

問題 7 : 原子軌道

水素原子の原子軌道のかたちを、節面（あるいは単に節という）という観点から考える。節は、電子の存在確率が0のところである。波動力学によれば、 n が増えるにしたがって、節の数は増加する。 n, l, m で指定される軌道には、動径部分に対して $n-l-1$ 個の節があり、角度部分に対して l 個の節がある。

7-1 1s 軌道, 2s 軌道, 3s 軌道における電子の存在確率分布を書け描け。それぞれの軌道には何個の節があるか？

7-2 $2p_z$ 軌道, $3p_z$ 軌道における電子の存在確率分布を描け。それぞれの軌道には何個の節があるか？

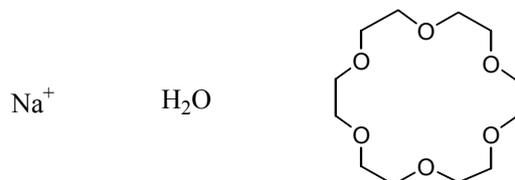
7-3 原子核を原点におく。核から充分遠く離れた z 軸上の点から、 z 軸にそって動いていくとしよう。核を通過して $-z$ 側の充分遠く離れた点まで動いていく。このとき、節面を何回通り抜けるか。1s 軌道, 2s 軌道, 3s 軌道, $2p_z$ 軌道, $3p_z$ 軌道の全てについて答えよ。

問題 8 : 分子間力

分子間力は、分子内ではなく、分子と分子の間に生じる。イオン—双極子相互作用および双極子—双極子相互作用は、2種類の代表的な分子間力である。

パート 1 : イオン—双極子相互作用

Na^+ のようなイオンと、水のような極性分子の結合は、イオン—双極子相互作用の一例である。以下に示したものは、ナトリウムイオン、水分子、クラウンエーテル化合物である。

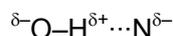


8-1-1 ナトリウムイオンと水分子の間の相互作用で生ずる生成物の幾何構造を描け。

8-1-2 ナトリウムイオンとクラウンエーテル分子の間の相互作用を示す模式図を描け。

パート2：双極子—双極子相互作用

水素結合は双極子—双極子相互作用の特殊な例と見なすことができる。窒素，酸素，フッ素など電気陰性度の高い原子に水素が結合している分子間には，強い水素結合力が見られる。



他の分子間力と比較して，水素結合は比較的強く，結合エネルギーは 15 から 40 kJ/mol の範囲である。水素結合は，場合によっては気相中에서도生じるほど強い。

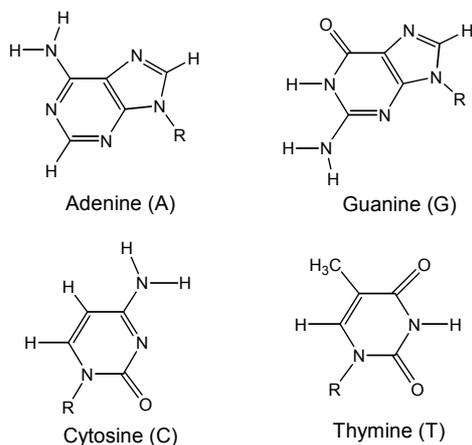
8-2-1 フッ化水素ガス中で，HF 分子は (HF)₆ というように会合している。この6量体の構造を描け。

8-2-2 2つの酢酸 (CH₃CO₂H) 分子間の水素結合相互作用を表す模式図を描け。

パート3：生体内の水素結合

生体内での化学反応の中には，タンパク質や DNA のような複雑な構造を必要とする場合がある。これらの反応では，特定の結合が，簡単に切れたり，再結合したりしなければならない。水素結合は，このような現象に最適な程度の結合エネルギーをもつ結合様式である。

DNA の機能の鍵は，2本の鎖上の相補的な核酸塩基対によって形成する二重らせん構造にある。これらの核酸塩基は，互いに水素結合を形成する。

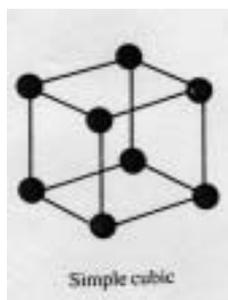


DNA中に見られる有機塩基

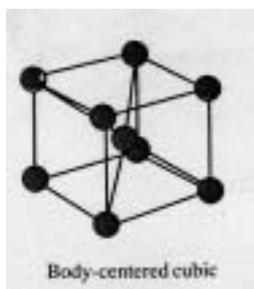
8-3 DNA 中には，水素結合による2種類の塩基対，T-A と G-C が見られる。水素結合相互作用がわかるように，これら2つの塩基対を描け。

