

## 化 学

### 【第6問】

I 元素の電子状態などに関する以下の問いに答えよ。

原子核が  1 個からなる水素原子では、その核のまわりを 1 個の電子があるエネルギーをもって運動している。そのエネルギー  $E_n$  は離散した値をとり、整数  $n$  を用いて次のように書ける。

$$E_n = -\frac{m e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^2 n^2} = -\frac{R}{n^2} \quad (\text{式1})$$

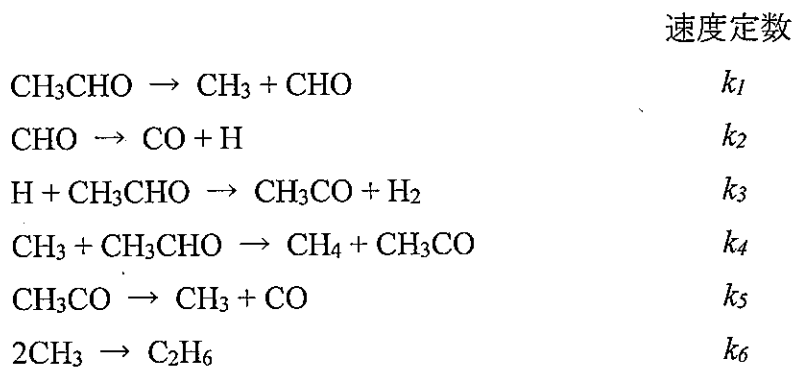
ここで  $m$  は電子の質量、 $e$  は電子の電荷、 $\varepsilon_0$  は真空の誘電率、 $h$  は定数である。整数  $n$  は , 定数  $h$  は  と呼ばれる。エネルギーが  $n$  に依存して離散的な値を示すことは、 状態にある水素原子が基底状態に遷移する際に発せられる光が特定の波長を持つことで理解される。

- (1)  から  に入る適切な言葉を答えよ。
- (2)  $\Delta n=1$  の遷移 (例えば  $n=2$  から  $n=1$  への遷移) で発せられる光の波数で最大のものは、 $82258 \text{ cm}^{-1}$  である。このことから (式1) の  $R$  を有効数字 5 桁で求めよ (単位:  $\text{cm}^{-1}$ )。また  $\Delta n=1$  の遷移で次に大きな波数を有効数字 5 桁で求めよ。
- (3) (2) で示された水素原子の  $\Delta n=1$  の遷移で発せられる二つの光の波長 (単位:  $\text{nm}$ ) を計算せよ (小数点以下四捨五入)。また、このような水素原子の発光スペクトルは太陽光にも観測されるはずであるが、この二つの波長のうち、地上では通常いずれかの波長は観測が困難である。この理由を 100 字程度で答えよ。

元素の電子配置は、Schrödinger 方程式の解を求める過程で導入された  $n$ , 方位量子数  $l$ , 磁気量子数  $m$  で特徴づけられる電子軌道のうち、エネルギー的に安定な軌道から順番に電子を充填させていくことで得られる。

- (4)  $n=3$  のときに許容される方位量子数  $l$  および磁気量子数  $m$  の値を示せ。また各方位量子数  $l$  に対応する電子軌道の名称 (例:  $1s$  など) を答えよ。
- (5) 亜鉛原子 ( ${}_{30}\text{Zn}$ ) の最も安定な電子配置を  $[\text{Ar}]4s^23d^{10}$  と書く場合、ニッケル原子 ( ${}_{28}\text{Ni}$ ) と銅原子 ( ${}_{29}\text{Cu}$ ) の最も安定な電子配置をそれぞれ書き表せ。また、その際、 $4s$  および  $3d$  軌道へ電子を満たす順番にどのような違いがあるか、理由を含め 150 字程度で述べよ。
- (6) 最外殻の電子軌道が同じである  $\text{Na}$  と  $\text{Mg}$  で、単結合の共有結合半径が  $\text{Mg}$  の方が小さい理由を 150 字程度で答えよ。

II アセトアルデヒドの熱分解反応は、以下のような一連の反応で進むことが知られている。このことに関する以下の問いに答えよ。



- (1) 上記の化学反応式の中で、通常は安定に存在できない反応中間体の分子種を 4 つ挙げよ。
- (2) (1) で答えた反応中間体について定常状態近似が適用できるとし、それぞれの速度定数と反応中間体のフガシティーとの間に成り立つ関係式を記せ。その際、フガシティーは [ ] でくくって表すこととする。たとえばアセトアルデヒドのフガシティーは  $[\text{CH}_3\text{CHO}]$  と記載すること。
- (3) アセトアルデヒドの熱分解の速度式を  $[\text{CH}_3\text{CHO}]$  と上記の速度定数を用いて書け。

