

基礎現代化学(遠藤教官) 予想問題集

2008夏学期
藤田 理知

基礎現代化学 2008 予想問題 1

第 1 問 次の文章の空欄に当てはまる最も適切な語を答えよ。

A :

物質は多数の原子や分子の集合体である。自然界には()種あまりの元素が存在し、生物体は主に(), (), (), ()の 4 元素を利用している。宇宙規模では、元素のなかでは H が圧倒的に多く、2 番目に多い()と合わせるとこの 2 つだけで存在比にして 99.87%を占める。次に多いのは()であり、4 番目は()、5 番目は()と続いている。3, 4, 5 番目に多いこれら 3 つの元素を使って、主に 1.1 太陽質量以上の恒星内部では()という連鎖反応が起こっている。この反応によって H は効率よく()へと変換され、大きいエネルギーが生じる。それゆえ、恒星は明るく輝くのである。また、1.1 太陽質量未満の恒星内部では主に()という反応によって H が変換され、エネルギーが生み出されている。

宇宙全体には()K の黒体放射が存在しているが、これは約 140 億年前に起こったとされる()によって生成された。この現象が起こったとき、宇宙は 10^{14} K 以上という超高温に包まれたが、10 万年くらい経過して()K くらいまで冷えるとヘリウム核や陽子、電子は結合して中性の原子を構成し、宇宙は透明になった。この現象では()よりも重い元素は生成しない。より重い元素を生成するには恒星内部での()反応が不可欠となる。しかしそれでも核融合は()までしか進行しない。更に重い元素は 8 太陽質量以上の恒星が一生を終えるときに起こる()という現象によって生成されるのである。

太陽の放射スペクトルは 6000K の黒体放射にほぼ一致するが、高い分解能で観測すると数万本の暗線、つまり()線が見える。これは太陽の彩層の原子やイオンなどの吸収が原因である。この線を()線という。

B :

水素原子からの発光はいくつかの輝線群からなり、発見者の名前をとって、紫外領域のものを()系列、可視光～紫外領域のものを()系列、赤外領域のものを()系列という。後に、リュードベリはこのような水素原子の発光スペクトルがとる波長を波長 λ 、リュードベリ定数 R 、自然数 n, m を用いて

$$\left(\frac{1}{\lambda} \right) = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

と一般化した。

一方、古典力学的な原子モデルの矛盾を解決するために原子が安定するための条件として、ボーアは原子のエネルギーや電子の軌道半径がとびとびの値しか許されないという仮説を導入した。この軌道半径のうち、水素原子の最も安定な軌道半径を()という。また、このとびとびのエネルギーは n を自然数、 R をリュードベリ定数、光速を c 、プランク定数を h として

$$E_n = - \frac{hcR}{n^2}$$

と表される。原子がこのエネルギーをもつことを定常状態といい、原子がある定常状態から別の定常状態へ移ることを遷移というが、遷移時には E_n 、 E_m (n, m は自然数)、プランク定数 h を用いて

$$\nu = \frac{E_n - E_m}{h}$$

で表される振動数 ν の光が放出あるいは吸収される。もし、遷移によって光が放出されるのであれば上式より、 n, m の関係は()である。このように古典力学ではあらゆる値をとりうるはずの物理量にとびとびの値しか許されないことを、「()されている」という。

C :

c1 ; 電子の波動性を表した関数を()という。また、その絶対値の 2 乗は()を表す。

c2 ; 水素原子の波動関数のうち、完全に球対象のものを()軌道という。この軌道の波動関数のうち、動径方向の節の数が 1 つのものは()軌道である。また、この軌道では例外的に波動関数の原点において関数の値が()ではない。

D :

主量子数の大きな軌道の電子は、より小さい主量子数の軌道に電子が存在する場合、内側の電子の影響で外側の電子への核の影響が小さくなる。この現象を()という。この効果は、同じ主量子数の電子ならば副殻軌道が大きいほど()くなる。この現象を()という。また、これらの効果を考慮した電子へ及ぶ原子核の電荷のことを()という。

