

無機・物理化学

【問1】以下の設問に答えよ。

1) 図1にN原子の原子軌道準位とその基底状態を示す。

以下のi)~iii)に答えよ。

i) 3つの2p軌道に電子がスピン方向を揃えてそれぞれ1つずつ軌道に入る。このように電子が原子軌道を占める規則の名称を答えよ。

ii) 2p軌道に電子が占有した状態での軌道角運動量のz成分の期待値はいくらか、理由とともに答えよ。

iii) N原子の電子親和力は、同周期のその前後の原子のそれらよりも小さい値である。その理由を述べよ。

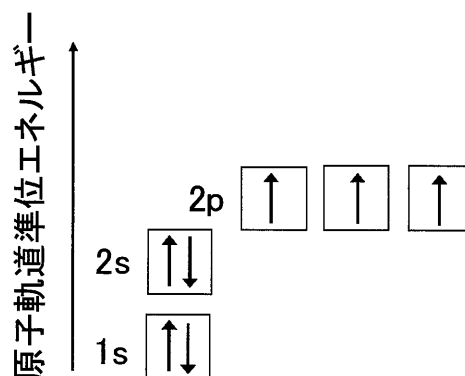


図1 N原子の原子軌道準位と基底状態

2) ホウ素Bとハロゲン原子Xとの化合物

BX_3 の可能なルイス構造(a)~(d)を図2に示す。以下のi)~iii)に答えよ。

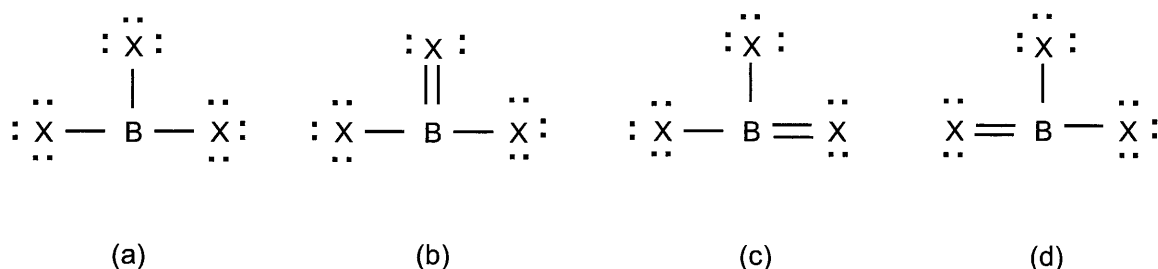
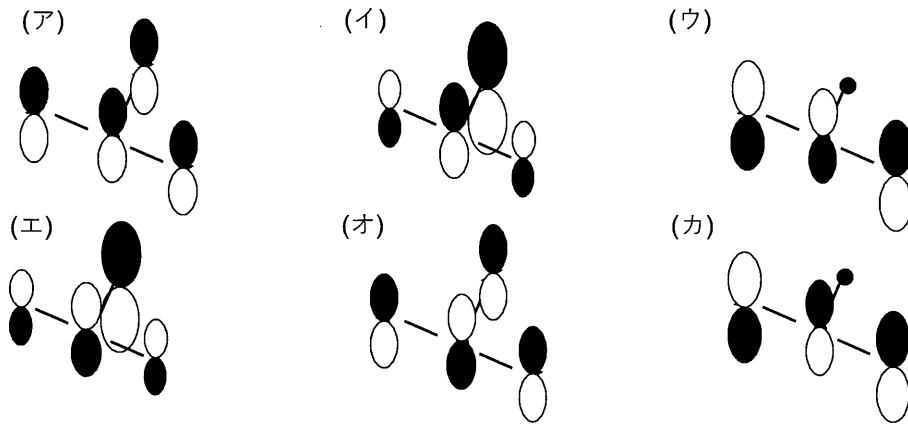


図2 BX_3 の可能なルイス構造

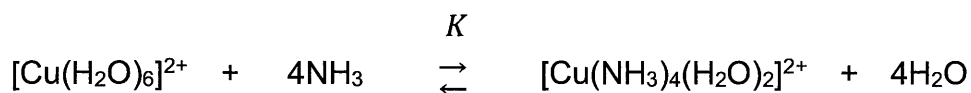
i) (a)が最も安定である。その理由を述べよ。また、 BX_3 分子の形を答えよ。

ii) 不安定とされる3つのルイス構造(b)~(d)が共鳴した状態は、B原子の $2p_z$ 軌道とX原子の最外殻にある3つの p_z 軌道が π 結合している。対称性から最も安定な結合性軌道と最も不安定な反結合性軌道の模式図を(ア)~(カ)からそれぞれ選び、記号で答えよ。



iii) ii) の最も不安定な反結合性軌道に電子対を受け入れることで、 BX_3 はルイス酸としての性質を示す。F 原子の $2p_z$ 軌道と Cl 原子の $3p_z$ 軌道について、B 原子の $2p_z$ 軌道との間の共鳴積分を β_F , β_{Cl} (<0) とすると、 $|\beta_F| > |\beta_{Cl}|$ である場合、 BF_3 と BCl_3 のうちどちらが強いルイス酸であるか、化学式で答えよ。

3) Cu^{2+} (d^9) の 6 配位アクア錯イオンと、以下の置換反応に示すように、その水分子を一部アンモニア分子に置換したアンモニア錯イオンについて、以下の i)~iii) に答えよ。ただし、 K は安定度定数である。



i) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ と $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ の色について、以下の選択肢(a)~(e)から最も適した色を選び、それぞれ記号で答えよ。

(a) 黄色, (b) 青色, (c) 黄緑色, (d) 紫色, (e) 深青色

ii) この置換反応の安定度定数 K の値は大きいことが知られている。配位子場分裂の大きさの観点から、その理由を述べよ。

iii) Cu^{2+} の 6 配位錯イオンでは、吸収エネルギーの異なる複数の $d-d$ 遷移が存在し、幅広い吸収帯が観測される。錯イオンの構造と配位子場分裂の観点から、その理由を述べよ。

【問2】気相でのアンモニアの生成反応(式(1))について以下の設問に答えよ。ただし N_2 , H_2 および NH_3 は完全気体であるとし, 標準状態は 298 K, 1 bar とする。必要に応じ囲みに示す数値および式を使用して良い。



- 1) 完全気体 i の化学ポテンシャル μ_i は式(2)で与えられる。

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(p_i/p^\circ) \quad (2)$$

ここで μ_i° は i の標準化学ポテンシャル, R は気体定数, T は絶対温度, p_i は i の分圧, $p^\circ = 1 \text{ bar}$ である。このとき, 標準反応ギブズエネルギー $\Delta_r G^\circ$ と平衡定数 K との間に式(3)の関係が成立することを式(1)の反応を例に示せ。

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K \quad (3)$$

- 2) 式(1)の反応は発熱反応か, 吸熱反応かを答えよ。
 3) 式(1)の標準反応エントロピー $\Delta_r S^\circ$ を求めよ。
 4) 式(1)の $\Delta_r G^\circ$ を求めよ。
 5) 298 K における式(1)の平衡定数の値を求めよ。
 6) 600 K における式(1)の平衡定数の値を求めよ。ただしアンモニアの標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ$ は 298 K から 600 K まで一定であるとする。

気体定数 $R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

表 298 K における気体の標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ$ および標準エントロピー S_m°

気体	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$S_m^\circ / \text{JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
H_2	0	131
N_2	0	192
NH_3	-46.1	192

Gibbs-Helmholtz の式 $d(G/T)/dT = -H/T^2$