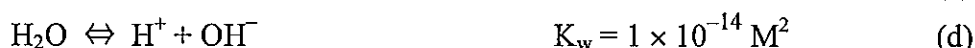


化 学

【第6問】

I 大気中の二酸化炭素 $\text{CO}_2(\text{g})$ の海洋への溶解について考える。海洋の pH は、大気中の $\text{CO}_2(\text{g})$ が下記のような反応により海水に溶解し平衡状態となることにより決まるとする。



ここで M は mol L^{-1} を表し、 K_{H} 、 K_1 、 K_2 、 K_{w} はそれぞれ各平衡反応の平衡定数である。また、各化学種の濃度を $[\]$ で表し、たとえば $K_{\text{w}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ とする。このとき、以下の問いに答えよ。

(1) 大気中の CO_2 の分圧を P_{CO_2} (atm) と書くとき、平衡状態での海水中の H_2CO_3 、 HCO_3^- 、および CO_3^{2-} のそれぞれの濃度を、 P_{CO_2} 、平衡定数、および水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ を使って表せ。

(2) 海洋中に溶け込んでいる全炭酸 C_{total} の濃度を下記のように定義する。

$$[\text{C}_{\text{total}}] = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

このとき、 P_{CO_2} と $[\text{C}_{\text{total}}]$ の関係を式で表せ。また、 $[\text{C}_{\text{total}}]$ が一定であると仮定したとき、それと平衡となる P_{CO_2} は pH の増減に対してどのように変化するか、50 から 100 字程度で説明せよ。

(3) (a) から (d) の化学平衡のみを考える。このとき陽イオンと陰イオンの電荷がつりあっている状態を表す式を示せ。また、この関係を使って海水の pH が 5 と 6 の間になることを示せ。ただし、大気中の CO_2 濃度 (モル分率)

は 0.04% とし、大気圧を 1 atm とする。

- (4) 設問 (2) の P_{CO_2} と $[C_{\text{total}}]$ の関係式に着目し、大気中の CO_2 濃度が上昇した場合について考察する。大気中の CO_2 濃度が上昇した時、大気と海洋を合わせた全体に対して大気に存在する CO_2 の割合は、 CO_2 濃度上昇前の割合よりも大きくなるか、小さくなるか、その理由をふくめて 50 から 100 字程度で説明せよ。

II 以下の語句から 3 つを選択し、それぞれ 100 から 200 字程度で説明せよ。

- (1) Hückel 則
- (2) $S_{\text{N}}1$ 反応と $S_{\text{N}}2$ 反応
- (3) タンパク質の一次構造と二次構造
- (4) Lewis の酸・塩基の定義
- (5) 精度と確度
- (6) Jahn-Teller 効果