E :

電子が軌道を占めるときに可能な限りエネルギーの低い軌道を占めていくと考えると順に電子を配置していくような考え方を () という。

電子は1つの軌道に()個までしか入れることができない。このことを() という。これは()の方向が1軌道に()種類しかないためである。

また、同じエネルギーの軌道が複数存在するときは電子は()をそろえて出来るだけ異なる軌道を占めようとする。この法則を() という。

第2問 次を示される反応の反応式を書け。ただし、各核子には電荷と質量数も正しい形式で記すこと。

- (1) 陽子(p)と中性子(n)からデューテリウム(D)が生成し、 γ 線(γ)が放出される反応。
- (2) 恒星内部で陽子(p)2つからヘリウム(He)原子核が生成される pp チェイン反応 (3式書け)

第3問 次の各問いに答えよ。

- (1) 宇宙全体において Fe よりも原子番号が大きい元素の存在比が特に低い理由を説明せよ。
- (2) ライマン系列の中で最も波長が長いスペクトル光の波長を有効数字3桁で求めよ。ただし、リュードベリ定数を $1.0972 \times 10^7(\text{m}^{-1})$ とする。

第4問 次の軌道を節が多い順に並べよ。ただし、節の数が同じものについては、より高いエネルギー準位のものが先にくるように並べよ。

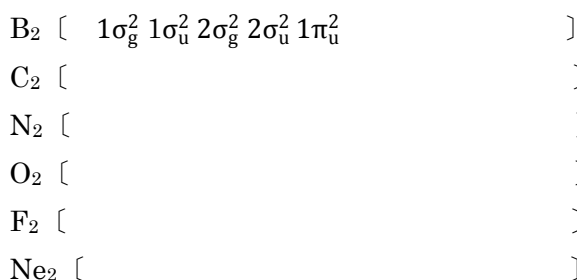
1s 2s 3s 2p 3p

基礎現代化学 2008 予想問題 2

第 1 問 次の文章の空欄に最も適切な語を書け。

A :

元素の周期表の第 2 周期等核二原子分子の電子配置を考えると、最初は()軌道の方が $1\pi_u$ 軌道よりもエネルギー準位が高い。しかし、原子番号が増すと $2s$ 軌道と $2p$ 軌道のエネルギー間隔が大きくなるので s - p 間相互作用が小さくなる。その結果、()分子から()分子へいくとき、エネルギー準位の逆転が起きる。これを考慮すると、 $B_2 \sim Ne_2$ までの電子配置は次のようになる。



$1\pi_u^2$ 、 $1\pi_g^2$ 軌道はともに二重に縮退しているので、最大で 4 つの電子が入るが、これら $B_2 \sim Ne_2$ の電子配置から分かるように、()、()ではこの軌道が 4 つの電子で満たされていない。これによって、()にしたがって電子が配置されることを考えればこの 2 つの 2 原子分子が磁性をもつことがわかる。また、結合次数を計算すると、結合次数がもっとも大きい分子は()、もっとも小さい分子は()である。これらのような電子の配置の表現において、電子が入っている軌道のうち最もエネルギーが大きい軌道を()、電子が入っていない軌道のうち最もエネルギーが小さい軌道を()という。また、これら 2 つの軌道のことを()軌道という。

B :

炭素原子はさまざまな結合様式をとりうる。これは炭素原子が他の原子と結合を形成する際、()を形成するためである。この軌道は複数が同時にできるが、これらの軌道のエネルギーは全て等価であり、これらの軌道は()結合を形成する。一方、この結合を形成せずにあまった炭素 p 軌道の電子は()結合を形成する。この 2 つの結合を比較すると()結合の方が弱い。

C :

孤立した σ 結合や π 結合については、 σ 電子、 π 電子はそれぞれの結合中にのみ存在している。しかし二重結合と単結合が交互に連続しているような場合、これらの結合は()し、 π 電子は()している。このような状態の分子の例としてベンゼンがある。ベンゼンの 6 個の炭素原子は()混成軌道をとっていると考えられる。

