

# 化学

## 【第6問】

I 金属元素がつくる化合物に関する以下の問いに答えよ。

(1) 炭酸カルシウム  $\text{CaCO}_3$  が水にとける場合、Ca と O の結合は切れるが、C と O の結合は切れない。この理由を、電気陰性度、イオン結合性、共有結合性の三つの言葉を使って 50-100 字程度で説明せよ。

(2) 金属イオン M と陰イオン A がイオン結合を作る場合、金属イオンの配位数はイオン半径に支配される。

(2-1) 金属イオンと陰イオンのイオン半径をそれぞれ  $R_m$  と  $R_a$  とし、三方平面型でいずれのイオンも接した状態 (図1) の場合の  $R_m/R_a$  比を計算せよ。同様に正方平面型の場合の  $R_m/R_a$  比を求めよ。

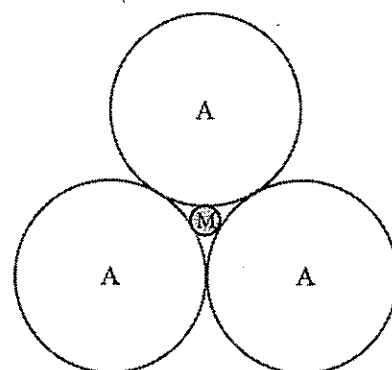


図1

(2-2) (2-1) の結果から、金属イオンのイオン半径と配位数の間に認められる一般的な関係を 50-100 字程度で説明せよ。

(3) 遷移金属イオンのように d 軌道が不完全に満たされている場合、その構造は d 軌道が持つ異方性に支配される。図2にならって、 $d_{yz}$  と  $d_{x^2-y^2}$  について d 軌道の電子雲の広がりを図示せよ。

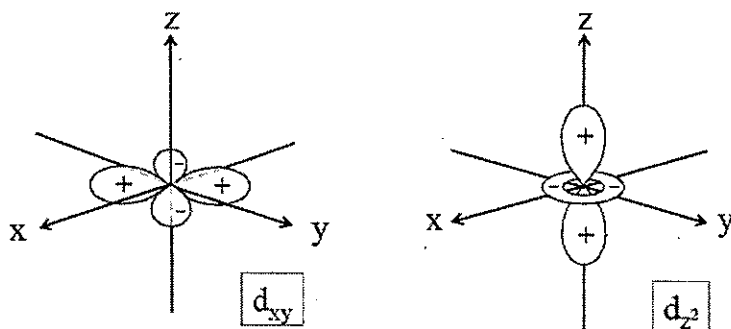


図2

- (4) 6配位8面体の構造を持つ金属錯体では、結晶場によりd軌道のエネルギーが図3のように分裂する。この時、 $d^2$ 、 $d^5$ 、 $d^6$ 、 $d^{10}$ の電子数での結晶場による安定化エネルギー(CFSE)はどの程度か答えよ。その際、図3に示した $Dq$ をCFSEの単位とせよ。また高スピン状態と低スピン状態で異なるCFSEを示す場合には、両方の状態について答えること。

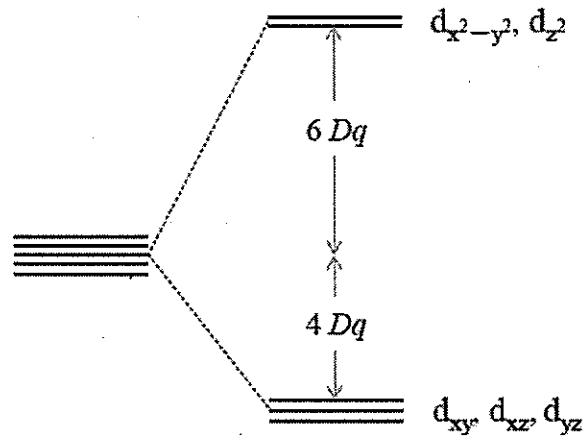
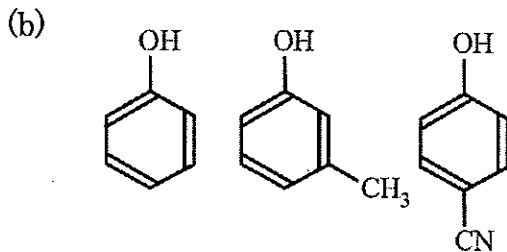
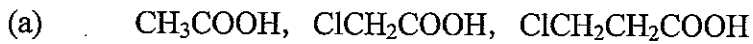


