

化学

【第6問】

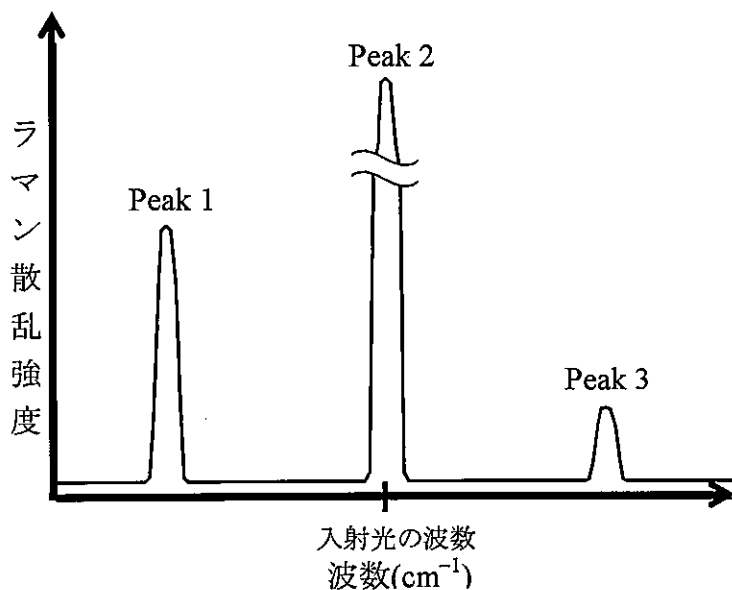
I 分析化学についての以下の用語から2個を選び、それぞれ100～200字程度で説明せよ。

- (1) Lambert-Beerの法則
- (2) 蛍光X線分析
- (3) 放射化学分析
- (4) イオン交換クロマトグラフィー
- (5) ICP質量分析

II 以下の問いに答えよ。

- (1) 可視域の単色レーザー光を入射光として、ある物質の振動ラマンスペクトルを測定したら図のように入射光の波数と同じ波数のピークとその両側に小さいピークが測定された。

Peak 2は何という散乱に起因するものか。また、Peak 1とPeak 3はそれぞれ何線と呼ばれているか答えよ。



(2) 波長 514.53 nm の単色レーザー光を入射光としてある分子のラマンスペクトルを測定したところ、ラマンシフトが 2350 cm^{-1} のところにピークが存在した（ただし、ラマンシフトは励起波長より長波長側が正となるようにした）。このピークの波長は何 nm になるか。小数点第 1 位まで答えよ。

(3) 次に、入射レーザー光の波長を 363.70 nm に変更して、(2) と同じ分子を測定しようと考えている。励起波長より長波長側に現れるピークの波長と励起波長の波長差の絶対値は、(2) のときと比べて大きくなるか小さくなるか。考え方もわかるように答えよ。

III 2 原子分子のポテンシャルエネルギー曲線 V は、モース関数を使用して以下のような式で近似的に表すことができる。

$$V = D_e \{1 - \exp(-a(r - r_e))\}^2$$

r は核間距離で、 D_e , a , r_e は定数である。

このとき、許される振動エネルギー準位を波数で表すと以下のように書ける。

$$G(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right) \bar{\nu} - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \bar{\nu} x_e, \quad x_e = \frac{hc\bar{\nu}}{4D_e}$$

$\bar{\nu}$ は基本的な振動の波数 (cm^{-1}) で、 v は振動量子数である。 c は光速 (cm s^{-1})、 h はプランク定数 (Js) である。また、 x_e は非調和定数と呼ばれる。

以下の問いに答えよ。

(1) 高い励起状態になっていくと、 $G(v)$ のエネルギー準位の間隔と調和振動子近似で許される振動エネルギー準位の間隔とはどのように異なるか。100 字程度で説明せよ。

(2) フッ化水素 $^1\text{H}^{19}\text{F}$ の $\bar{\nu}$ と $\bar{\nu}x_e$ の値はそれぞれ 4138.52 cm^{-1} と 90.069 cm^{-1} である。上のエネルギー準位 $G(v)$ を参考にして、以下の振動遷移に対応する振動バンドの中心波数を整数で答えよ。

(2-1) 基本音 $v = 0 \rightarrow v = 1$

(2-2) 第一倍音 $v = 0 \rightarrow v = 2$

【第7問】

I 原子番号12のマグネシウムについての以下の問いに答えよ。

- (1) 金属マグネシウムを二酸化炭素と反応させた。その反応式を示せ。
- (2) (1)の反応で、消費された二酸化炭素が標準状態で2.24リットルのとき、生成するマグネシウム化合物の重量を求めよ。ただし、水素、炭素、酸素、マグネシウムの原子量を1, 12, 16, 24.3とする。
- (3) 金属マグネシウムを高温で窒素と反応させると窒化マグネシウムを生成する。その反応式を示せ。
- (4) マグネシウムには質量数24, 25, 26の同位体が存在するが、その $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ 比を0.13, $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ 比を0.14とする。質量数100の窒化マグネシウムと質量数102の窒化マグネシウムとの存在度の比を有効数字2桁で求めよ。なお、窒素のマイナーな同位体(^{15}N)の効果は無視してよい。

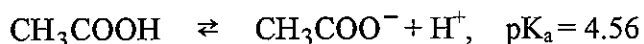
II 有機化合物の性質についての問いに答えよ。

(1) 酸HAの解離定数を

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}, \quad \text{p}K_a = -\log K_a$$

で定義する。

酢酸は水溶液中で次式で示される化学平衡によって解離し酸性を示す。



エタノール($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)の $\text{p}K_a$ は17程度である。酢酸がエタノールより解離しやすい理由を、共鳴構造式を用いて100字程度で説明せよ。

- (2) *p*-ニトロフェノールは $pK_a = 7.15$ であり、フェノールよりも強い酸である。この物質の共鳴構造式を示し、共鳴効果によりこの理由を 100 字程度で説明せよ。
- (3) クロロベンゼンをニトロ化すると、塩素に対し、*o*-, *p*-位にニトロ基が入る。この理由を 100 字程度で説明せよ。また、*o*-クロロニトロベンゼンが 30%程度生成するのに対し、*p*-クロロニトロベンゼンが 70%程度生成する。この理由を、共鳴構造式を用いて、立体効果も考慮して 100 字程度で説明せよ。