

化 学

【第6問】

以下の I および II の設問に答えよ。

I. 二原子分子の回転スペクトルについて考える。以下の問いに答えよ。

分子を剛体とみなし、遠心力によるひずみを無視すると、回転エネルギー準位 E_J は以下のようになる。

$$E_J = hBJ(J+1) \quad (J = 0, 1, 2, \dots)$$

ここで h はプランク定数である。 $B = h/(8\pi^2I)$ を回転定数、 J を回転の量子数と呼ぶ。 I は分子の慣性モーメントで、

$$I = m_1 m_2 r^2 / (m_1 + m_2) = \mu r^2$$

であらわされる。ここで m_1 , m_2 は原子 1, 2 の質量で、 r は原子間距離をあらわす。 μ は換算質量である。

- (1) 分子の回転スペクトルは、電磁波のどのような領域で観測されるか、ガンマ線、X線、紫外光、可視光、赤外光、マイクロ波の中から適当なものをすべて選べ。
- (2) 分子が電磁波を吸収して、回転のエネルギー準位間の遷移を起こすとき、 J は $\Delta J = \pm 1$ という選択律を満たす。この事実に留意して異核 2 原子分子の回転スペクトルが振動数の次元で等間隔に並んだ線スペクトルであることを示し、線間隔を求めよ。
- (3) 等核 2 原子分子では回転による吸収スペクトルを観察することができない。その理由を 50 字以内で述べよ。

気体の塩化水素分子の回転スペクトルは 83.32 cm^{-1} , 124.73 cm^{-1} , 145.37 cm^{-1} , 165.89 cm^{-1} などに吸収帯がみられる。

- (4) 吸収帯 83.32 cm^{-1} はエネルギーの次元を持つ波数で表示されている。これを波長(μm)に変換せよ。また、吸収帯は eV 単位ではいくらになるか。ただしプランク定数は $6.63 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$, 電気素量は $1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$ とする。
- (5) 塩化水素分子の換算質量は $1.627 \times 10^{-27} \text{ kg}$ である。塩化水素分子における水素原子と塩素原子間の距離を r としたとき, r^2 を求めよ。

II. 以下の分析化学の問いに答えよ。

- (1) 中和滴定を行う際に用いられる指示薬には、変色域がフェノールフタレインのように $\text{pH} = 7$ を外れているものがある。水酸化ナトリウムによる塩酸の滴定に、この指示薬を使って正確な分析ができるか、200 字以内で説明せよ。
- (2) 機器分析で標準添加法とよばれる手法が用いられることがある。この方法の利点を 300 字以内で説明せよ。必要ならば図を使って説明せよ。
- (3) 海水の微量元素濃度を分析するために用いられる濃縮法を 2 種類あげて説明せよ。それぞれ 200 字以内とする。

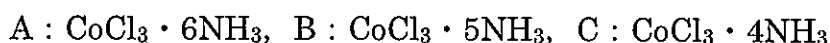
【第7問】

以下の I, II, III の設問に答えよ。

I. 原子番号 27 のコバルトの化合物について、以下の問いに答えよ。

(1) コバルトの基底状態における電子配置を書け。アルゴンの電子配置を [Ar] としてあらわせ。

(2) 次にあげるのは 3 価のコバルトの化合物である。なお、コバルトの配位数は 6 である。



これらの物質の水溶液に硝酸銀を加えると、A, B, C おのおの 1 モルに対し、それぞれ 3, 2, 1 モルの塩化銀が沈殿した。この実験結果からそれぞれの物質の化学式を書け。[CdBr₃(H₂O)₃]Br のようにあらわせ。

(3) 上記の A, B, C の化合物における窒素とコバルトの結合の特徴について、あわせて 150 字以内で説明せよ。

(4) 上記の化合物 C については、緑とすみれ色のものがある。色が異なる化合物が 2 種類存在する理由を 50 字以内で説明せよ。必要ならば図を使って説明せよ。

(5) 格子エンタルピーは 1 モルの固体結晶をガス状のイオンに分解するのに必要なエンタルピーと定義される。下表の物質の標準生成エンタルピーを参考にして、CoCl₂ の格子エンタルピーを計算せよ。

物質	状態	$\Delta_f H^\ominus (\text{kJmol}^{-1})$
Cl ₂	ガス	0
Cl	ガス	122
Cl ⁻	ガス	-233
Co(六方晶系)	結晶	0
Co	ガス	425
Co ²⁺	ガス	2844
CoCl ₂	結晶	-313

- (6) 図1に第一遷移系列の2価金属塩素化物の格子エンタルピーを示す。Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cuの2価金属塩素化物の格子エンタルピーを示す点はCa, Mn, Znを結ぶ線よりも上にきている。この理由を200字以内で説明せよ。ただし、これらの2価金属塩素化物は6配位構造をとる。

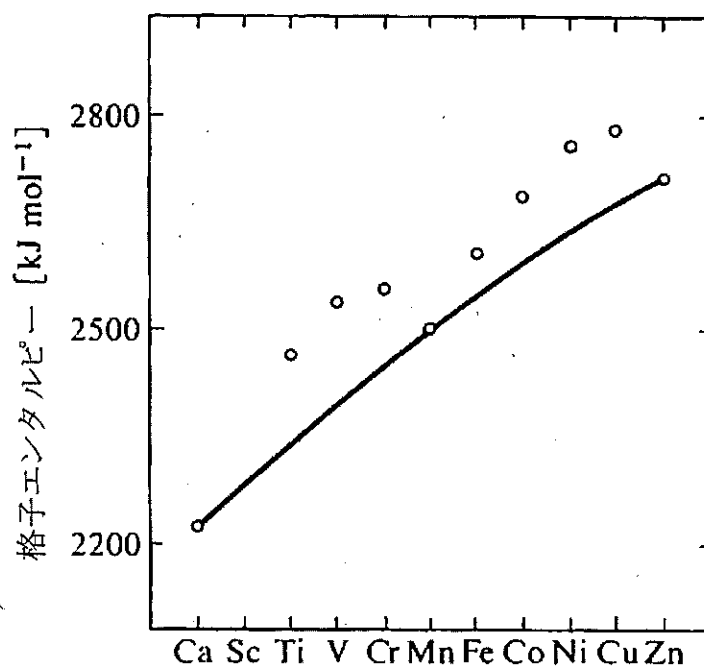


図1

II. 以下の化合物の構造式を書け。

- (1) 1,2-butadiene
- (2) *o*-bromonitrobenzene
- (3) 2-butenal

III. 以下の用語について、それぞれ実例をあげながら50字以内で説明せよ。

- (1) Diastereomer
- (2) Diels-Alder 反応
- (3) Friedel-Crafts 反応