

## 無機・物理化学

【問1】以下の設問に答えよ。

1) 図1にH原子の $ns$ 軌道の動径 $r$ の動径分布曲線 ( $4\pi r^2\psi^2$ ,  $\psi$ は波動関数)を示す。以下のi)~iii)に答えよ。

i)  $2s$ 軌道の動径分布曲線は①~③のどれか,番号で答えよ。

ii) i)の答えの根拠を2つあげ,簡潔に述べよ。

iii) 図1の横軸である相対半径は,ある距離を単位として示されている。それは何か答えよ。

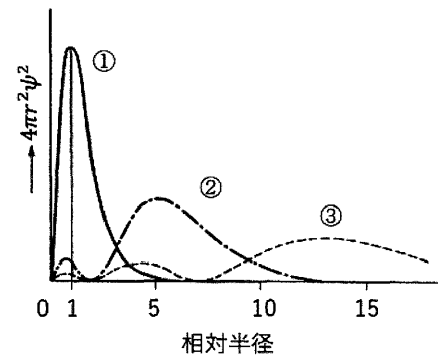
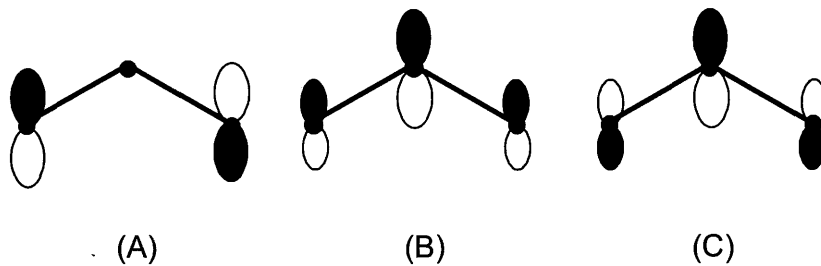


図1 H原子の $ns$ 軌道の動径分布曲線

2) 亜硝酸イオン $\text{NO}_2^-$ について,以下のi)~iii)に答えよ。

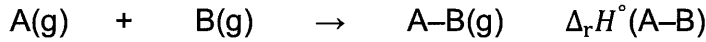
i) 共鳴構造をルイス構造式で表し,各原子の形式電荷を示せ。

ii) 1つのN原子と2つのO原子からの合計3つの $p_z$ 軌道から3つの $\pi$ 分子軌道が形成される。その概形を下図に示す。エネルギーが最も低い結合性の軌道はどれか,(A),(B),(C)の記号で答えよ。



iii) 亜硝酸イオン $\text{NO}_2^-$ は,さらに電子1つを受け入れて2価の陰イオン $\text{NO}_2^{2-}$ にはなりにくい。その理由を述べよ。

3) 酸と塩基に対するドラゴ-ウエイランドパラメーターを用いて、酸・塩基に基づく錯形成反応



の標準反応エンタルピー $\Delta_r H^\circ$ は、

$$-\Delta_r H^\circ(A-B)/(kJ \cdot mol^{-1}) = E_A E_B + C_A C_B$$

と求めることができる。ただし、(g)は気体状態を示す。また、パラメーター $E$ および $C$ は、“静電的”および“共有結合性”の因子を表す。図2は、中性の酸と塩基のいくつかについて、ドラゴ-ウエイランドパラメーターをプロットしたものである。グラフ中のプロットの黒印は酸、白抜き印は塩基を、また、酸と塩基の分類として、丸印は硬い、四角印は中程度の、三角印は軟らかい酸または塩基を表す。以下の i) と ii) に答えよ。

