

化 学

I 遷移金属に関する以下の問いに答えよ。計算問題はその過程も示すこと。

- (1) 金属鉄は温度によって結晶構造が変わる。常温では体心立方格子をとり、 α 鉄と呼ばれるが、1184 K 以上では面心立方格子をとり、 γ 鉄と呼ばれる。 α 鉄と γ 鉄の単位格子中に含まれる鉄原子の数はそれぞれ何個ずつか答えよ。
- (2) α 鉄の単位格子長は 2.87 Å, γ 鉄の単位格子長は 3.65 Å である。 α 鉄と γ 鉄の原子間距離 (Å) をそれぞれ求めよ。ただし、同じ格子内における鉄の原子半径は等しいとし、各原子は最も近い距離にある原子と互いに接しているとする。計算においては、 $\sqrt{2}=1.41$, $\sqrt{3}=1.73$ とする。
- (3) 鉄が酸素と結合した鉄酸化物の場合はイオン性結晶となる。このうち鉄の価数が 2 価である FeO は岩塩型構造をとる。FeO の単位格子長は 4.30 Å で、 O^{2-} イオンのイオン半径を 1.40 Å としたとき、 Fe^{2+} のイオン半径を求めよ。
- (4) イオン半径は、価数と配位数に依存して、同一の元素でも異なる値をとる。価数と配位数に対してイオン半径がどのように変化するか。50 字程度で説明せよ。
- (5) 八面体型の結晶場に置かれた遷移金属の d 軌道を電子が占有するとき、 Mn^{2+} (原子番号 25), Fe^{2+} (原子番号 26) の結晶場安定化エネルギーを弱い結晶場、強い結晶場でそれぞれ求めよ。ただし、結晶場分裂の大きさを $10Dq$ とする。
- (6) 2 価の遷移金属の水和エンタルピーを以下とする。設問 (5) を参考にそれぞれの元素の弱い結晶場での結晶場安定化エネルギーを計算せよ。ただし、Co, Ni, Zn の原子番号はそれぞれ 27, 28, 30 である。また、原子番号に対する水和エンタルピーの変化を図示し、図から読み取れる特徴を 70

字程度で説明せよ。

Mn ($-1841 \text{ kJ mol}^{-1}$), Fe ($-1946 \text{ kJ mol}^{-1}$), Co ($-1996 \text{ kJ mol}^{-1}$),
Ni ($-2105 \text{ kJ mol}^{-1}$), Zn ($-2046 \text{ kJ mol}^{-1}$)

II 化合物の溶解に関する以下の問いに答えよ。計算問題はその過程も示すこと。

- (1) 硫酸バリウム (BaSO_4) の水への溶解度は、 298 K で $1.05 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ である。この化合物の溶解度積 ($[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$) を計算し、有効数字 3 桁で答えよ。ただし、[] はモル濃度を表し、 mol L^{-1} の単位を持つ。
- (2) バリウムイオンとカルシウムイオンがそれぞれ $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ の濃度で共存する水溶液 1 L に $3.0 \times 10^{-1} \text{ mol}$ の硫酸イオンを徐々に添加していくときに、水溶液中の 2 つの陽イオン濃度がどう変化するか、設問 (1) の値を考慮して 150 字程度で説明せよ。ただし、硫酸カルシウムの溶解度積は $4.9 \times 10^{-5} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ である。また、硫酸バリウムと硫酸カルシウム以外は生成しないとする。硫酸イオンと共に添加される陽イオンの影響や、添加による希釈の効果は無視して良い。
- (3) 以下には 298 K での水溶液中のイオンや化合物の標準生成ギブスエネルギーが示してある。

$\text{Ba}^{2+} (\text{aq})$	$-560.8 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$	$-744.5 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{BaSO}_4 (\text{s})$	$-1362.3 \text{ kJ mol}^{-1}$

水溶液中でバリウムイオンと硫酸イオンから硫酸バリウムが生成する反応式を書き、反応の際の標準生成ギブスエネルギーの変化を計算せよ。ただし、aq と s はそれぞれ、水和状態と純粋な固体の状態を示す。

- (4) 溶液中の化学種 A の化学ポテンシャル μ_A が近似的に下記の式で記述できるとする。

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln [A]$$

ただし、バリウムイオンと硫酸イオンの μ_A^* と $[A]$ は、それぞれ基準濃度 (1 mol L^{-1} にとる) での化学ポテンシャルと、モル濃度とする。硫酸バリウムについては、 μ_A^* は純粋な固体での化学ポテンシャルとし、 $[A]$ は固体中での硫酸バリウムの濃度で、その値は 1 とみなせる。 R は気体定数、 T は絶対温度である。バリウムイオンと硫酸イオンから硫酸バリウムが生成する反応のギブスエネルギー変化と、反応の平衡定数 $[\text{BaSO}_4]/([\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}])$ の関係を導け。

- (5) 設問 (4) で求めた関係から、硫酸バリウムの 298 K における溶解度積を計算して、設問 (1) の計算結果と比較し、両者がほぼ等しくなることを確認せよ。ただし、 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。 μ_A^* は設問 (3) で与えられた数値を使い、必要ならば次の数値を用いよ。

$$e^{19.0} = 1.78 \times 10^8, \quad e^{23.0} = 9.74 \times 10^9, \quad e^{25.0} = 7.20 \times 10^{10}$$

III 有機化学に関する以下の問いに答えよ。

- (1) $\text{CH}_3\text{-NO}_2$ と $\text{CH}_3\text{ON=O}$ のどちらの沸点が高いか。理由とともに 50 字程度で答えよ。
- (2) フリーデル-クラフツ反応について 100 字程度で説明せよ。
- (3) 立体化学における R, S 表示法について、違いがわかるように 150 字程度で説明せよ。
- (4) ビフェニルの構造式を描け。

