

2007年度夏学期 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a~eについて誤っている記述があれば直せ。ビッグバンの直後から、(a)中性子と陽子の数の比は5:1であった。10万年を経て宇宙の温度が4000Kまで冷えると、(b)電子が陽子やヘリウム核に捕捉され、水素原子、ヘリウム原子が形成され、宇宙は透明になった。一旦4000Kまで冷えた宇宙で、再び(c)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 10^7K になり、核融合反応が起こり、水素原子、重水素原子から、ヘリウム原子 ^4He が生成した。さらに 10^8K 以上になると、 ^{12}C や ^{16}O も生成し、(d)C-Nサイクルにより、炭素、窒素原子の同位体が多量に生成した。比較的重い星の内部では、その後さらに(e)重い原子が生成し、やがてウランの生成に至った。

問題2. 原子内の電子をもつエネルギーが不連続であることを示す事実について、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輝線のエネルギーは、(1)式で表わされる。

a)ライマン系列の中で、3番目に長い波長の輝線を与えるのは、どの主量子数からの遷移か。 b)この輝線の波長を有効数字2桁で計算し、nm単位で表せ。(プランク定数： $h=6.63\times 10^{-34}\text{Js}$ 、光速 $c=3.00\times 10^8\text{m/s}$ 、 $\lambda[\text{m}]$)。

〔設問2〕水素原子の発光スペクトルの内、バルマー系列 ($n=3,4,5\cdots$ から $n=2$ への遷移) が最初に発見されたのは何故か (1行程度)。

〔設問3〕太陽光のスペクトルを観察すると、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 (1行程度)。

問題3. 酸素分子の分子軌道を原子軌道から組み上げ、そのエネルギーと共に図1に示す。

図1 O_2

ClO_x サイクル

〔設問1〕a)答案用紙に分子軌道図を写し、各々の分子軌道の形を書け。b)また各軌道を軸対称、逆対称(σ, π)、点対称、逆対称(g,u)、結合性、反結合性(結、反)に分類し、記号で示せ。但し、1S軌道の電子は内殻電子として除外してある。
結 反 例) σ_g, σ_u など

〔設問2〕酸素分子の分子軌道に、スピンも含め価電子を充填せよ。

〔設問3〕酸素分子の結合次数を計算せよ。

〔設問4〕酸素分子は成層圏で酸素原子と衝突すると、第3体(M)が存在する時は、ただちにオゾン O_3 を生成するという。この第3体(M)の役割を記せ。(1行程度)

〔設問5〕成層圏では、オゾンの生成・分解・再生のサイクルが釣合っているため、オゾンは、ほぼ一定の濃度に保たれている。しかしフロン CFC の光分解で生じた塩素原子が存在すると、以下の ClO_x サイクルにより、オゾンが減少するという。[A]、[B]に対応する原子または分子の構造を記せ。

問題4. π 共役分子の性質と合成法について、以下の設問に答えよ。

〔設問1〕a) π 共役分子の例として、アクリルアルデヒド(プロペナル)の $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$ を、混成軌道を用いて図示せよ。上から見た図と真横から見た図を書くこと。孤立電子対がある場合は、明記すること。 b) C_1-C_2 単結合が2重結合性を持つことを示す最も適当と思われる共鳴構造式を書け。

〔設問2〕a) π 電子4個からなる一次元の箱モデルにおけるHOMO-LUMOの軌道エネルギーの差(ΔE)は、箱の長さ(π 共役長に相当する)が a から $\sqrt{2}a$ に伸張したとき、何分の1になるか計算せよ。b) それにより光の吸収波長はどのように変化するか。なお、一次元の箱の中の電子エネルギーは式(2)で表される。 n は量子数($n=1,2,3,4$)、 l は箱の長さを表す。

〔設問3〕テトラフェニルポルフィリン (TPP)を合成したい。 a) TPPの合成法 (英文)を読み、2種の合成原料の構造式を書け。 b) また下線の部分を和訳せよ。 c) 図2にポルフィリンの構造式のσ結合のみを示す。答案用紙に図を写し、π結合を正しく書き込め。

Pyrrrole (3.39 g, 32 mmol) and benzaldehyde (2.14 g, 32 mmol) are added to 120 ml of refluxing propionic acid. After refluxing for 30 min, the solution is cooled to room temperature and filtered, and the filter cake is washed thoroughly with methanol. After being washed with hot water, the resulting purple crystals are air dried, and finally dried in vacuo to remove absorbed acid to yield 1.00 g (20 % yield) of TPP.

