

化学 B 平成 17 年 (2004 年度) 試験問題

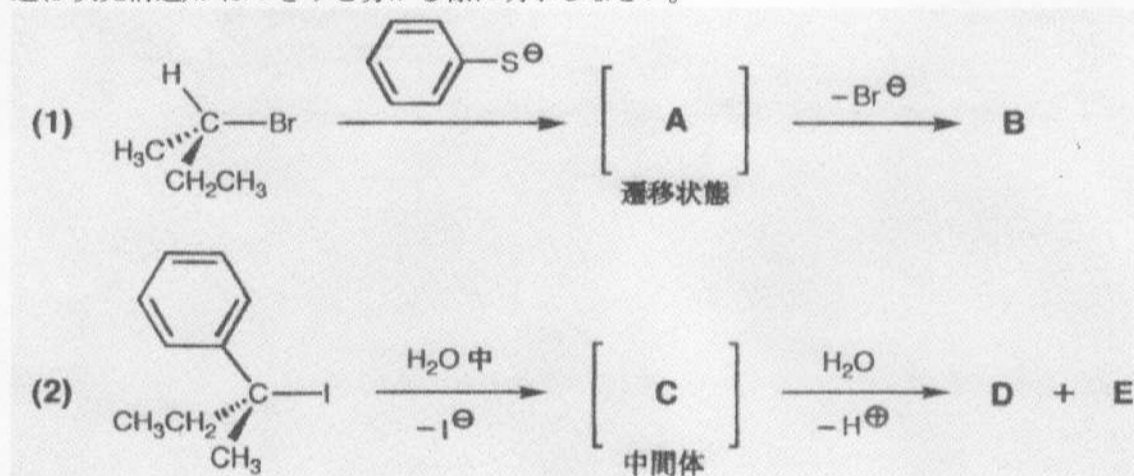
(1) (i) RbBr 結晶中におけるイオン間距離は 3.43 \AA である。ただし、 $1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$ である。Rb⁺ と Br⁻ の遮蔽定数(σ)を 28.1 としてそれぞれのイオンの有効核電荷($Z - \sigma$)を計算しなさい。イオン半径は、イオン間距離をそれぞれのイオンの有効核電荷で逆比例配分することにより求めることができる。それぞれのイオン半径を求めなさい。ただし、Rb と Br の原子番号 Z はそれぞれ 37, 35 である。また、半径比 r_c / r_a を求めなさい。これから RbBr 結晶はどのような構造をとると予想されるか図示しなさい。

(ii) d 軌道には d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} の 5 種類の d 軌道のエネルギー準位が存在する。3d 遷移金属イオンが 6 配位正八面体型の錯体を形成すると、縮重していた 5 種類の d 軌道のエネルギー準位が分裂する。このエネルギー準位の変化を図示し、分裂する理由を説明しなさい。次に、 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 錯体中の Ti^{3+} の電子配置は $[\text{Ar}](3d)^1$ である。ただし、 $[\text{Ar}]$ はアルゴンの電子配置である。この錯体が紫色に呈色する理由を述べなさい。

