

無機・物理化学

【問1】窒素とその酸化物について、以下の文章を読み、設問に答えよ。

窒素 (N_2) 分子の分子軌道の一部を図1に示す。窒素と水素から高温・高圧で触媒を使ってアンモニアが合成されるように、窒素は大気中では安定でほとんど反応しない。しかし、 $1000^\circ C$ を超えると、例えば自動車の排ガス中に含まれる空気中の酸素 (O_2) と反応して、種々の窒素酸化物 NO_x を生成する。その中で一次汚染物といわれる NO は、無色・反応性の 磁性の気体で、(A)+1 価の陽イオンになりやすい。また、 NO がさらに酸化されて生成した NO_2 は、茶色の反応性の気体で二量化する。また、塩基性水溶液中では、(B)硝酸イオンと亜硝酸イオン とに自発的に分解し、亜硝酸イオンは 塩基として (C)金属イオンに配位して錯イオンを形成する。一方、最も酸化数の小さい N_2O は、無色かつ直線形の分子で、反応性に乏しく、麻酔作用があることから、 ガスとして知られる。これら一連の窒素酸化物の中でも、 NO_2 は、さらに、太陽光を吸収し、 や酸性雨の原因となっている。

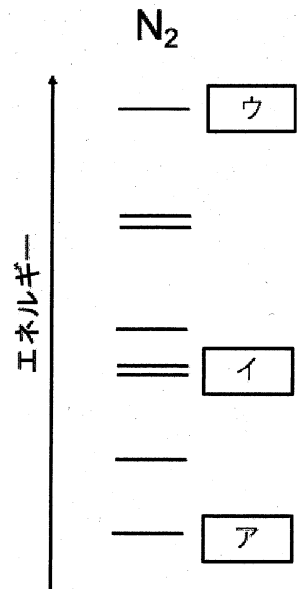
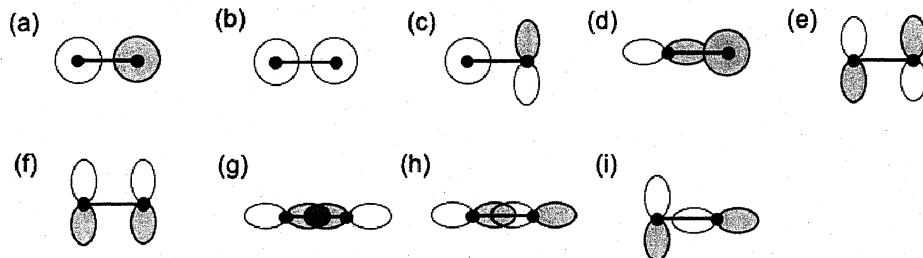


図1 窒素分子の分子軌道のエネルギー準位

1) 図1中の ~ の分子軌道の概形として、最も適切なものを、次の選択肢からそれぞれ1つずつ選び、記号で答えよ。

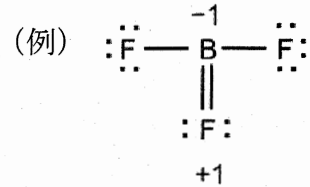
< 選択肢 >



注) 選択肢の図中の黒点は、窒素原子の位置を表す。

2) 文中の エ ~ キ に入る最も適切な語句を答えよ。

3) 例にならって、 N_2O 分子のルイス構造を形式電荷とともに示し、共鳴構造の有無についても言及せよ。



4) 下線(A)について、 NO 分子と NO^+ 分子の結合次数をそれぞれ求めよ。

5) 下線(B)に関連して、以下の i) と ii) に答えよ。

i) この反応式を書け。また、このような反応の一般名称を書け。

ii) 酸性水溶液中での NO_3^- と N_2O_4 の標準電極電位を $+0.803 \text{ V}$ 、 N_2O_4 と HNO_2 の標準電極電位を $+1.07 \text{ V}$ とする。 NO_3^- と HNO_2 の標準電極電位 $[\text{V}]$ を有効数字 2 桁で求めよ。

6) 下線(C)に関連して、 $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ の錯イオンでは、配位子 NO_2^- が N 原子あるいは O 原子のどちらで Co^{3+} に配位するかで、それぞれ黄色または赤色を示す 2 つの異なる錯イオンが存在する。以下の i) と ii) に答えよ。

i) N 原子で配位する NO_2^- や NH_3 は強配位子場配位子として知られる。この錯イオンの配位子場安定化エネルギー (LFSE) を、配位子場分裂パラメータ Δ_0 を用いて表せ。ただし、Co の原子番号は 27 である。

ii) この着色は d-d 光吸収遷移によるものである。 Δ_0 が大きく、安定なのはどちらの錯イオンか答えよ。

【問2】反応物 A から中間体 I を経て生成物 P を与える逐次素反応 (式(1)) に関する設問に答えよ。



ここで k_a および k_b は反応速度定数である。また、化学種 X の濃度を $[X]$ で表す。反応時間 $t=0$ において $[A] = [A]_0$, $[I] = [P] = 0$ である場合、I の積分速度式は式(2)で与えられる。

$$[I] = \frac{k_a}{k_b - k_a} \{ \exp(-k_a t) - \exp(-k_b t) \} [A]_0 \quad (2)$$

- 1) 化学種 A, I, P についてそれぞれ速度式を書け。
- 2) A の半減期 $t_{1/2}$ を求めよ。
- 3) $k_b = 2k_a$ のとき、次の i), ii) に答えよ。
 - i) $[I]$ が最大となる時間 t を求めよ。
 - ii) この時間 t における $[I]$ および $[P]$ を求めよ。
- 4) I について定常状態近似が成立するとき、次の i), ii) に答えよ。
 - i) 最もふさわしい記述を選択肢(a)~(c)の中から1つ選んで記号で答えよ。
 - (a) 律速段階は $A \rightarrow I$ である。
 - (b) 律速段階は $I \rightarrow P$ である。
 - (c) $A \rightarrow I$ と $I \rightarrow P$ の速度が等しく、律速段階はその両者である。
 - ii) P の積分速度式を求めよ。