問題 9 : 結晶格子

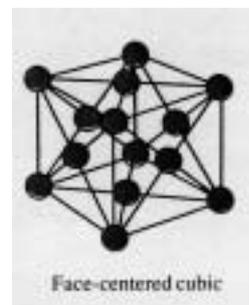
原子性固体については、単純立方格子、体心立方格子、及び面心立方格子の3つの立方体結晶格子が存在する。これらは以下の図のように描かれる：



単純立方格子



体心立方格子



面心立方格子

- 9-1 それぞれの結晶格子中において、ある原子に隣接している原子は何個存在するか（ある1個の原子は何個の原子に取り囲まれているか）？
- 9-2 いずれの結晶格子についても、充填効率（空間充填率） f_v は以下により定義される。
 $f_v = (\text{結晶格子中に存在する球体原子が占める体積}) / (\text{結晶格子の体積})$
それぞれの結晶構造の f_v の値はいくらであるか？
- 9-3 銀は立方晶最密充填構造,すなわち面心立方体として結晶化する。銀の原子半径は 144 pm である。銀の密度を計算せよ。
- 9-4 結晶構造の決定には一般に X 線回折法が用いられる。そのような解析に際して、放射された X 線がフッ化リチウムの結晶 ($d = 201 \text{ pm}$)によって回折され、回折角 34.68° に一次回折線が観測された。金属により放射されたこの X 線の波長を計算せよ。

問題 10 : 遷移金属の応用

遷移金属元素は、地殻中に広く存在しており、それらの多くは、例えば、鉄パイプ、銅線、自動車部品などの日用品として広く利用されている。

1 : クロムの性質

クロムは銀白色の光沢のある金属で、その名前は（語源はギリシャ語で色を表す言葉「クロマ」）多彩なクロム化合物を連想させる。鮮やかな色をもつ6価のクロム化合物は、絵具の顔料や陶磁器の釉薬として用いられている。

- 10-1-1** 酸性溶液中では、黄色のクロム酸イオン (CrO_4^{2-}) は、オレンジ色の二クロム酸イオン ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) に変化する。この変化の反応式を記述せよ。
- 10-1-2** クロム酸イオン (CrO_4^{2-}) と二クロム酸イオン ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) それぞれのクロムの酸化数を記述せよ。
- 10-1-3** **10-1-1** の反応は酸化還元反応であるかどうかを説明せよ。
- 10-1-4** **10-1-1** の反応の平衡位置を決める主な要因は何かを説明せよ。
- 10-1-5** クロム酸イオン (CrO_4^{2-}) と二クロム酸イオン ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) それぞれの立体構造を示せ。

2 : クロムの利用

旧式の自動車にはクロムめっきされたバンパーが使われている。クロムめっきは酸性の二クロム酸イオン ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) 浴が用いられ、めっき対象 (バンパー) を陰極にし、陽極には不溶性陽極が用いられている。

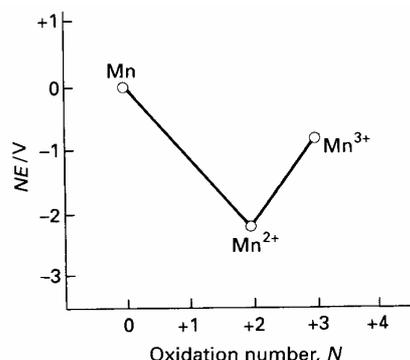
- 10-2-1** 陽極側では水の酸化反応が進行するとして、陰極、陽極それぞれで起こる反応の半反応式およびイオン反応式を記せ。
- 10-2-2** 陰極 (バンパー) への **52.0 g** のクロムの析出に伴い、陽極側では何モルの酸素分子が生成するかを計算せよ。
- 10-2-3** **10** アンペアの直流電流を流し続けるとして、**52.0 g** のクロムを陰極 (バンパー) へ析出させるためにどのくらいの時間を要するか計算せよ。
- 10-2-4** クロムが装飾用めっきとして広く用いられている化学的な理由を述べよ。

問題 11 : 無機化合物の電気化学

無機化合物のなかには、多くの酸化状態をもつものがある。たとえば、多くのマンガ化合物は **0** から **+7** までの酸化数をとることが知られている。半電池反応の標準還元電位は水素電極を基準として測られる。この問いでは、還元反応 $\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$, $E^0 = -1.18 \text{ V}$ を $\text{Mn}^{2+} (-1.18) \text{ Mn}$ のように表記するものとする。これを用いると、酸性溶液中でのマンガンの一連の還元状態 $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}$ は、次のように書ける。



酸化還元電位が正であれば、反応は自発的に進行する。還元対 $X(N)/X(0)$ の nE^0 (ここで n は半電池反応で授受される電子の数を表す) を、元素の酸化数 N に対してプロットしたものをフロストダイアグラムと呼ぶが、これを用いると異なる酸化状態のうちで最も安定な状態を図示することができる。 $Mn^{3+}/Mn^{2+}/Mn$ のフロストダイアグラムは以下のようにあらわされる。