図3

- (5) ある6配位8面体の構造を持つ金属錯体がJahn-Teller効果を示し、z方向の結合距離が長くなった場合、図3で示した $d_{x^2-y^2}$ と $d_{z^2}$ のエネルギーの縮退がとける。この時、どちらの軌道のエネルギーが高くなるかについて、Jahn-Teller効果を示す錯体の構造と関連づけて100字程度で説明せよ。
- (6) Jahn-Teller効果を示す錯体を作りやすいのはd電子数がいくつの場合であるか、100字程度の理由とともに二つ挙げよ。そして、その二つのd電子数に該当する金属イオンを以下から選べ。  
 ( ${}_{20}\text{Ca}^{2+}$ ,  ${}_{21}\text{Sc}^{3+}$ ,  ${}_{22}\text{Ti}^{4+}$ ,  ${}_{24}\text{Cr}^{3+}$ ,  ${}_{25}\text{Mn}^{3+}$ ,  ${}_{26}\text{Fe}^{2+}$ ,  ${}_{27}\text{Co}^{2+}$ ,  ${}_{29}\text{Cu}^{2+}$ ,  ${}_{30}\text{Zn}^{2+}$ )

II 有機化合物についての以下の問いに答えよ。

(1) 次の各組の化合物を酸性の大きい順番に並べよ。そう考えた理由を、それぞれ 150 から 300 字程度で説明せよ。



(2) 次の反応の主生成物の構造を(c), (d)の反応条件ごとに示せ。そう考えた理由をそれぞれ 150 字程度で説明せよ。



(c) 光照射下

(d) 暗所

(3) 図4には二種類のマンデル酸の立体構造が示してある。三角形と点線で示した結合は、それぞれ紙面の手前側と奥側に向いている。\*印をつけた炭素原子は、結合している原子あるいは原子団がすべて異なる不斉炭素である。(e), (f)の水溶液にナトリウムのD線を入射すると、二つの水溶液は偏光面を反対方向に回転させた。(e)と(f)のような不斉炭素を持つ組み合わせを何と呼ぶか。

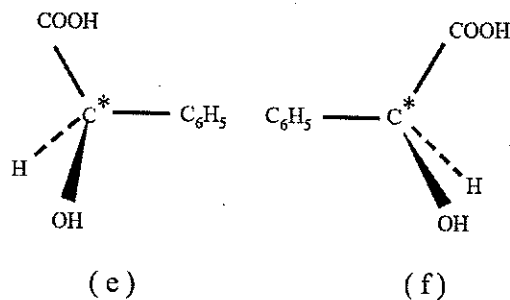


図4

(4) 図4の(e)と(f)が同量混ざっていれば旋光性は打ち消され光学不活性となる。このような混合物は何と呼ばれるか。

(5) 図5に示す光学活性な2-ヨードオクタンに放射性ヨウ化物イオン $I^-$ を作用させると、ヨウ素の交換反応が起きた。この際、反応溶液の比旋光度の変化する速度と、放射性ヨウ素が2-ヨードオクタンに取り込まれる速度を比較したところ、1個の放射性ヨウ素が取り込まれるごとに、図5の旋光性を持つ2-ヨードオクタン2分子分の旋光度の減少が見られた。求核置換反応には、反応速度が置換を受ける化合物の濃度のみ依存する一次反応と、置換を受ける化合物と求核試薬の濃度の両者に依存する二次反応の二つの種類がある。上で述べた観察事実から、ヨウ素の置換反応がどちらのメカニズムで進んだか、そう考えた理由も含め300字程度で説明せよ。この際放射性ヨウ素の放射壊変による減少は無視できると考えて良い。

