

化 学

I 相転移や化学反応に関する以下の問いに答えよ。計算問題はその過程も示すこと。

- (1) 金属鉄は常温、1000 hPa では α 鉄と呼ばれ、体心立方格子をとるが、1184 K で面心立方格子の γ 鉄に相転移する。また、1000 hPa における融点、および沸点はそれぞれ 1809 K、3133 K である。

(1-1) これらの相転移に関し、相転移温度におけるエンタルピー変化を以下の表にまとめる。表の (A) ~ (C) に対応するエントロピー変化を有効数字 3 桁で求めよ。単位も付けること。

	相転移温度 (K)	エンタルピー 変化 (kJ mol^{-1})	エントロピー変化
α 鉄- γ 鉄	1184	0.900	(A)
融解	1809	13.8	(B)
気化	3133	354	(C)

(1-2) (1-1) で得られたエントロピー変化を大きい順に並べると、(C) > (B) > (A) の順となる。これはなぜだと考えられるか。100 字程度で説明せよ。

- (2) H_2 ガス、 CO_2 ガスをモル比 1:1 で混合し、容器内で 900 K、1000 hPa に長時間保ったところ、容器内で反応 $\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ が起こり、これらの気体を主成分とする混合気体となった。

(2-1) 容器内の H_2O ガスの分圧は 200 hPa であった。この実験で反応が平衡に達したと考え、容器内のガスが理想気体であると仮定し、 H_2 ガス、 CO_2 ガス、 CO ガスの分圧を求めよ。その際、他の分子種は無視してよい。また、この条件での反応の平衡定数を有効数字 2 桁で求めよ。

(2-2) CO₂ ガスを SO₂ ガスに変えて、同じ実験をおこなったところ、反応 $3\text{H}_2 + \text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ が起こった。この反応に関し、同様に同一温度で容器内の全圧を変化させて、平衡に達するまで反応させたところ、全圧が高いほど、反応が右に進行した。この理由を説明せよ。必要に応じて、式を用いてもよい。なお、凝集相は発生しないものとする。

II 無機化学・分析化学に関する以下の問いに答えよ。

(1) 下記の文章と表を参考に、(A) から (E) に入る元素名を答えよ。

(A) は、単体が常温で液体である。気体は赤褐色を呈する。

(B) は、第 4 周期の元素で、強いルイス酸性を示す。d 軌道が閉殻構造をとり、酸化数は変化しにくいことから、加水分解酵素の活性中心として代表的な元素である。

(C) は、第 3 周期の元素で、周期表上で左隣の元素よりも第一イオン化エネルギーが低い。単体は常温で固体であり、30 種類以上の同素体を持つ。

(D) は、リンと同族の元素で、水溶液中では主に +3 価または +5 価のオキソ酸を形成する。オキソ酸の分子構造は、前者が三角錐形、後者が四面体形である。

(E) は、希ガスであり、同族元素の中で地球大気中での存在量をもっとも大きい。

元素	電気陰性度	イオン半径 (Å) [酸化数, 配位数]	安定同位体の数
(A)	2.96	1.96 [-1, 6]	2
(B)	1.65	0.60 [+2, 4]	5
(C)	2.58	0.37 [+4, 6]	4
(D)	2.18	0.34 [+5, 4]	1
(E)	—	—	3

(2) 下記の文章について、空欄 (ア) ~ (ケ) に入る適切な語句または数値を答えよ。

第 4 周期の遷移金属は、配位子が存在しないときは、5 つの 3d 軌道が (ア) し、全て同じエネルギーを有する。配位子と相互作用すると、d 軌道のエネルギーが分裂する。この周期の遷移金属は主に (イ) 配位の化合物を形成するが、この場合、高エネルギーの (ウ) 軌道と、低エネルギーの (エ) 軌道が生成する。

遷移金属錯体の光吸収には、大きく分けて (オ) と (カ) の過程がある。クロム酸イオン (CrO_4^{2-}) は黄色を呈するが、d 軌道の電子数が (キ) であるため、(オ) に起因する光吸収は生じない。すなわち、呈色は (カ) の機構に起因し、電子の移動は (ク) から (ケ) に向かって生じる。

(3) 下記の分子の極性の有無について、電子配置や構造に基づく理由とともに、それぞれ 50 字以内で答えよ。

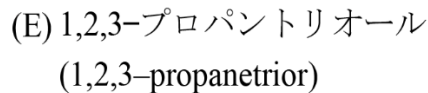
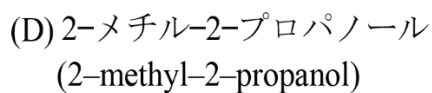
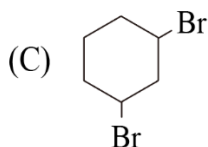
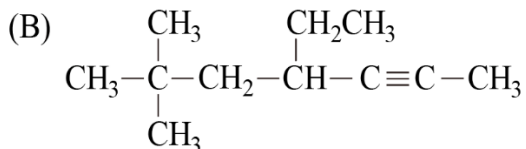
- BrCl
- SO₂
- SF₆

(4) 下記の分析法について、3 つのうち 2 つを選び、それぞれについて、原理と得られる情報をあわせて 100 字程度で説明せよ。

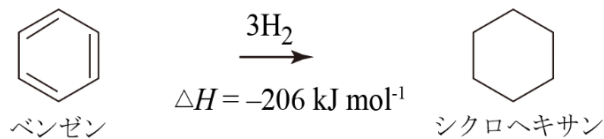
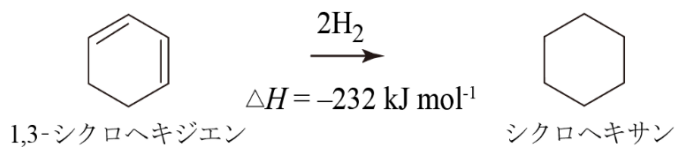
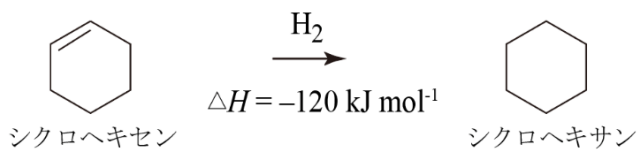
- 核磁気共鳴法
- ラマン分光法
- X 線回折法

III 有機化学に関する以下の問いに答えよ。

- (1) 次の化合物に関して、IUPAC（国際純正応用化学連合）の様式に従い、(A) ~ (C) は命名し、(D), (E) は構造式を示せ。



- (2) 不飽和環状化合物の共役による安定化を考える。水素化反応のエンタルピー変化は以下のようになる。次の問いに答えよ。



- (2-1) ベンゼンの共役による安定化の程度を求めよ。

- (2-2) 8員環のシクロオクタテトラエンではベンゼンに比べて共役による安定化の効果は小さい。この理由を50字程度で答えよ。



シクロオクタテトラエン

(3) 次の3つの語句から2つを選び、それぞれ70字程度で説明せよ.

- 芳香族求電子置換反応
- 誘起効果 (I 効果)
- HOMO と LUMO