

平成17年度大学院理学系研究科地球惑星科学専攻
修士課程入学試験問題（一般教育科目）

化 学

【注意事項】

1. 試験開始の合図があるまで、この問題冊子を開いてはならない。
2. 解答には、必ず黒色鉛筆（または黒色シャープペンシル）を使用すること。
3. 問題は全部で3問ある。3問のすべてに解答せよ。
4. 答案用紙は、各問につき1枚、合計3枚であるから、確実に配布されていることを確かめること。
5. 各答案用紙の所定欄に、科目名・問題番号・受験番号および氏名を必ず記入すること。
6. 解答は、各問ごとに所定の答案用紙を使用すること。
7. 答案用紙は点線より切り取られるから、裏面も使用する場合には、点線の上部を使用しないこと。
8. 答案用紙には、解答に関係ない文字、記号、符号などを記入してはならない。
9. 解答できない場合でも、答案用紙に科目名・問題番号・受験番号および氏名を記入して提出すること。
10. 答案用紙を草稿用紙に絶対使用しないこと（草稿用紙は問題より後のページにある。）

化学

〔第1問〕

壁で隔てられた体積 V_1 と V_2 の二つの容器 1 と 2 がある。両方の容器ともに温度 T の熱浴に接触させて一定の温度に保った状態で、容器 1 と容器 2 に圧力が P になるように、それぞれ異なるガスを封入した。(1)~(3)では、容器は変形しないものとして、以下の問いに答えよ。

- (1) $T=1000\text{ K}$, $P=100\text{ Pa}$ の条件で、容器 1 に Ar ガス、容器 2 に He ガスを入れ、二つの容器を外界から完全に孤立させてから、容器を隔てていた壁を取り除いた。この孤立系を長時間放置したところ、平衡に達した。以下の問いに答えよ。
- (a) 初期状態からどのように変化して、最終的にどのような状態に達するのかを分子スケールの事象を考慮して述べ、熱力学平衡とは何かを説明せよ。
(200字以内)
- (b) 平衡に達したときの温度と圧力は、初期値から変化するかどうかを、その理由とともに200字以内で述べよ。
- (2) ガスを Ne と CO_2 に変え $T=273\text{ K}$, $P=100\text{ MPa}$ の条件下で、(1)と同様に孤立系にしたうえで境界壁を取り除き平衡に達するまで放置した。この時、温度と圧力は初期値から変化するかどうかを、その理由とともに200字以内で述べよ。
- (3) (1)で達した平衡状態と初期状態 (Ar ガスと He ガスをあわせた全体系) の間での、1モルあたりのギブス自由エネルギーの変化を初期条件の変数を用いて表せ。またその変化が何に由来しているのか60字以内で説明せよ。
- (4) 容器 1 に N_2 ガスを、容器 2 に H_2 ガスを封入して、温度を T に保つよう熱浴に接触した状態で壁を取り除いた。容器全体は、一定圧力 P を保つよう変形するものとする。この時、
- $$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g}) \quad (\text{g}) = \text{ガス}$$
- の反応によってアンモニアが生成され、ある時間が経過した後平衡に達した。圧力 P における1モルのアンモニアの標準生成自由エネルギー $\Delta_f G^\circ$ を、平衡に達したときのアンモニアの生成量 n_{NH_3} モル、 T 、 P 、標準状態の圧力 P_0 、容器の初期体積 V_1, V_2 の関数として表せ。

- (5) (4)で $T=298\text{ K}$, $P=0.1\text{ MPa}$ でも、ある程度のアンモニアが生成されるが、効率が非常に悪い。その理由を、平衡状態と化学反応の進行速度の両方の観点から説明し、十分な生成量を得るための条件を250字以内で述べよ。なお $\Delta_f G^\circ$ は、以下の表のようになっている。

表1. アンモニアの標準生成自由エネルギー

温度 (K)	$\Delta_f G^\circ$ (kJ/mol)
298.15	-16.367
400	-5.941
500	4.80
600	15.879

化学

[第2問]

金属原子イオンが、いくつかの配位子と呼ばれる分子またはイオンと結合する錯体をつくることがある。たとえば、2価の鉄イオンが6個のシアニ化物イオンと錯体をつくると鉄のヘキサシアノ錯体 ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$) となる。また、3価のチタンが6個の水分子と錯体を作ると、チタンのヘキサアクア錯体 ($[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) となる。これらの八面体型錯体の概形を図1に示す。金属錯体に関する以下の問いに答えよ。なお図2の周期表を参考にしてよい。