第 2 問 次の各問いに答えよ。

- (1) N 原子を含んで sp^3 混成軌道を形成している分子の例を 1 つ挙げ、立体的な構造式を示せ。
- (2) C 原子を含んで sp^2 混成軌道を形成している分子の例を 1 つ挙げよ。
- (3) O 原子を含んで sp^2 混成軌道を形成している分子の例を 1 つ挙げよ。
- (4) N 原子を含んで sp 混成軌道を形成している分子の例を 1 つ挙げよ。

第 3 問 次に示される物理量の値を計算せよ。ただし電気素量を $e=1.6022 \times 10^{-19}$ [C] とする。

- (1) 双極子モーメント $\mu=3.70 \times 10^{-30}$ [C · m]、結合距離 $l=1.274$ [Å] である HCl の部分電荷の大きさ [有効数字 2 桁]

基礎現代化学 2008 予想問題 3

第1問 次の文章の空欄に入る最も適切な語を書け。

A:

()は太陽の白色光をプリズムを通して()色のスペクトルに分ける実験をし、さらにその分けた光を第2のプリズムに通すことで再び白色光に戻す実験をした。これにより、白色光は()であるということが証明された。光や電磁波についてはエネルギーを E 、プランク定数を h 、振動数を ν 、波長を λ 、光速を c としたとき、

$$\lambda = \frac{()}{()}$$

$$E = ()$$

といった関係式が成り立つ。可視光の波長範囲はおよそ()Å~()Åであるから、その領域はわずか1オクターブほどしかないということになる。この可視光のうち、赤・青・緑の3色を()といい、マゼンダ・シアン・イエローの3色を()という。ただし、これらの色光の波長が特殊な性質をもつわけではないことには注意が必要である。これらの色が特別な意味をもつのは、人間の光受容細胞の錐体が赤・緑・青の3種に反応するオプシントパク質を含んでいることに由来する。よって、人間以外の動物一般として3原色という概念が常に当てはまるわけではない。たとえば、鳥類などは錐体細胞を4種持っている。また、人間も女性に限りX染色体を2つ持つことに由来した変異で4原色を認識できる人がごくわずかに存在する。(3原色に加えて「深い緑」とも言えるような色が感じ取れるらしい)

B:

b1; 共役二重結合をもつ分子は、共役鎖が長ければ長いほど波長が()い光を吸収する。それゆえ、共役鎖が長くなると化合物の色は深くなっていく。ニンジンやトマトの赤みの原因であるカロテノイドの赤もこの共役鎖によるものである。

b2; 原子のスペクトルは線スペクトルだが、分子のスペクトルは広がった()構造を持っている。これは分子が()・()していることに由来する。

b3; 分子の振動エネルギーを E とすると、振動数 ν 、プランク定数 h 、量子数 ν を用いて E は

$$E = ()$$

n 原子分子では3次元空間において分子は $3n$ 個の運動の自由度をもつ。その中には3つの座標方向への並進運動と、3つの座標軸を中心とした核間距離を変えない回転運動が含まれるから振動の自由度は()となる。ただし、直線分子は3つの座標軸のうち1つの座標軸は自身の軸と重なって回転運動しないので自由度は()となる。

b4; 分子の回転エネルギーを E とすると、プランク定数、回転定数 B 、量子数 J を用いて E は

$$E = ()$$

C :

分子が光を吸収すると、分子は()状態から()状態になる。そして、吸収したエネルギーを用いて、()・()・()のような変化をする。

光の関与する反応の例として、成層圏におけるオゾンの生成・分解・再生のサイクルがある。地球大気は下層から順に主に対流圏、成層圏、中間圏、熱圏に分かれているが、対流圏と中間圏では高度が上がるとともに温度が下がっていくのに対して、成層圏では温度が上昇する。これは成層圏の中に存在するオゾン層が()を吸収し、反応熱を発するためである。つまり、この反応によって光エネルギーは()に変換されている。オゾン濃度が一番高いのは地表から()~()km 付近であるが、紫外線は上空から降り注ぎ、高度はどうあれ上層にあるオゾンほど高濃度の紫外線と反応ができるため、この反応熱による影響で最も温度が高くなるのは高度()km 付近である。オゾン濃度が最も高いのが中途半端な高度であることは、酸素の()が高度が高いほど速いことと、()の濃度が高度が低いほど高いことに起因する。なお、熱圏でも温度は高度に伴って上昇するが、これは電磁波や磁気加速された電子の吸収などの要因によるものである。