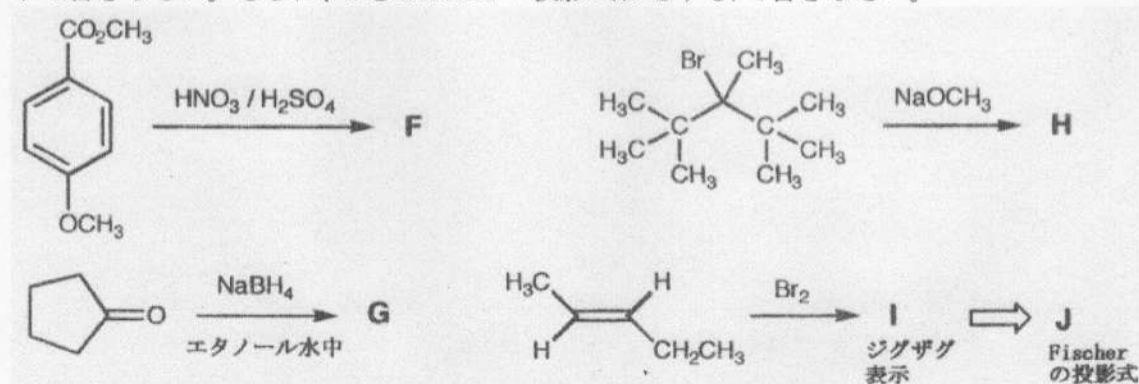
(2) (i) 気相解離反応 $\text{CS}_2 \rightarrow \text{CS} + \text{S}$ は 1 次反応であり、その速度定数は 1000K において、 $k_1 = 2.94 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ であるという。この反応の速度式は式 I で与えられ、 $t=0$ での初濃度 $[\text{CS}_2]_0$ とすると、積分式は式 II となる。式 I、式 II を示しなさい。

(ii) 1000K で 10 時間加熱すると、 CS_2 の何%が解離するか。また、この反応の半減期を求めなさい。

(3) 反応(1)の遷移状態の構造 A と、生成物 B の構造式を書きなさい。また、反応(2)の中間体の構造 C と、生成物 D と生成物 E の構造式を書きなさい。なお、A~E の立体化学構造(3 次元構造)がはっきりと分かる様に明示しなさい。



(4) 次の反応の主生成物(有機化合物)F~I の構造式を書きなさい。なお、I はジグザグ表示で書きなさい。さらに、I を Fischer の投影式(J とする)で書きなさい。



2004年度

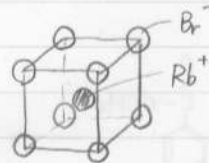
(1) (i) 有効核電荷 $Rb^+ : 37 - 28.1 = 8.9$ — (答) $Br^- : 35 - 28.1 = 6.9$ — (答)

イオン半径 $r_{Rb^+} = 3.43 \times \frac{\frac{1}{8.9}}{\frac{1}{8.9} + \frac{1}{6.9}} = 3.43 \times \frac{6.9}{6.9 + 8.9} = 1.497 \dots \div 1.50 \text{ \AA} \text{ — (答)}$
($= r_c$)

$r_{Br^-} = 3.43 \times \frac{\frac{1}{6.9}}{\frac{1}{8.9} + \frac{1}{6.9}} = 3.43 \times \frac{8.9}{6.9 + 8.9} = 1.932 \dots \div 1.93 \text{ \AA} \text{ — (答)}$
($= r_a$)

半径比 $\frac{r_c}{r_a} = \frac{6.9}{8.9} = 0.7752 \dots \div 0.775 \text{ — (答)}$

$\sqrt{3} - 1 < \frac{r_c}{r_a} < 1$ より、 $RbBr$ 結晶は体心立方配列をとると予想される。



— (答)

(ii) $\overline{dx^2-y^2}$ $\overline{dz^2}$ e_g

d 軌道上の電子と配位子の電子との静電的相互作用によりエネルギー単位が分裂する。6 配位正八面体型の錯体では、 dx^2-y^2 と dz^2 軌道のエネルギー単位が上がるが、これは、これらの軌道上的電子が、配位子の 6 つの電子と強く重なり合って反発力が強くなるからである。
— (答)

Ti^{3+} は紫色以外の可視光のエネルギーを吸収し、 t_{2g} 軌道から e_g 軌道へ電子が励起されるため。 — (答)

(2) (i) 1 次反応だから $-\frac{d[CS_2]}{dt} = k_1 [CS_2]$ 式 I — (答) $\therefore \ln[CS_2] = k_1 t + C$