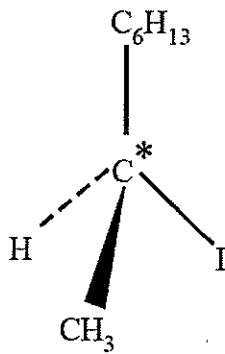


図5

# 化 学

## 【第7問】

I (a)から(d)の語句の定義について、20-40 字程度で簡潔に説明せよ。また、それぞれの値を表すのに使われる単位を一つ示せ。

- (a) 分子の双極子モーメント
- (b) 浸透圧
- (c) 電気伝導率
- (d) 2 分子が会合するときの平衡定数

II 大気中にある水分は、気温やその量の変化によって凝縮し、成長して雨滴となる。この際、凝結核の存在がこの生成過程を促進する。雨滴の化学・物理的性質は数種類の溶存化学成分によって近似できるが、実際は無数の化学成分によるものである。以下の問いに答えよ。但し、測定・分析時は標準状態  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $1.0\text{ atm}$  環境下であり (ただし  $1.0\text{ atm}=101,325\text{ Pa}$ )、活量係数については希薄濃度であるためすべて 1 とみなす。大気中の二酸化炭素分圧は  $4.0 \times 10^{-4}\text{ atm}$  とする。各定数 (標準状態) は以下の値を使用すること。CO<sub>2</sub> の第一解離定数並びにヘンリー一定数は、 $10^{-6.4}\text{ mol dm}^{-3}$ ,  $10^{-1.47}\text{ mol dm}^{-3}\text{ atm}^{-1}$  とする。<sup>131</sup>I の半減期及び比放射能は、8.0 days,  $4.6 \times 10^{18}\text{ Bq kg}^{-1}$  とし、I, Ag の原子量は 126.9, 107.8 とする。また、 $\log 2=0.30$ ,  $\log 3=0.48$  として計算せよ。

- (1) 雨水中には様々な化学成分が溶け込んでいるため、二酸化炭素が pH を決定することは少ない。雨水中の主要化学成分 (強酸・強塩基成分として解離度は 1 として考慮せよ) を分析したところ、二酸化炭素以外の成分の濃度は、次のようになった ( $\text{Na}^+$ : 46,  $\text{NH}_4^+$ : 20,  $\text{Mg}^{2+}$ : 5,  $\text{Ca}^{2+}$ : 6,  $\text{Cl}^-$ : 56,  $\text{NO}_3^-$ : 30,  $\text{SO}_4^{2-}$ : 28  $\mu\text{mol dm}^{-3}$ )。二酸化炭素が寄与しない場合の雨水の pH を求めよ。
- (2) 雨滴の成長は、通常凝結核を中心に水分が凝結して起こる。仮に、理想的に水のみ凝縮で雨滴が生成する場合、その雨滴の最終的な pH の値を求めよ。このときの大気中のガス成分で溶存するものは、二酸化炭素だけとする。また、二酸化炭素は水相では、第一解離のみ行うと考えれば良い。
- (3) ヨウ化銀は結晶構造が H<sub>2</sub>O と似ているため、人工降雨を降らせるための凝結核として用いられることがある。ヨウ化銀の降雨への影響を調べるため、トレーサーとして <sup>131</sup>I を Ag<sup>131</sup>I の化学形態で 4.0  $\mu\text{g}$  用意し、ヨウ化銀 5.0 kg とよく混合し、微粉末とした後に降雨予定地 (100 km<sup>2</sup>) 上空へ散布した。この後に、予定地全域に 1.0 cm の降雨が見られ、降水試料を 1.0 dm<sup>3</sup> 回収した。トレーサー混合から 16 日後に前処理を開始し、すばやく分析を済ませた。1 mol dm<sup>-3</sup> 硝酸を加えて酸性下にした後、1 mol dm<sup>-3</sup> 硝酸銀を 50 cm<sup>3</sup> 加えてよく攪拌した。ヨウ化銀のみを抽出したいので水溶液(A)を加えて攪拌し、1 時間ほど静置してから沈殿物を回収した。回収率は 100% とする。この沈殿物の放射能 (ガンマー線) を計測したところ、<sup>131</sup>I については

0.13 Bq であり，ヨウ化銀としての総重量は  $0.50 \mu\text{g}$  であった．以下の問いに答えよ．降水は化学的に均質だと仮定して良い．

(3-1) AgI のみを抽出するのに適切な水溶液(A)を次のうちから選べ．  
また，その理由を 50-100 字程度で述べよ．

(e)  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCN}$  (f)  $1.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (g)  $5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_3$

(3-2) 散布した AgI 量に対する雨水へ取り込まれた AgI 量の割合を示せ．

(3-3) 降水中には散布されたヨウ素だけではなく，環境由来のヨウ素も存在する．降水中の環境由来のヨウ素濃度 ( $\mu\text{g dm}^{-3}$ ) を求めよ．