- (1) 原子番号22のチタンの3価陽イオンと原子番号26の鉄の2価陽イオンの電子配置を示せ。解答は $[\text{Ar}]3d^n4s^m$ というように、アルゴンの電子配置にどのような電子配置が加えられたものかをそれぞれ示せ。
- (2) 図3に5種類のd軌道の概形を示す。遷移金属イオンが八面体型錯体を作るとき、この図で6個の配位子はx, y, z軸上に位置する。6個の配位子の影響で、これらの5種類のd軌道は、エネルギー準位が異なる二つのグループに分かれる。d軌道をエネルギー準位でグループ分けし、そのようにグループ分けできる理由を150字以内で述べよ。
- (3) $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 錯体は500nmの光を吸収する。この吸収はd電子のd軌道間での遷移による。どのような遷移か150字以内で説明せよ。
- (4) ある金属イオンのヘキサシアノ錯体は、同じ金属のヘキサアクア錯体よりもはるかに高エネルギーのところに光吸収を生ずることが知られている。このことから類推して、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ は反磁性であるが、 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ は常磁性である理由を300字以内で説明せよ。

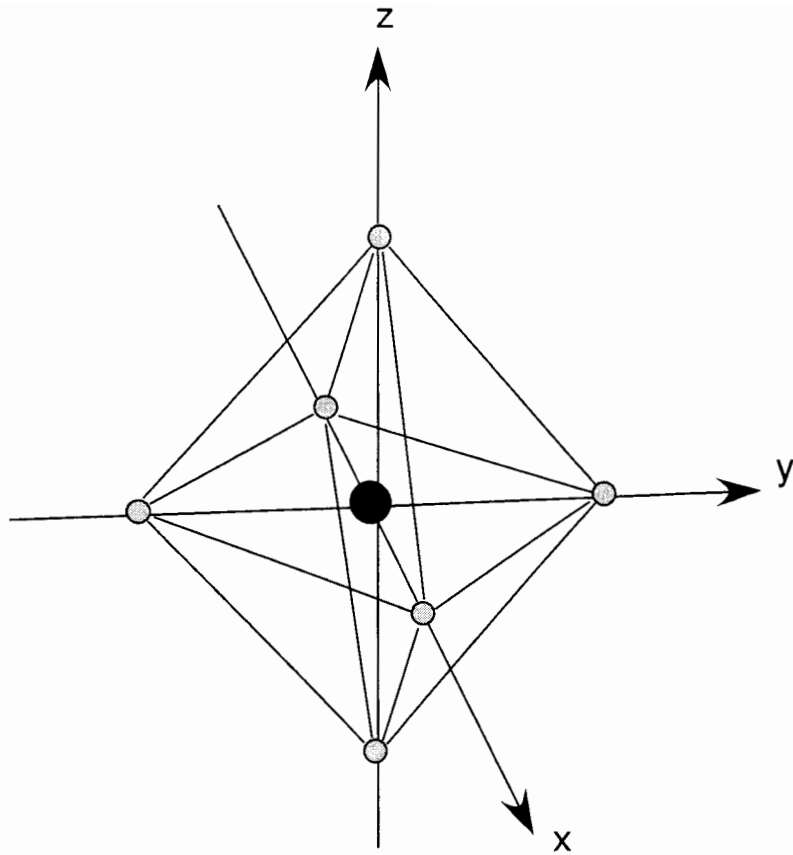
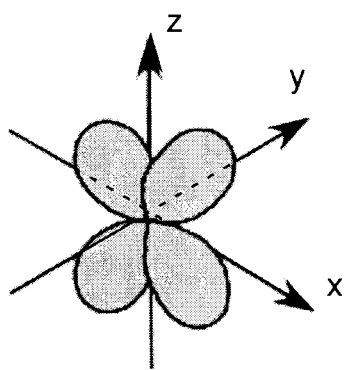


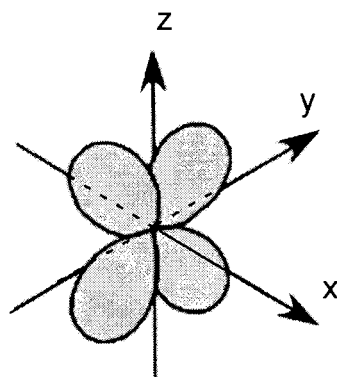
図1 八面体型錯体の構造
中央の黒丸が金属イオン、周囲の灰色の丸が配位子

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**															
* Lanthanoid			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
** Actinoid			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