第 2 問 次の各問いに答えよ。

(1) 炎色反応がなぜ起こるのかを元素によって炎色が異なる理由を含めて説明せよ。

第 3 問 次の各問いに答えよ。

(1) プランク定数を 6.6×10^{-34} [J・s] として、結合の力の定数が 18.7×10^2 [N/m] である CO 分子の振動遷移によるエネルギー変化の大きさを求めよ。

第 4 問 次の各問いに答えよ。

- (1) 酸素が紫外光によって光解離するところから、オゾンが生じ、分解され、再び酸素へと戻るサイクルを 4 式に分けて示せ。ただし、各反応式は紫外光のエネルギーや触媒も含めて書け。
- (2) (1)の 4 反応の反応速度定数を k_1, k_2, k_3, k_4 、第 3 体を M と表すとき、酸素原子濃度およびオゾン濃度を表す式を、近似を用いて簡潔な形に示せ。
- (3) オゾン層が ClO によって破壊されるメカニズムを 2 式の反応式で示せ。

基礎現代化学 2008 予想問題 4

第1問

A:

反応が起こるためには分子同士の衝突が不可欠であるが、衝突しても反応が必ずしも起こるわけではない。反応するためには()状態とよばれる高エネルギー状態を経過する必要がある。反応物をこの状態にするのに必要な最少エネルギーを()という。反応速度が温度と共に増大する理由は温度が高くなると分子の平均の()が増大するためである。反応速度の温度依存性については()の式によって示されている。この式によれば反応速度は温度の指数関数であるが、このように反応速度が温度と共に増加していくような挙動を「()」であると表現する。

B:

フッ化物イオンとクロロエタンの2分子的求核置換反応を考える。フッ化物イオンがクロロエタンに攻撃するが、電子が詰まっている軌道、つまりクロロエタンのHOMO方向からの攻撃はできないので、クロロエタンの()が広く広がっている方向から攻撃する。なお、求電子置換反応では逆にHOMOが攻撃の対象となる。フッ化物イオンがクロロエタンを攻撃すると、()が形成されて電荷が全体に広がる。このとき炭素原子は立体配置が反転する、すなわち()が起こる。そして()が脱離して反応が終了する。この一連の反応では求核試薬であるクロロエタンは自身の()軌道の電子を攻撃に用いている。

C:

反応の速さを決める要素の1つとして溶媒の動きがある。たとえば、反応分子が溶液中で遭遇し反応できるだけの十分なエネルギーを蓄積できるかどうかによって反応速度が変わる反応がある。この反応を()反応という。また、反応そのものの反応速度が速いため、反応分子の溶液中での移動速度や分子遭遇頻度がそのまま最終的な反応速度につながる反応もある。このような反応は()反応という。どちらの反応も「アレニウスの」であるといえる、すなわち反応速度が()。

第2問 次の各問いに答えよ。

- (1) 反応速度を決める因子を3つ挙げよ。
- (2) アレニウスの反応を説明する反応のポテンシャル曲線を図示し、アレニウスの挙動の理由の正しい説明を加えよ。

基礎現代化学 2008 予想問題 5

第 1 問 次の文章の空欄に最も適する語を書け。

A :

