

基礎現代化学試験問題（菅原担当）

1. ビッグバンから重原子の生成に至る壮大なドラマを、時間軸に沿って番号で並べよ。例) ①→②→③→④→⑤

- ① ビッグバンで生成した中性子が陽子に変換されると共に電子が誕生した。
- ② 超新星の爆発と共に、Fe より重い元素が生成し、その後再び星の生成が起こり重元素を含む星が誕生した。
- ③ 星の内部温度が高まり、炭素や窒素原子が生成すると、連鎖反応により、ヘリウム原子が効率よく生成されるようになった。
- ④ 宇宙の温度が 4000 K くらいに低下し、ガス状に分布していた電子が陽子（水素の原子核）に補足され、水素原子が誕生した。
- ⑤ 宇宙の温度が 10^8 K とまだ高く、重水素の核が核融合を起こし、三重水素（トリチウム）やヘリウムの原子核が生成した。

2. [1] 電子は円軌道の中心にある陽子から大きさ $e^2/4\pi\epsilon_0 r^2$ のクーロン引力を受け、等速円運動の遠心力 mv^2/r とつり合っている。

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad [\text{A}]$$

このつりあった電子を引き剥がすのに必要なエネルギーは、イオン化ポテンシャル(E_i)に相当し、下式で与えられる。

$$E_i = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad [\text{B}]$$

水素のイオン化ポテンシャルを、 $E_i = 2.18 \times 10^{-18}$ J としたときに以下の問いに答えなさい。有効数字は3桁とする。

必要なら次の数値を用いること。 $h = 6.63 \times 10^{-34}$ Js, $e = 1.60 \times 10^{-19}$ C, $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ J⁻¹C²m⁻¹, $m = 9.11 \times 10^{-31}$ kg, $c = 3.00 \times 10^8$ ms⁻¹

(1) 水素のイオン化ポテンシャルを $J = CV$ の関係を用いて eV 単位で表せ。

(2) 半径 r を nm 単位で求めよ。

[2] 水素原子の発光スペクトルで、3番目のライマン線 ($n = 4 \rightarrow n = 1$ の遷移) の光の波長を nm で表せ。ただし、水素原子の軌道エネルギー E_n (J) は主量子数 n だけで決まり、主量子数 $n = 1$ の基底状態から $n = 2, 3$ あるいは 4 の励起状態へ励起したときのエネルギー差 ΔE (単位 J) は、

$$\Delta E = 2.18 \times 10^{-18} \times \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) \text{ で与えられる。有効数字は3桁とする。必要なら次の数値を用いること。 } h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ Js, } e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C,}$$

$$\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1}\text{C}^2\text{m}^{-1}, m = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg, } c = 3.00 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$$

[3] 水素原子の発光スペクトルは、電子が波動性をもつ強力な証拠の一つとなったという。このことをわかりやすく説明せよ（200字程度）。

3. 酸素分子の分子軌道を原子軌道から組み上げ、そのエネルギーと共に図1に示す。

[1] 答案用紙に分子軌道図を写し、各々の分子軌道を軸対称、逆対称(σ, π)、点对称、逆対称(g, u)、結合性、反結合性(結, 反)に分類し、記号で示せ。但し、1S軌道の電子は内殻電子として除外してある。

例) σ_g, σ_u など。

[2] 酸素分子の分子軌道に、スピンの向きも含め価電子を充填せよ。

[3] 酸素分子の結合次数を計算せよ。

[4] 酸素分子の電子構造には、どんな特徴があるかを指摘せよ。またそれに帰因する物理的および化学的性質を一つずつ挙げよ。

[5] Fe(II)の塩は、酸素が溶存した水中では速やかに酸化されるのに対し、Fe(II)がヘモグロビンという蛋白質の中心部にあるポルフィリン環に配位して、さらに酸素と緩く結合している場合には、酸化されることはない。ヘモグロビンと結合した酸素は、血液中を運搬され酸素濃度の低いところで放出される(右図参照)。なぜヘモグロビン中のFe(II)が、酸素で酸化されないかについて、200字程度で説明せよ。

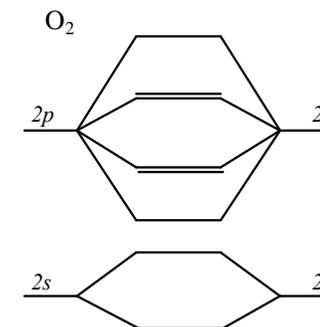
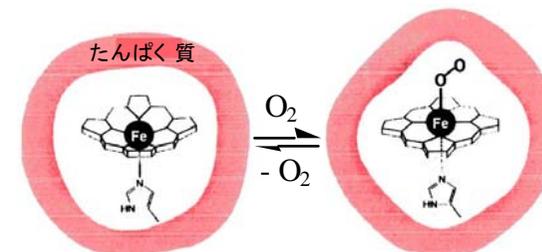


図1



4. π 共役分子の共役長について、以下の設問に答えよ。

[1] π 共役分の例として、ブタジエン $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ を混成軌道を用いて図示せよ。上から見た図と真横から見た図を書くこと。