- 11-1** 還元電位はその化合物の溶液中での濃度に依存する。 $MnCO_3$ の溶解度積 (K_{sp}) は 1.8×10^{-11} である。ネルンスト式を用いて、 $25^\circ C$ における $Mn_{(s)} | Mn^{2+}_{(aq)} (1 M) | Mn^{2+}_{(aq)} / MnCO_3 | Mn_{(s)}$ からなるボルタ電池の起電力を求めよ。ただし、右側の半電池の Mn^{2+} 濃度を $1.0 \times 10^{-8} M$ とする。
- 11-2** 酸性溶液中における酸素の標準還元電位は O_2 (0.70) H_2O_2 (1.76) H_2O のように表せる。酸素についてフロストダイアグラムを作成し、この図を用いて O_2 から H_2O への還元反応の還元電位を計算せよ。また、 H_2O_2 の不均化反応は自発的に進行すると考えられるか？

二フッ化キセノンは、十分によく乾燥したフラスコにキセノンガスとフッ素ガスを混合して、これを太陽光に当てることでつくることができる。 XeF_2 の還元反応の半電池反応は次式で示される。



- 11-3** 原子価殻電子対反発(VSEPR)モデルを用いて XeF_2 の電子対の数、および分子構造を予測せよ。また XeF_2 は水溶液中で分解して O_2 を発生することを示し、その反応の E^0 を計算せよ。この分解反応は酸性と塩基性では、どちらの場合のほうが進行しやすいと考えられるか。その理由も合わせて説明せよ。

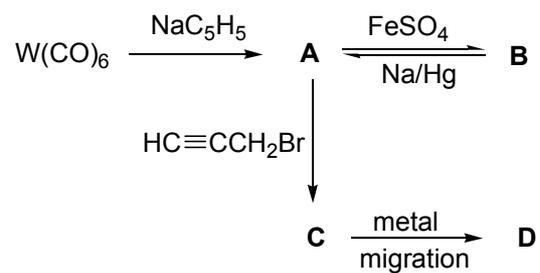


問題 12 : 金属カルボニル化合物

一酸化炭素は 2 電子供与の配位子として働くことができ、遷移金属錯体に配位してカルボニル錯体を与える。例えば、鉄と反応するとペンタカルボニル錯体 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ が得られる。テトラカルボニルニッケル錯体 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ はモント法によるニッケルの精錬に使われている。これらの金属カルボニル錯体の電子の数は 18 電子則に従っている。コバルトおよびマンガンは一酸化炭素と反応し、二核錯体 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ および $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ を与える (マンガンの電子配置は $[\text{Ar}](3d)^5(4s)^2$ である)。金属間の金属-金属結合の電子の数え方も基本的に 18 電子則に従っている。シクロペンタジエニルアニオン, C_5H_5^- は η^5 -配位子 (5つの炭素を使って配位する) として幅広く用いられている。例えば、典型的な化合物, フェロセン(C_5H_5) $_2\text{Fe}$ の金属中心の電子数も 18 電子である。

ヘキサカルボニルタングステン $\text{W}(\text{CO})_6$ はシクロペンタジエニルアニオンのナトリウム塩 NaC_5H_5 と反応し、空気に不安定な **A** を与える。**A** を FeSO_4 で酸化すると化合物 **B** が得られる。化合物 **A** は **B** を強力な還元剤である Na/Mg (ナトリウムアマルガム) を用いて還元しても得られる。IR スペクトルを測定すると $1600\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$ の領域では、**A** は $1744, 1894\text{ cm}^{-1}$, **B** は $1904, 2010\text{ cm}^{-1}$ に吸収が観測される。化合物 **A** は強力な求核剤であり、金属-炭素結合を含んだ有機金属化合物の出発原料として有用である。**A** とプロパルギルブロミド ($\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$) との反応では、金属-炭素間の σ 結合を持つ化合物 **C** が得られる。室温で **C** は化合物 **D** へと変化する。化合物 **C**, **D** の組成は同じである。プロパルギルブロミド, 化合物 **C**, **D** のメチレン(CH_2)およびメチンプロトン(CH)の化学シフト (δ) と結合定数 ($J_{\text{H-H}}$) は下表のとおりである。

$^1\text{H NMR}$	$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$	C (in CD_3CN)	D (in C_6D_6)
δ_{CH_2}	3.86	1.90	4.06
δ_{CH}	2.51	2.18	5.47
$J_{\text{H-H}}/\text{Hz}$	2.7	2.8	6.7



- 12-1** **A** と **B** の IR スペクトルの吸収の違いを説明せよ。
- 12-2** **A**, **B**, **C** および **D** の化学構造式を示せ。
- 12-3** **C** から **D** への構造変化はプロパルギル配位子上での金属の移動によるものである。もし、**C** の合成に $\text{DC}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$ を用いると **C** と **D** の構造はどのようなになるか示せ。