エンタルピー H とは、内部エネルギー U 、圧力 p 、体積 V として

$$H = (\quad)$$

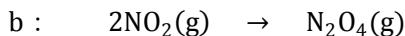
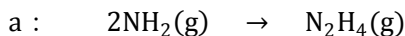
で定められる値である。 $\Delta H > 0$ では()反応、 $\Delta H < 0$ では()反応が起こる。しかし反応の方向はエンタルピー差 ΔH では決まらない。反応が起こるかどうかを決めているのは()、すなわち乱雑さである。自発変化はこれが()なる方向にのみ起こる。

ボルツマンによれば、エントロピー S は同じ状態に可能な配置の数を W 、ボルツマン定数 k として

$$S = (\quad)$$

で表現される。

また、二分子の会合反応においてもエントロピーを考えることで反応の進行の程度を予測することができる。たとえば、



の 2 つの反応はともに()反応ではあるが、()が減少するため、エントロピーの増減はこれら 2 つの影響をともに考慮しなければならない。その結果、()の反応ではエントロピーが減少してしまうため、自発反応は起こりにくい。

エントロピーは外界の温度が低いと熱拡散により少ない熱でエントロピーを増大させられるが、外界の温度が高いとエントロピーを増大させるには多い熱が必要である。このことを式でまとめると、エンタルピー差（反応系が外界系から奪う熱量）を ΔH 、温度を T として

$$-\frac{(\quad)}{(\quad)}$$

だけ外界からの影響としてエントロピーが変化する。したがって、これと反応のエントロピー変化 ΔS の合計によって系全体のエントロピーの変化量が決まる。これをギブズが自由エネルギーの式としてまとめたものが

$$\Delta G = (\quad)$$

という式である。上式において()であれば、反応は自発的に進行する。熱力学第 2 法則とこれらの概念を合わせて考えると、すべての自発的变化は()であるといえる。自発的に進まない反応を起こすには、()で、全エントロピーが増加するようなシステムをつくれればよい。

B :

b1 ; 物質の状態を表す量のなかで、その物質系の量、大きさ、広がりには比例するもの()のことを()という。これの例としては()・()などが挙げられる。

b2 ; 反応が終了した時点でのエンタルピー変化 ΔH は()に等しい。また、エンタルピー変化は反応の進行具合に比例して 1 次的に変化する。

b3 ; エントロピーは示量性変数なので圧力一定下で $m(\text{mol})$ 気体のエンタルピーは $n(\text{mol})$ 気体の()倍のエンタルピーをもつ。また、圧力非一定下においては物質量・圧力が始点で (n, P_1) 、終点で (m, P_2) のときエンタルピー変化 ΔS は

$$\Delta S = ()$$

で表される。

b4 ; 反応進行率 α を変数としたギブズの自由エネルギーの関数

$$G(\alpha) = H(\alpha) - TS(\alpha)$$

は()、すなわち極小点を持ち、この点では反応がどちらにも進まない。

基礎現代化学 2008 予想問題 6

第 1 問 次の文章の空欄に最も適する語を書け。

A :

分子間力とは()、()のような力である。前者は分子の中の電子に瞬間的に電荷の偏りが生じることによる()間の引力が原因である力であり、()をたくさん持つ分子ほど引力が強いといえる。一方、後者は()と()の電気陰性度の差が大きいため生じる静電的な力である。

B :

(HF)₂などのオリゴマー(重合体、n 量体)は複数の安定な状態を遷移していることがある。このとき、ポテンシャル図におけるエネルギーの山を超えるのに本来必要なエネルギーを持っていないのに、いつの間にか状態が遷移できてしまう現象が発生する。この現象を()という。

第 2 問 次の各問いに答えよ。

- (1) 自分で任意に変数・定数を定義して実在気体におけるファンデルワールス状態方程式を示せ。
- (2) 水の三量体を結合の様子が分かるように構造式で書け。
- (3) n-ヘキサンの方がネオヘキサンよりも分散力が大きい理由を説明せよ。
- (4) H₂O と HF を比較して、水素結合が大きいのはどちらか答えよ。またその理由を説明せよ。
- (5) 油が水に溶けにくい理由を「エントロピー」「構造水」の 2 語を用いて説明せよ。