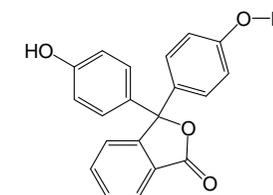
[2] π 電子4個からなる一次元の箱モデルにおける HOMO-LUMO の軌道エネルギーの差(ΔE)は、箱の長さ (π 共役長に相当する)が a から $2a$ に伸張したとき、何分の1になるか計算せよ。なお、一次元の箱の中の電子エネルギーは式Cで表される。 n は量子数 ($n = 1, 2, 3, 4$), l は箱の長さを表す。

$$E = \frac{h^2 n^2}{8ml^2} \quad \text{[C]}$$

[3] フェノールフタレインは、アルカリ性水溶液中で閉環構造から開環構造へと変換される。閉環体、開環体両方の構造式を書き、電子の流れを矢印で示すとともに、それに伴う構造の変化を説明せよ。

[4] アルカリ溶液中で、フェノールフタレイン溶液の色が、無色から赤色に変わる。開環体では、より長波長の光を吸収するようになった理由を、問[2]の結果を参考に説明せよ。

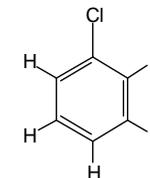
[5] フェノールフタレインを2種の原料から合成したい。原料の構造を逆合成の考え方で合理的に導き、それぞれの構造式と化合物名を記せ。



5. ベンゼンの臭素化で得られる化合物につき、以下の設問に答えよ。

- [1] ベンゼンの臭素化では、付加反応生成物が得られず、置換反応生成物であるブロモベンゼンが生成する。反応式を書き、ベンゼンの臭素化の反応機構を説明せよ。なお、得られたブロモベンゼンの双極子モーメントは 1.7 D (デバイ) である。
- [2] ブロモベンゼンをさらに臭素化したところ、2種の二置換体 A, B (ジブロモベンゼン) が生成したという。そのうち A の双極子モーメントは 0 D 、B の双極子モーメントは、 2.9 D と求まった。ブロモベンゼンの双極子モーメントを C-Br の結合極子モーメントとみなし、二置換体 A, B 双極子モーメントの値から置換様式を推定し、構造式を記せ。
- [3] またブロモベンゼンの臭素化で得られなかった異性体 C の構造式を書き、双極子モーメントを計算せよ。

構造式の例



6. 以下の文章の の中に、下記の語句から適切なものを選び、記号で答えなさい。

- [1] 尿素分子では、カルボニル基の酸素は a の部分電荷、炭素は b の部分電荷を担う。一方、アミノ基の窒素は c の部分電荷、水素原子は d の部分電荷を担うことで、それぞれ結合に極性が生じている。そのため分子間のカルボニル基とアミノ基の間には静電相互作用が働く。この相互作用を e という。尿素を結晶化する際、炭化水素のうち、特に f を添加しておくこと、これを取り込んだ g 結晶が得られる。一方、 h を添加しても取り込みが起こらない。このため尿素の g 結晶は、炭化水素の異性体の単離に利用することができる。

(ア) 負 (イ) 正 (ウ) 配位結合 (エ) 水素結合 (オ) 共有結合 (カ) 不飽和炭化水素 (キ) 芳香族化合物
(ク) 枝分かれしたアルカン (ケ) 直鎖のアルカン (コ) 包接型 (サ) 電荷移動型 (シ) 分離積層型

- [2] リン脂質は水に溶けやすい極性部位と、水に溶けにくい非極性部位をもつため i と呼ばれる。リン脂質を水に溶かすと、リン脂質の長鎖アルキル基の周囲は、特異な水素結合でとりまかれる。このような水の構造形成は、熱力学的にみて j 項が不利になるため、構造形成する水分子の割合を最小限に止めるため、リン脂質の会合が起こる。このような相互作用を k という。また、リン脂質が会合して形成される袋状の構造体を l と呼ぶ。

(ス) 双性イオン (セ) 両親媒性分子 (ソ) 双極性分子 (タ) エンタルピー (チ) エントロピー (ツ) 電荷移動相互作用
(テ) 静電相互作用 (ト) 疎水相互作用 (ナ) ミセル (ニ) ベシクル (ヌ) コロイド

- [3] 電子を出しやすい分子を m、電子を受け取りやすい分子を n と呼ぶ。これらを一緒に結晶化させると、両者が互い違いに積み重なった o 結晶、または、それぞれが別々に積み重なった p 結晶が得られることが多い。このうち q 結晶では、高い電気伝導性が期待できる。特に、結晶が金属的伝導性を示す場合、温度を下げると結晶の電気抵抗は r する。

(ネ) ルイス酸 (ノ) ルイス塩基 (ハ) 電子受容体 (ヒ) 電子供与体 (フ) 電荷移動体 (ヘ) カラム型
(ホ) 交互積層型 (マ) ヘリングボーン型 (ミ) 分離積層型 (ム) 増加 (メ) 減少 (モ) 一定化