

平成17年7月21日

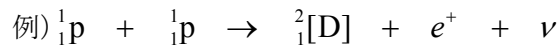
基礎現代化学期末試験問題（菅原担当）

問題1 原子の誕生に関わる問題文を読み、下線部について設問に答えよ。

ビッグバンの後、10 万年を経て宇宙の温度が 4000 K まで冷えると共に、電子が陽子やヘリウム核に補足され、水素原子、ヘリウム原子が形成され①、宇宙は透明になった。一旦 4000 K まで冷えた宇宙で、再び原子のガスが不均一に集まり温度のむらができ、星が誕生した。星の内部では、温度は 10^7 K にもなり、そこで、水素原子、重水素原子からヘリウムの原子核が、また ${}^3_2[\text{He}]$ から ${}^4_2[\text{He}]$ が生成し②、さらに重い原子も生成した。その中で最も重い原子は、Fe で、それ以上重い原子は生成しなかった③。Fe より重い原子ができるには、超新星の爆発が必要であった。

設問1 原子が形成される前の原子核と電子が高温の気体となっている状態を何というか。

設問2 この種類の反応を何と呼ぶか。また、例に倣って、この反応を核反応式で表わせ。



設問3 この理由を説明せよ(一行程度)。

問題 2 水素原子の発光スペクトルについて、以下の設問に答えよ。

設問1 水素原子の発光スペクトルであるライマン系列の中で、2番目に長い波長の輝線を与えるのは、どの主量子数間の遷移か。またこの輝線の波長を有効数字2桁で計算せよ。ただし、水素原子の軌道エネルギー E_n (J) は、主量子数 n だけで決まり、主量子数 $n = 1$ の基底状態と $n = 2, 3$, あるいは 4 の励起状態のエネルギー差 ΔE (単位 J) は、次の式で表わせられる(プランク定数: $h = 6.63 \times 10^{-34}$ Js, 光速: $c = 3.00 \times 10^8$ m/s)。

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = 2.18 \times 10^{-18} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

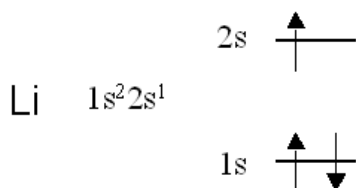
設問2 水素原子の発光スペクトルの内、バルマー系列 ($n = 3, 4, 5 \dots$ から $n = 2$ への遷移) が最初に発見されたのは何故か(一行程度)。

設問3 太陽光のスペクトルを観測すると、黒線が飛び飛びに観測される。この線を何と呼ぶか。またこの線の観測される原因について記せ(一行程度)。

問題 3 多電子の電子構造について、以下の設問に答えよ。

設問1 水素原子の軌道エネルギーは、主量子数のみで決まる。これに対し多電子原子では、方量子数(l)の値によりエネルギーが分裂する。その理由を記せ(1行程度)。

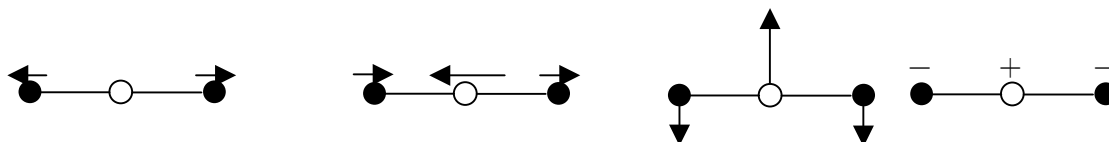
設問2 1)窒素及び硫黄原子の各軌道エネルギーを下の例に従って、エネルギーの低い順に棒線で示し、軌道の種類(1s, 2s, 2p など)を記せ。2)それぞれの原子について、作成した図に電子を詰めよ。電子はスピンの向きがわかるよう矢印で表わせ。3)軌道に詰まる際のスピンの向きに関する規則を何というか。