化学

【第7問】

I 次の図1と図2の横軸はいずれも原子番号を示している。一方、縦軸はそれぞれ元素に関する何らかの量を示したものである。以下の問いに答えよ。

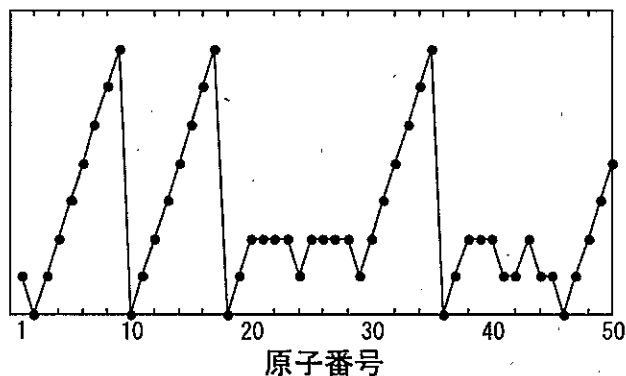


図1

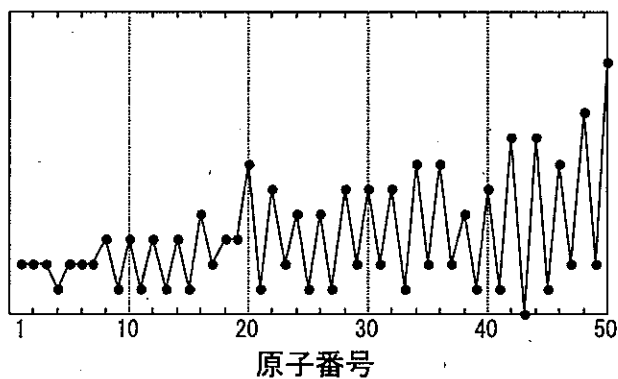


図2

(1) 図1および図2の縦軸に該当するものを次の(ア)から(カ)の中から選び、記号で答えよ。また、選んだ理由をそれぞれ50字程度で述べよ。

- (ア) 安定核種の個数, (イ) 電気陰性度, (ウ) 太陽系の元素存在度,
- (エ) 原子半径, (オ) 第一イオン化エネルギー, (カ) 価電子数.

(2) 原子番号1番の元素とアルカリ金属との化合物を1つ化学記号で示し、その化学的性質を100字程度で述べよ。

(3) 原子番号6番の元素の単体を2つあげて、それらの結晶構造と物性について200字程度で述べよ。

II 金属元素の錯体についての以下の問いに答えよ。

(1) 原子番号22の Ti^{3+} イオンと原子番号27の Co^{2+} イオンの電子配置を書け。

解答は $[Ar](3d)^m(4s)^n$ のように、原子番号18の Ar の電子配置にどのような電子配置が加えられたかを示す形で書け。

(2) 図3に示すように5種類の d 軌道が存在する。イオンが孤立しているときは、それらはすべて同じエネルギーを持っているが、中心の金属イオンが6個の配位子に囲まれる八面体構造の錯体では、d 軌道は2つのエネルギーレベルに分かれる。どの軌道のエネルギーレベルが高くなるか100字程度で理由とともに説明せよ。

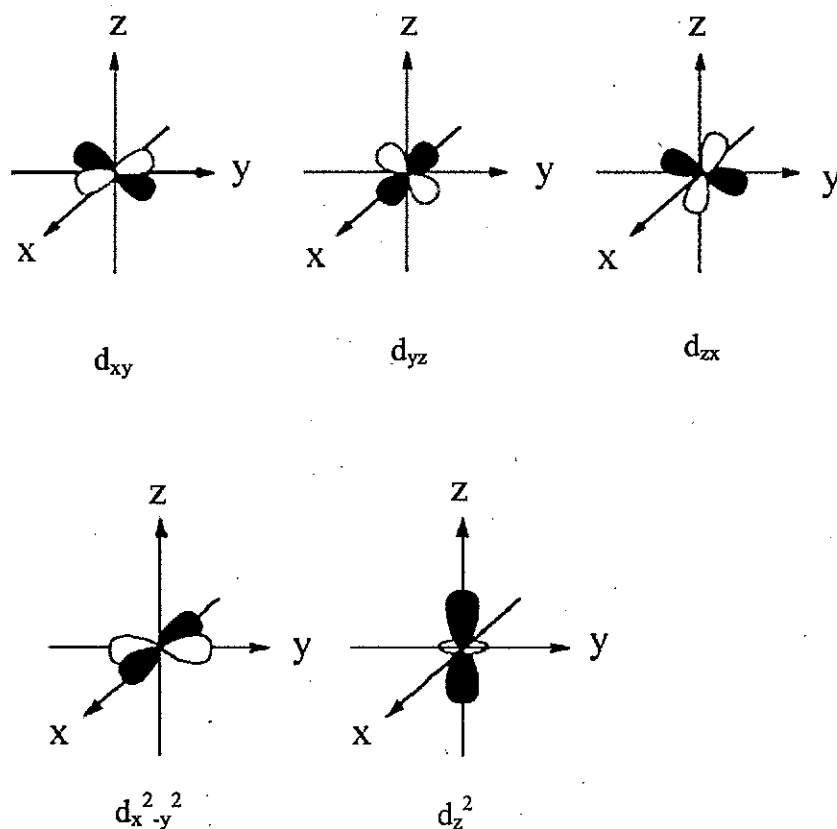


図3

(3) $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ は 498 nm を最大吸収波長とする吸収を持つ。この吸収を引き起こす電子遷移を 100 字程度で説明せよ。

