

I

エントロピーの概念への理解と応用力をみる問題である。

問1

エネルギー弾性が0の場合を考えるので $f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T = b(l)T$

よって $\left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T = -b < 0$

つまり l が大きくなると S は小さくなる

問2

5通り（左に伸びたことを考慮した10通りも正解）

問3

2.7×10^3 (J/mol)

II

ボルツマン分布の大気への応用を通して、物理化学的理解をみる問題である。

問1

熱力学第一法則および第二法則から、 $dU = TdS$

$S = k_B \ln W$ より $\beta = \frac{1}{k_B T}$

問2

8.7×10^3 (m)

問3

19%

Ⅲ

電子状態に応じた反応性の違い、および立体化学に関する理解力を問う問題である。

問1

(A) 省略

(B)

酸HAはAの電気陰性度が高いほど酸性度が強い。S軌道の電子はP軌道のものよりも強く電子にひきつけられている。このため、S性の大きい混成軌道を持つ原子は陰性度が高い。よって、 sp は sp^2 や sp^3 に比べてより正に分極している。

(C)

アルケニルシフト化水素は反遮蔽化されているため、化学シフトはアルカンに比べて低磁場シフトする。

一方でアルキニル水素は筒状に分布している π 電子が循環運動するため、アルキン水素の周辺に外部磁場とは逆向きの局所磁場を生じる。その結果強い遮蔽効果を示し、化学シフト値を高磁場にする。

(D)

過剰の臭素イオンを用いると立体化学的にはアンチ形を生成する。

アルケンに対してハロゲン化水素はマルコフニコフ則に従って付加する。アルキンはジェミナルハロアルカンを生成する。(図は省略)

問2

省略

Ⅳ

ハロゲンの選択的付加、Diels-Alder反応、グリニャール試薬、ケトンからアルコールへの変換の理解力を問う問題である。