問題 4 二酸化炭素(CO_2) について、以下の設問に答えよ。

設問1 下に示す CO_2 の振動の様式のうち、赤外線吸収が起こるのはどれか。記号で答えよ(1個とは限らない)。またその理由を説明せよ(1行程度)。

(a) 対称伸縮 1340 cm^{-1} (b) 逆対称伸縮 2350 cm^{-1} (c) 変角 667 cm^{-1}



設問2 赤外線を吸収する CO_2 の振動の一つは、大気の温室効果と関連があるという。このことを説明せよ(2行程度)。

設問3 CO_2 の固体の中で、分子は互いの長軸を互いに垂直にして並んでいる。分子間に働く相互作用について説明せよ(2行程度)。

問題 5 π 結合の性質に関わる問題文を読み、下線部について設問に答えよ。

エチレンなどの不飽和化合物において二重結合している2個の炭素原子は、炭素原子どうし、または水素原子と sp^2 混成軌道で σ 結合を形成し、さらに p_z 軌道どうしの重なりで π 軌道①を形成している。

1,3-ブタジエンの炭素—炭素結合では、二重結合と単結合が交互に繋がっており②、共役二重結合を形成している。このような π 共役化合物では、共役長が長くなるにつれて、最高非

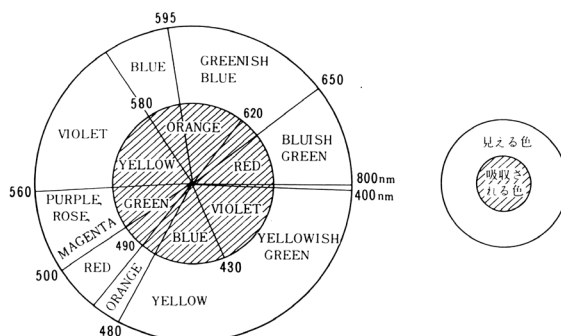
占軌道と最低空軌道のエネルギー差が減少する。このエネルギー差に対応する光の波長が、可視光の範囲(400 nm から 700 nm)まで伸びると、色がついて見えるようになる③。

6員環状の共役二重結合を形成したベンゼンの全 π 電子エネルギー④は、仮想分子であるシクロヘキサトリエンにおけるエチレン3個の π 電子エネルギーの和より小さい。ベンゼンの共鳴安定化は、同じ共役長の鎖状共役化合物より大きいので、特に芳香族性を有するという。このような電子構造の違いは、反応性にも反映されており、臭素はエチレンに付加反応するのに対し、ベンゼンとは置換反応する⑤。

設問1 基底状態のエチレンの電子が詰まっている π 軌道と空の π 軌道について、2つの原子を繋ぐ結合の中心、および結合軸の周りの回転に関する対称性について分類せよ。

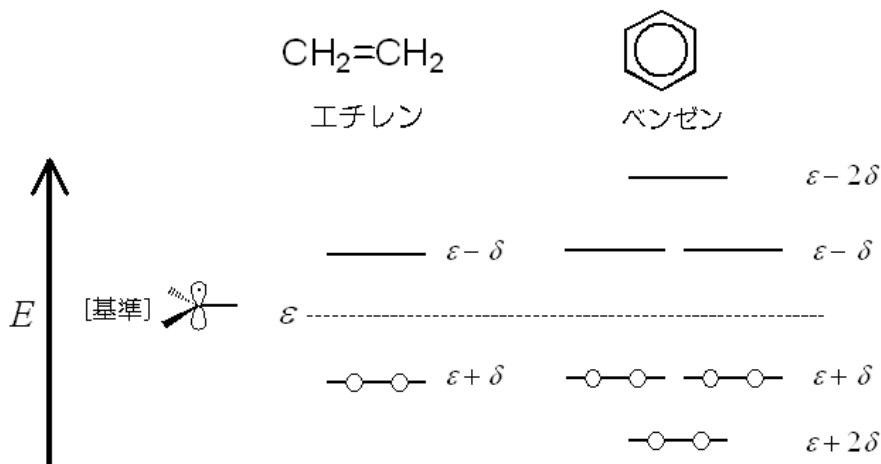
設問2 共役二重結合の中央の単結合長は、通常の単結合より短い。このことを表わす限界構造式を記せ。