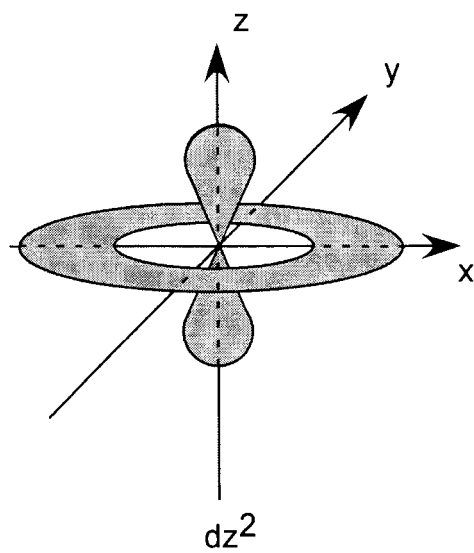
図2 元素の周期表



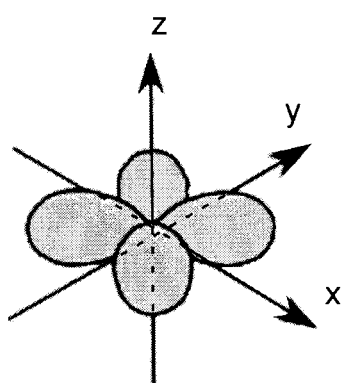
dxz



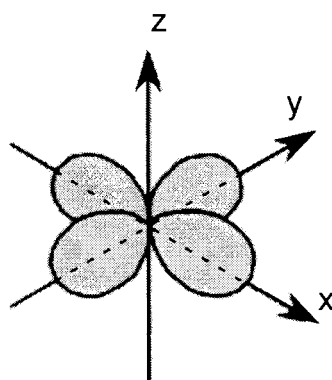
dyz



dz^2



dxy



dx^2-y^2

図3 d軌道の概形

化学

[第3問]

陽イオンの分析の実験について、以下の問いに答えよ。なお、計算には以下の原子量を用いよ。また、溶解度の表を参考にせよ。

H	1.0	C	12.0	O	16.0	Na	23.0	Al	27.0
S	32.1	Cl	35.5	Ca	40.1	Co	58.9	Cu	63.5
Ag	107.9								

フラスコの硝酸溶液中に6種類の金属 (Ag, Al, Ca, Co, Cu, Na) の陽イオンが含まれている。この溶液に常温で塩酸(2N[†])を加えると、(a)沈殿ができた。この沈殿を口紙で分離した。口液に水を加えて酸濃度を0.3Nまでうすめ、硫化水素を充分長く通じてから、(b)沈殿が沈むのを待って口別した。口液を煮沸して硫化水素を追い出し、酢酸鉛試験紙を用いて硫化水素がないことを確認した。この液に濃硝酸数滴を加えた後、溶液の容積の20%の塩化アンモニウム(3M[‡])を加え、アンモニア水(6N)でわずかに塩基性とした。(c)沈殿が生じたら煮沸して口別した。口液にアンモニア水(6N)約1mlを加えてのち十分に硫化水素を通じてから煮沸し、(d)沈殿を口別した。口液を酢酸で酸性にしたのち、蒸発皿中で蒸発し硫化水素を追い出すとともに容積を20mlぐらいまで減少させた。アンモニアでアルカリ性にしてから炭酸アンモニウム(6M)を加えて15分程水浴上で温め、(e)沈殿を口別した。口液を蒸発皿に入れて濃縮・乾固した。さらに火を強めてアンモニウム塩を昇華揮散させたのち、少量の塩酸で(f)残留物をうるおした。

† Nは規定度を表す。

‡ Mはモル濃度を表す。

無機化合物の25°Cにおける水に対する溶解度
(100gの飽和水溶液中に溶存する化合物の量(g))

	Ag	Al	Ca	Co	Cu (2価)	Na
塩化物	0.0016	31.1	42.7	36	42.8	26.4
硫化物	6×10^{-13}	27.8	0.208	8×10^{-23} *	2.4×10^{-13}	15.3
水酸化物	0.024	9.5×10^{-4}	0.113	0.0022	0.0024	53.3

*:難溶性のため溶解度積であらわした

- (1) 下線部 (a) の沈殿の化合物の化学式を示せ。
- (2) 下線部 (a) の沈殿にアンモニア水(6N)をそそぐと溶けた。ここで生成したイオンの化学式を示せ。
- (3) 下線部 (b) の沈殿の化合物の化学式を示せ。
- (4) 下線部 (c) の沈殿をアンモニア水でわずかに塩基性とした温湯で、ていねいに洗った。この沈殿に含まれる化合物の化学式を示せ。
- (5) 下線部 (d) の沈殿を硫化水素で飽和した酢酸アンモニウム(5%)で洗浄した。この沈殿の乾燥重量は 0.91g であった。元の溶液にこの金属イオンは何 mol 含まれていたか有効数字 2 桁で計算せよ。なお共沈は無視できるとする。
- (6) 下線部 (e) の沈殿を薄い炭酸アンモニウム溶液で洗ったのち乾燥させた。この沈殿を石英のガラス管に取り、真空ラインに接続した。まず沈殿を約 150℃で加熱しながら排気した。そののち約 900℃まで加熱すると気体が発生した。この二段階目の加熱で気体が発生する化学反応の反応式を示せ。また発生した気体は 0℃、1 気圧で 448cm³ の体積を示した。このとき下線部 (e) の沈殿に含まれる陽イオンは何 mol か有効数字 2 桁で答えよ。
- (7) 下線部 (f) の残留物は炎色反応で何色を示すか述べよ。