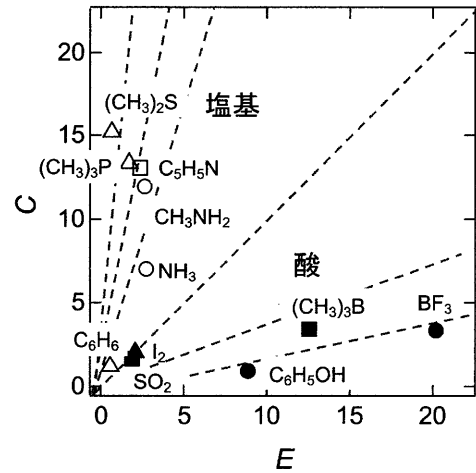


図2 中性の酸と塩基に対するドラゴ-ウエイランドパラメータープロット

i) 以下の文章の  ア  ~  オ  に入る最も適切な語句を答えよ。

「HSAB 原理を導入した R. G. Pearson によれば、図2のグラフの傾き  $C/E$  で、酸ではその傾きが  ア  ほど硬く、塩基では傾きが  イ  ほど軟らかいとみなされると主張している。つまり、硬い酸は  ウ  因子が支配的で、軟らかい塩基は  エ  因子が支配的であると言える。そうであれば、酸と塩基が同じ種類の  ウ  または  エ  の因子に対し、共に  オ  感受性を持つ場合は、パラメーター $E$ および $C$ から算出した $-\Delta_r H^\circ$ が大きくなり、その酸-塩基結合の安定性は大きくなる。このことから、ドラゴ-ウエイランドパラメーターは、HSAB 原理を定量的に説明する試みであると解釈することもできる。」

ii) 図3の塩基性溶液中での銀のフロスト図から、 $Ag^{2+}$ の熱力学的安定性について述べよ。また、 $Ag^+$ が軟らかい酸であることに着目して、 $Ag^+$ はアンモニア錯体(□)よりシアノ錯体(O)の方がより安定である理由を述べよ。

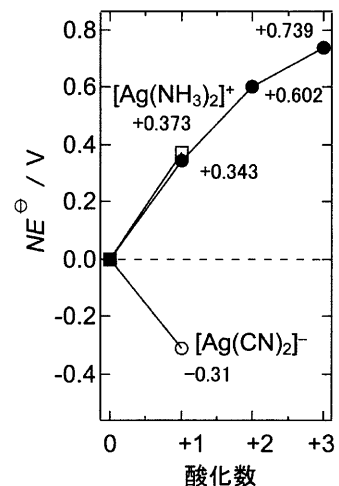


図3 銀の塩基性溶液中でのフロスト図

【問2】単原子分子の完全気体(理想気体) A に関する以下の設問に答えよ。必要に応じ、下の囲みに示した式、物理定数、数値等を用いて良い。

- 1) 温度  $T$  における気体 A のモル内部エネルギー  $U_m(T)$  は式(1)で与えられる。

$$U_m(T) = U_m(0) + (3/2)RT \quad (1)$$

ここで  $R$  は気体定数である。気体 A のモル定容熱容量  $C_{V,m}$  の値を求めよ。

- 2) 物質質量  $n$  の気体 A を温度  $T_i$  から  $T_f$  まで定容で可逆的に加熱した。このときの気体 A のエントロピー変化  $\Delta S$  を表す式を導出せよ。解答には導出過程を記すこと。
- 3) 温度  $T$ 、圧力  $p$  にある物質質量  $n$  の気体 A を体積  $V_i$  から  $V_f$  まで等温可逆膨張させる。このときの気体 A の  $\Delta S$  を表す式を導出せよ。解答には導出過程を記すこと。
- 4) 始状態 300 K, 1.00 bar, 1.00 dm<sup>3</sup> の気体 A を終状態 600 K, 2.00 dm<sup>3</sup> まで加熱して膨張させた。このときの気体 A の  $\Delta S$  の値を計算せよ。ただし、この加熱・膨張過程で気体の出入りはないものとする。解答には計算過程を記すこと。

完全気体(理想気体) について  $C_{p,m} - C_{V,m} = R$

$C_{p,m}$ : モル定圧熱容量

$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

1 bar = 10<sup>5</sup> Pa

1 J = 1 Pa · m<sup>3</sup>