設問3 共役二重結合をもつ分子が 570 nm の光を吸収したとすると、何色に見えるか。カラーサイクルを参照して答えよ。



設問4 下図に量子化学的計算で求めたエチレンとベンゼンの軌道エネルギーを示す。ベンゼンの全 π 電子エネルギーは、シクロヘキサトリエン(仮想分子)の全 π 軌道エネルギーと比較し、どれぐらい安定化しているかをパラメーター δ で表せ。

なお、エチレンの π 電子エネルギーは $E_{\pi}(\text{エチレン}) = 2(\varepsilon + \delta) = 2\varepsilon + 2\delta$ と表され、 ε と δ は共に負の値をとる。



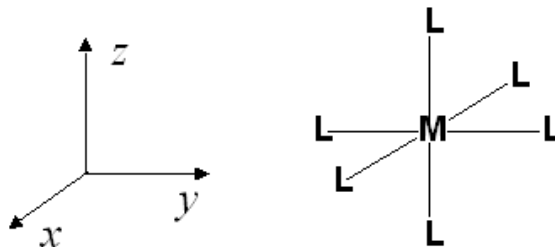
設問5 付加反応の例としてシクロヘキセンを取り上げ、臭素化の反応機構と生成物を示せ。生成物の立体構造がよく分かるように画くこと。またベンゼンとの臭素化の反応機構と生成物を示せ。

問題6 遷移金属の性質に関わる問題文を読み、下線部について設問に答えよ。

遷移金属のイオンの周囲に正八面体の頂点の方向から、負電荷または孤立電子をもつ配位子が接近したとき3d軌道①を占有する電子との間に静電反発が生ずる。この際、5重に縮退した3d軌道(d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} , d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$)が不安定化する程度に差があり、d軌道の縮退が解け、エネルギーの異なる2つ軌道群に分裂する②。この分裂のエネルギーは、可視光のエネルギーに相当するので、色がついて見える。配位子が変わると錯体の色は敏感に変化する③。

設問1 3d軌道と3p軌道の動径方向、方位方向の節面の数をそれぞれ記せ。

問題2 正八面体配位錯体において、5つの3d軌道(d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} , d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$)を、相対的にエネルギーの高い軌道と、低い軌道に分類せよ。またd軌道の縮退が解ける理由を説明せよ(1行程度)。なお座標軸は次のようにとるとする。



問題3 乾燥用のシリカゲルに含まれる塩化コバルトは、水を吸うと青色からピンク色に変化する。

この色の変化を配位子による 3d 軌道分裂エネルギーと関連させて答えよ(2行程度)。

問題7 分子の結晶または自己会合体の形や性質に関わる問題文を読み、下線部について設問に答えよ。

- A) 電子を与えやすい分子(ドナー)と、受け取りやすい分子(アクセプター)を混合すると、半導体または金属的電気伝導性①を示す、電荷移動錯体が生成する場合がある。錯体の結晶中でドナー分子とアクセプター分子が交互に積み重なった錯体②は、絶縁体になる場合が多いが、ドナー分子とアクセプター分子が別々に積み重なり、適度な電荷移動を起こしている場合は、金属的伝導性を示す可能性がある。
- B) 親水基と疎水基を有し水にも有機溶媒にも溶ける分子を、両親媒性分子という。両親媒性分子を水に溶かすと、1分子ずつ水和されて溶解するが、一定の濃度以上になると分子が会合体③を形成する。両親媒性分子についてみると、分散している状態の方が、会合した状態よりエントロピーから見ると不利であり、会合体の形成を説明することは出来ない。しかし、疎水基を取り巻く水分子④に注目すると、会合することでこのような水分子の数が著しく減少するため、エントロピーが増大する。これが、会合体形成の駆動力となる。このような相互化用を疎水相互作用という。

設問1 金属と半導体に違いをわかりやすく説明せよ(1行程度)。

設問2 ドナー分子とアクセプター分子が交互に積み重なった錯体は、絶縁体になる場合が多い理由説明せよ(1行程度)。

設問3 このような会合体の種類を2つ挙げ、その形を略記せよ。

設問4 このような水を何と呼ぶか？またその水和構造の特徴を説明せよ(1行程度)。