学Ⅰ－Ⅱ）
------	--------------

志望コース名		受験番号	
--------	--	------	--

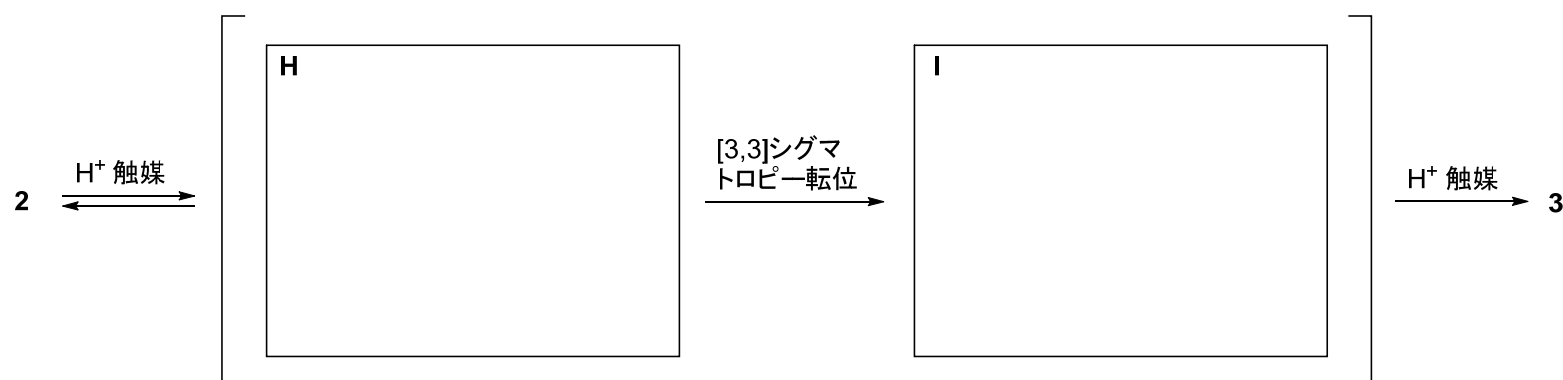
- (iv) 下に示す化合物 **1'**（光学純度 100%）の反応が (ii) と同様に 2 段階のペリ環状反応を含む経路で進行した場合、1-テトラロン誘導体 **G** が生成すると予想される。**G** の考えられるすべての立体異性体の構造式を、立体化学が分かるように下の枠内に記せ。なお、このペリ環状反応は、フロンティア軌道論に基づいて立体特異的に進行すると考えよ。



- (2) 1-テトラロンとフェニルヒドラジンを経た反応で、化合物 **2** と **3** の段階的な生成を経て、インドール誘導体 **4** が得られる。以下の問いに答えよ。



- (i) 化合物 **2** から **3** への反応機構は、3 段階の異性化を含み、2 段階目の中間体 **H** から **I** への変換は [3,3]シグマトロピー転位である。**H** と **I** の構造式をそれぞれ下式の枠内に記せ。



- (ii) 化合物 **3** から **4** が生成する反応機構を、電子の流れを表す曲がった矢印を用いて示せ。



選択した問題には○を、選択しなかった問題には×を右四角内に必ず記入のこと
(全6問中4問を選択すること)