(4) 第 4 周期の 2 価金属イオンが次の式で水和するときのエンタルピー変化を考える。

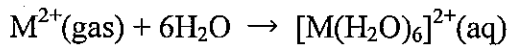


図 4 に黒丸で示された水和エンタルピーは、原子番号に対して単調に増加せず波状の変化を示す。この理由を 200 字程度で説明せよ。なお、図 4 で Sc と Ti は 2 価イオンが存在しないため表示していない。

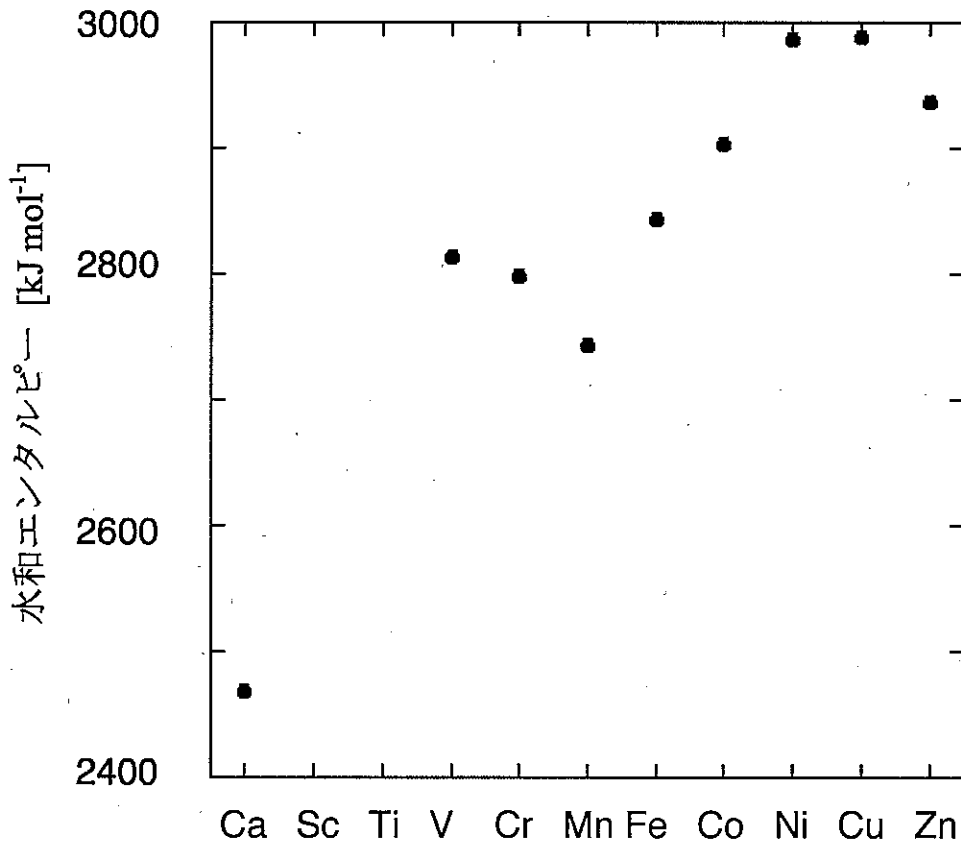


図 4

(5) シアノ錯体はアクア錯体よりも強い配位子場をつくることが知られている。 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ と $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の磁気モーメントを測定すると、どちらが大きくなるか 150 字程度で理由とともに説明せよ。