

1. 以下の問いに答えよ。計算過程も明記すること。

(1) 異核二原子分子に関する以下の問いに答えよ。

(1-1) 異核二原子分子において、正電荷  $Q$  と負電荷  $-Q$  が距離  $L$  だけ離れて分極している。電気双極子モーメントの大きさ  $\mu$  を  $Q$  と  $L$  で示せ。

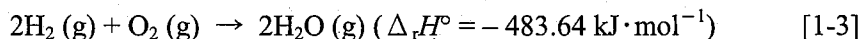
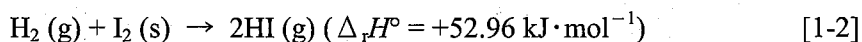
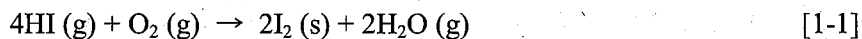
(1-2) 電気陰性度を簡潔に説明せよ。

(2) ハロゲンに関する以下の問いに答えよ。

(2-1) 2 個のヨウ素原子が結合したヨウ素分子 ( $I_2$ ) は常温、常圧で分子結晶構造を持つ。2 個のヨウ素原子間に作用している結合の名称を答えよ。また、ヨウ素分子同士の間働く力の名称を答えよ。

(2-2) ヨウ素分子は水に溶解しにくい、ヨウ化カリウム水溶液には、三ヨウ化物イオンとなって溶ける ( $I_2 + I^- \rightarrow I_3^-$ )。三ヨウ化物イオンの構造式を示せ。

(2-3) 298.15 K で、ヨウ化水素 (気体) と酸素分子 (気体) が反応し、ヨウ素分子 (固体) と水 (気体) が生じる反応を考える (化学反応式[1-1])。この温度での以下の化学反応式[1-2], [1-3]の標準反応エンタルピーを用いて、化学反応式[1-1]の標準反応エンタルピー  $\Delta_r H^\circ$  と内部エネルギー変化を求めよ。ただし、気体は理想気体とし、気体定数  $R$  は  $8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  とする。



(2-4) 表 1-1 は  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  のイオン半径と、水溶液中でのストークス半径を示している。この 3 種のイオンでは、ストークス半径は原子番号が大きくなるにつれて小さくなる。その理由を水分子とイオンの電場に関連づけて説明せよ。

表 1-1

	イオン半径 [nm]	ストークス半径 [nm]
$F^-$	0.133	0.167
$Cl^-$	0.181	0.120
$Br^-$	0.196	0.118

(3) オゾンの分解反応は次のような機構で進む。以下の問いに答えよ。

第 1 段階  $\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{O}$  (正反応の速度定数  $k_1$ , 逆反応の速度定数  $k_1'$ )

第 2 段階  $\text{O}_3 + \text{O} \rightarrow 2\text{O}_2$  (反応の速度定数  $k_2$ )

(3-1) この反応機構における中間体を示せ。

(3-2)  $[\text{O}_3]$  についての各段階の速度式を示せ。

(3-3) 第 1 段階の逆反応が第 2 段階の反応よりも十分速く進むとき ( $k_2 \ll k_1'$ ),

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = -\frac{2k_1 k_2 [\text{O}_3]^2}{k_1' [\text{O}_2]}$$

となることを証明せよ。

2. 以下の問いに答えよ。計算過程も明記すること。

(1) 以下の溶液①～③（全て pH 11.2 とする）について考える。

溶液①  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NH}_3$  水溶液

溶液② 2 価の金属 M を含む化学種（以下、M 種と表記する）の総濃度が  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、かつ  $\text{NH}_3$  の総濃度が  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の水溶液

溶液③ M 種の総濃度が  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、かつエチレンジアミン（以下、en と表記する）の総濃度が  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の水溶液

(1-1) 溶液①中の  $[\text{NH}_4^+]$  を  $[\text{NH}_3]$ ,  $[\text{H}^+]$  およびアンモニウムイオン生成反応の平衡定数  $K_1$  で表せ。また、 $\text{NH}_3$  の電離度を求めよ。ただし、水のイオン積の値は  $1.0 \times 10^{-14}$  とする。

(1-2) 溶液②中の M 種の総濃度 ( $C_M$ ) を  $[\text{NH}_3]$ ,  $[\text{M}^{2+}]$  および平衡定数 ( $K_2 \sim K_5$ ) で表せ。なお、 $\text{M}^{2+}$  に対する  $\text{NH}_3$  の配位数比率が 1, 2, 3, 4 の錯体の生成反応の平衡定数をそれぞれ  $K_2, K_3, K_4, K_5$  とし、それ以外の錯体は形成しないものとする。

(1-3) 溶液③中の  $[\text{M}^{2+}]$  を en 種の総濃度 ( $C_{\text{en}}$ )、 $[\text{en}]$  および平衡定数 ( $K_6 \sim K_8$ ) で表せ。なお、 $\text{M}^{2+}$  に対する en の配位数比率が 1, 2, 3 の錯体の生成反応の平衡定数をそれぞれ  $K_6, K_7, K_8$  とし、それ以外の錯体は形成しないものとする。

(1-4) 溶液②および溶液③の pH を変えずに、配位子添加量を総金属量の 2 倍から金属錯体  $[\text{M}^{2+}(\text{NH}_3)_4]$  と金属錯体  $[\text{M}^{2+}(\text{en})_3]$  の化学量論比まで増加させた。この場合、金属錯体  $[\text{M}^{2+}(\text{NH}_3)_4]$  と金属錯体  $[\text{M}^{2+}(\text{en})_3]$  の存在量はどのように変化していくか、図を用いつつ、配位子の濃度と種類の観点から特徴を比較せよ。なお、 $\log K_2 \sim \log K_8$  の値を表 2-1 に示す。

表 2-1

$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_4$	$\log K_5$	$\log K_6$	$\log K_7$	$\log K_8$
2.4	4.9	7.4	9.7	5.7	10.6	13.2

(2) フェノールフタレイン（以下、HIn と表記する）の pH に対する指示薬としての作用について考える。なお、HIn の解離定数を  $K_{\text{HIn}}$  ( $pK_{\text{HIn}}=9.70$ ) とする。

(2-1) この指示薬の色が変化範囲のちょうど中間（中間色）となる pH を求めよ。

(2-2) この指示薬が  $[\text{HIn}]$  と共役塩基イオン濃度の比が 10 : 1 から 1 : 10 の間で作用できるとする場合、指示薬として使用可能な pH の範囲を求めよ。

## 問題文の訂正

化学 問2の(2)の2行目

誤 「…の解離定数を  $K_{\text{HI}_n}$  ( $\underline{p}K_{\text{HI}_n}=9.70$ ) とする。」

正 「…の解離定数を  $K_{\text{HI}_n}$  ( $\underline{p}K_{\text{HI}_n}=9.70$ ) とする。」