--

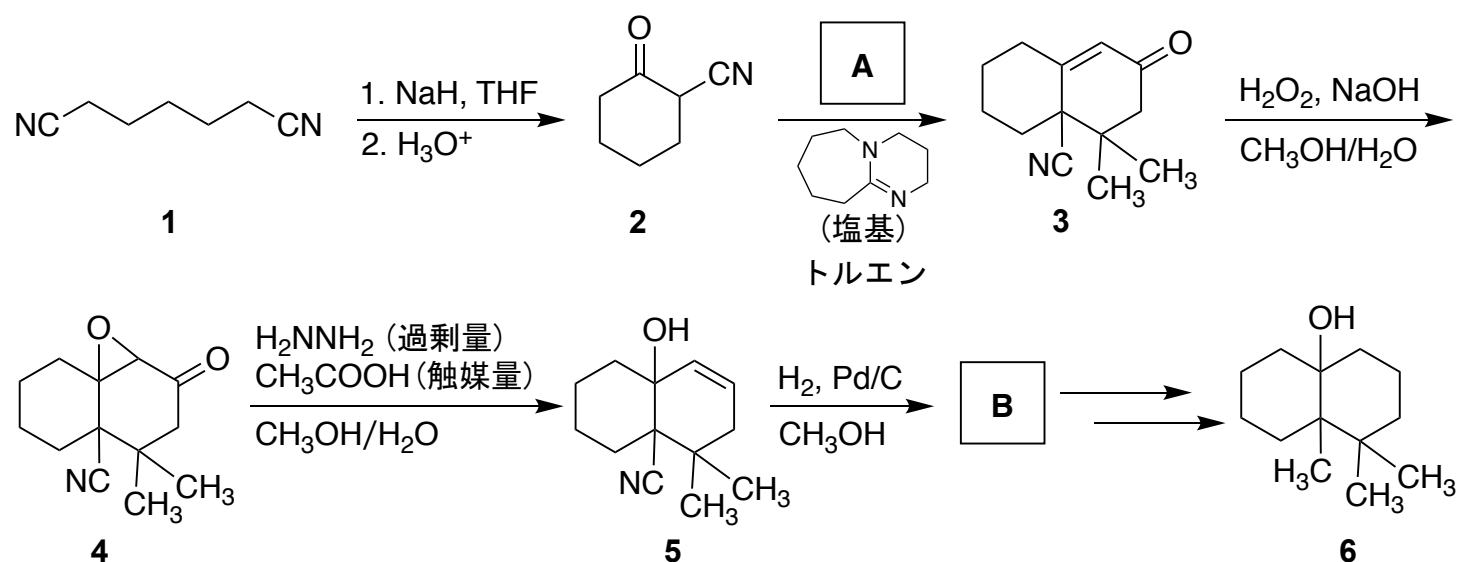
試験科目	化学Ⅱ(有機化学2-1)
------	--------------

志望コース名		受験番号	
--------	--	------	--

問2 以下の問いに答えよ。

(50点)

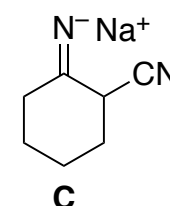
(1) ピメロニトリル **1** を出発原料とする化合物 **6** の合成スキームに関して、各問いに答えよ。



(i) 合成スキーム中の **A** および **B** として適切な化合物の構造式をそれぞれ記せ。

A	B
-----------------	-----------------

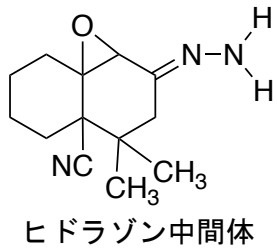
(ii) 化合物 **1** から化合物 **2** が生成する過程は、1 から環化体 **C** (解答欄中の構造式) の生成、それに続く環化体 **C** の加水分解から成る。下線の反応機構を、中間体の構造式を図示しながら、電子の流れを表す曲がった矢印を用いて記せ。



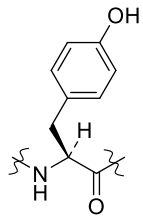
(iii) 化合物 **3** から **4** へ変換する反応は、炭素—炭素二重結合のエポキシ化である。この反応は、 α,β -不飽和ケトンに対して特異的であり、電子求引基が置換していないアルケンには適用できない。この事実を考慮し、**3** から **4** が生成する反応機構を、中間体の構造式を図示しながら、電子の流れを表す曲がった矢印を用いて記せ。

試験科目	化学 II (有機化学 2 - 2)	志望コース名		受験番号	
------	--------------------	--------	--	------	--

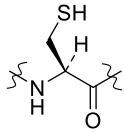
(iv) 化合物 **4** から **5** が生成する反応は、解答欄中に示すヒドラゾン中間体を経て、窒素ガス発生を伴って進行する。ヒドラゾン中間体から化合物 **5** が生成する反応機構を、中間体の構造式を図示しながら、電子の流れを表す曲がった矢印を用いて記せ。



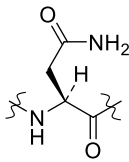
(2) ペプチド中に存在するアミノ酸残基の塩基性に関する以下の問いに答えよ。
 (i) 以下のアミノ酸残基のうち、塩基性が最も強いものを選び、強い塩基性を示す理由を説明せよ。



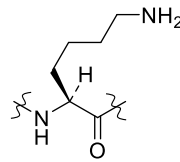
チロシン残基



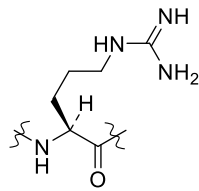
システイン残基



アスパラギン残基



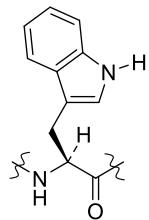
リシン残基



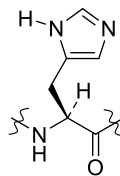
アルギニン残基

アミノ酸残基名	理由

(ii) 以下のトリプトファン残基、ヒスチジン残基のうち、より強い塩基性を示すアミノ酸残基を丸で囲み、より強い塩基性を示す理由を軌道論的観点から説明せよ。



トリプトファン
残基



ヒスチジン
残基

理由