Ⅲ 次に挙げる分子の形状を述べよ（たとえば  $\text{CO}_2$  の場合は、「O-C-O で直線状」など）。また、孤立電子対と原子間結合の関係を説明し、そのような形状を取る理由を述べよ。ただし図を用いても良い。

(1)  $\text{CH}_4$

(2)  $\text{SF}_4$

(3)  $\text{SO}_2$

(4)  $\text{PCl}_3$

## 化 学

### 【第7問】

I 有機化合物に関する以下の問いに答えよ。

- (1) ある有機化合物の元素重量組成を分析したところ、水素が 4.1%、炭素が 49.1%、臭素が 46.8%だった。また、この化合物の分子量は 171 だった。この化合物の分子式を書け。ただし、水素、炭素、臭素の原子量は、それぞれ、1.0, 12, 80 とする。
- (2) (1) の化合物はベンゼン環を持っていた。この化合物が取り得る 4 種類の構造を全て書け。
- (3) (1) の化合物は、トルエンと臭素に光をあてて反応させた時に生成したものである。(2) で答えた 4 種類の構造のうち、どの構造である可能性が高いかを答えよ。また、そう考えた理由を反応のメカニズムも含めて 100 字程度で書け。説明には、求電子試薬、求核試薬、ラジカル試薬の 3 個の中から適当な用語を一つ選び用いよ。
- (4) 臭素は求電子試薬、求核試薬、ラジカル試薬として、有機化合物の置換反応に関与できる。臭素が (3) で選んだ以外の働きをする二つの場合について、触媒や溶媒などでどのような条件が必要か、あわせて 100 字程度で説明せよ。
- (5) 有機ハロゲン化合物は金属と反応して、有機合成に利用されることがある。例えば臭化エチルを無水エーテル中で金属マグネシウムと反応させると、どんな化学反応が起きるかを述べよ。また、この反応でできる試薬は一般に何と呼ばれているか答えよ。

II シュウ酸 ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) は、2段階に解離するジカルボン酸であり、pHの緩衝能があるため、JISなどが定めるpH校正用の標準液にも使われている。シュウ酸の第一段階と第二段階の酸解離定数 ( $25^\circ\text{C}$ ) はそれぞれ  $K_{a1} = 5.37 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  ( $\text{p}K_{a1} = 1.27$ ) と  $K_{a2} = 5.37 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  ( $\text{p}K_{a2} = 4.27$ ) である。以下の問いに答えよ。計算には、活量ではなくモル濃度を使用してよい。

- (1) 酢酸の水溶液に水酸化ナトリウム溶液を加えていった時のpHの変化曲線の概略を図示せよ。ただし、酢酸の $\text{p}K_a$ は、 $\text{p}K_a = 4.76$ とする。横軸に加えた水酸化ナトリウム溶液の体積、縦軸にpHをとること。同様に、シュウ酸水溶液に水酸化ナトリウム溶液を加えていった時のpHの変化曲線の概略を図示せよ。なお、図はpHの変化曲線の形状と $\text{p}K_a$ の関係が分かるように描くこと。また、始点と終点のpHを示す必要はない。
- (2) (1)の図なども参照して、酢酸やシュウ酸が持つpH緩衝能について100字程度で説明せよ。
- (3) ニシュウ酸三水素カリウム二水和物 ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) は複塩であり、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  と  $\text{KHC}_2\text{O}_4$  はそれぞれ水に溶けて、上記の  $K_{a1}$  や  $K_{a2}$  に従って解離する。 $x_a \text{ mol dm}^{-3}$  のニシュウ酸三水素カリウム二水和物の水溶液を調製したところ、pHは1と2の間の値であった。
  - (3-1) 溶液中に存在する化学種をすべて挙げよ。なお、このpH範囲では第二解離は無視できるものとする。
  - (3-2) この緩衝液の水素イオン濃度  $[\text{H}^+] \text{ mol dm}^{-3}$  を  $x_a$  と  $K_{a1}$  を用いて表せ。
  - (3-3)  $x_a = 5.37 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  の時のpHを有効数字2桁で求めよ。ただし、 $\log_{10} 2 = 0.301$  とする。また、計算の便宜上  $\sqrt{2} = 1.4$  とする。
  - (3-4) (3-3)の溶液を緩衝液Aとする。10 mLの緩衝液Aに  $2.0 \text{ mol dm}^{-3}$  の水酸化ナトリウム溶液を0.10 mL添加した溶液を緩衝液Bとする。AとBでは、どちらの緩衝液の方が緩衝能が高いと考えられるか、理由とともに100字程度で答えよ。なお、ここで緩衝能とは、緩衝液のpHを一定の値だけ変化させるのに必要な塩基の量とする。