問題5. 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。図3参照のこと。

遷移金属のイオンの周囲に正方形の頂点の方向から、負電荷または孤立電子をもつ配位子 (L)が接近したとき(1)3d軌道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るため、(2)d軌道の縮退が解け、エネルギーの異なる軌道群に分裂する (平面四配位)。この分裂のエネルギーが、可視光のエネルギーに相当する場合は、色がついて見える。また(3)平面四配位の錯体に、上、下からさらに2個の配位子 (M)が配位すると、d軌道の分裂は変化する (正八面体配位)。

例1	形	節面の数 (動径、方位、合計)
2s		1,0,1
2p		0,1,1

〔設問1〕2s、2p軌道についての例1に倣って、3s、3p、3d軌道について、動径方向、方位方向の節面の数、およびそれらの合計を記せ。なお、3p、3d軌道については、1つの軌道、たとえば $3p_x$ 、 $3d_{xy}$ についてのみ答えればよい。

〔設問2〕a) 平面四配位錯体の5つの3d軌道 ($d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$)を、エネルギーの高い軌道と、低い軌道に分類し、例2に倣って示せ。 b) またd軌道の縮退が解ける理由を説明せよ (1行程度)。なお座標軸は図3のようにとる。

図3

〔例2〕

〔設問3〕平面四配位錯体の上・下から2個の配位子 (M)が配位した時のd軌道の分裂はどのように変化するか。設問2のa)と同様に回答せよ。なお、Mの配位子の強さはLと同じとしてよい。

問題6. 以下の文章の[]の中に、下記の語句から適切なものを選び、記号で答えなさい。

〔設問1〕他の分子へ電子を与える性質をもつ分子を[a]、電子を受け取りやすい分子を[b]という。[a]の内でもTTF (テトラチアフルバレン)は特に優れている。TTFは、次のような設計指針のもとに合成された。図に示すフルバレン [図4]は、上、下それぞれの環に [c] 個のπ電子をもち、電子を [d] することで、環状π共役系の安定なπ電子数を示す [e] 則を満たすようになる。ただし、フルバレンは、重合反応を起こしやすいので、2重結合の代わりに、孤立電子対をもつヘテロ原子 [f] で置換することでTTFを得る。TTFは [b] であるTCNQと [g] を形成する。結晶内のTTFの配列は [h] と呼ばれ、電気を通すのに適した配列になっている。

(ア)ドナー (イ)フロント (ウ)ヒュッケル (エ)アクセプター (オ)受容(カ)供与 (キ)5
(ク)6 (ケ)7 (コ)窒素(サ)酸素 (シ)イオウ (ス)包節型結晶 (セ)ファンデル
ルヴァールス錯体(ソ)電荷移動錯体 (タ)分離積層 (チ)交叉積層

〔設問2〕水に溶けやすい極性部と、水に溶けにくい疎水部をもつ分子は[i]と呼ばれる。[i]を水に溶かすと、疎水部の周囲は、特異な水素結合でとりまかれる。このような水の構造形成は、熱力学的にみて[j]項が不利になる。そこで、構造形成する水分子の割合を最小限に止めるため、[i]の会合が起こる。このような相互作用を[k]という。また、[i]が会合する場合、親水部の実効体積が疎水部の体積より大きい場合は[l]を与え、両者体積がほぼ同じ位の場合は[m]と呼ばれる内部に水相をもつ会合体を与える。

(ツ)双性イオン (テ)両親媒性分子 (ト)双極性分子 (ナ)エンタルピー(ニ)エントロピー (ヌ)電荷移動相互作用
(ネ)静電相互作用 (ノ)疎水相互作用(ハ)ミセル (マ)ベシクル (ヤ)コロイド

あちこち図が抜けているので以下のサイトを参照お願いします。
<http://minseikomabahongo.web.fc2.com/information/07kyouyouunatsu/07kisogendaikagaku-sugawara.html>