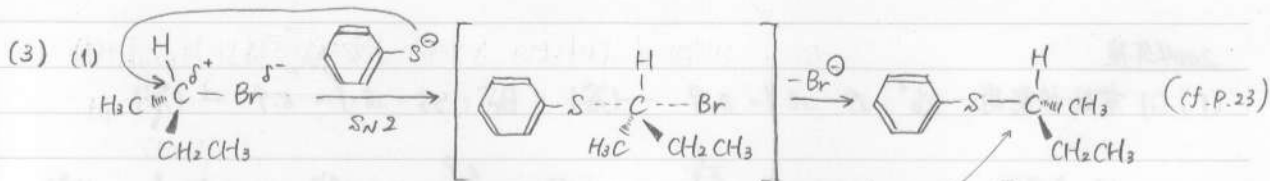
i.e. $t=0$, $[CS_2] = [CS_2]_0$ より $C = -\ln[CS_2]_0$. $\therefore \ln[CS_2] = -k_1 t + \ln[CS_2]_0$ 式 II — (答)

(ii) $10 \text{ 時間} = 10 \times 60 \text{ 分} = 10 \times 60 \times 60 \text{ 秒}$ と式 II : $\frac{[CS_2]}{[CS_2]_0} = \exp(-k_1 t)$ より

$\left. \frac{[CS_2]}{[CS_2]_0} \right|_{t=10 \text{ 時間}} = \exp(-2.94 \times 10^{-7} \times 10 \times 60 \times 60) = 0.9894 \dots$

$(1 - 0.9894 \dots) \times 100 = 1.052 \dots \div 1.1 \% \text{ — (答)}$

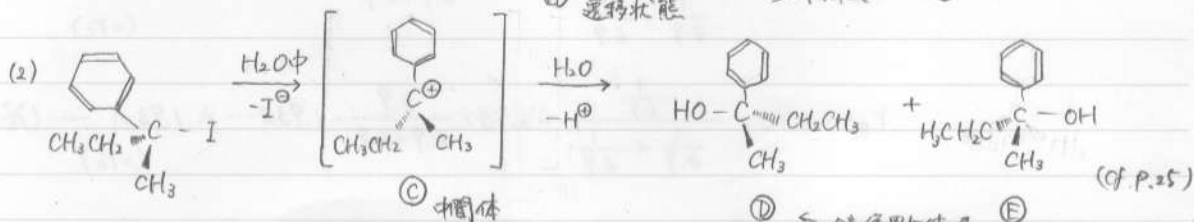
半減期のとき $-k_1 t = \ln \frac{1}{2}$ とするのて $t = \frac{\ln 2}{k_1} = 2.357 \dots \times 10^6 \text{ s} \div 2.36 \times 10^6 \text{ s} \text{ — (答)}$



(A) 遷移状態

立体反転

(B)

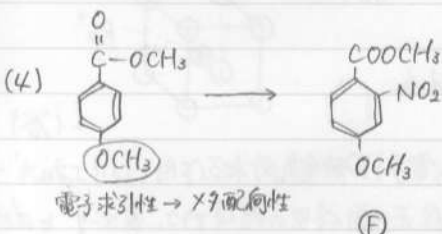


(C) 中間体

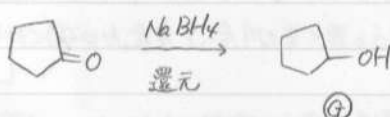
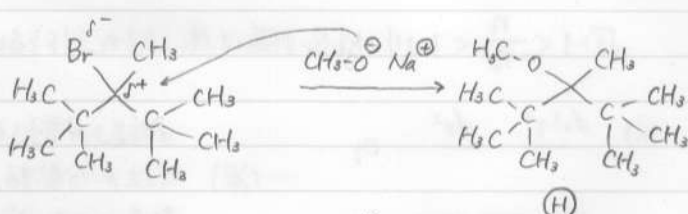
(D) 鏡像異性体

(E)

等量混合物 = ラセミ体



電子求引性 → ortho 配向性



還元

