

平成28年4月入学

大学院自然科学研究科 博士前期課程 分子科学専攻

試験問題 <一般入試>

専 門 科 目
化 学 Ⅲ

注意事項

- 1 解答はじめの合図があるまでは、注意事項を読むだけで、問題冊子や解答用紙等に触れてはいけません。
- 2 問題冊子は1冊、解答用紙は4枚、下書き用紙は2枚です。
- 3 すべての解答用紙に受験番号を記入してください。
- 4 各問題の解答は、それぞれ指定された解答用紙に記入してください。
- 5 解答用紙のホッチキスは、外さないでください。
- 6 試験終了後、問題冊子と下書き用紙は必ず持ち帰ってください。

平成28年4月入学
大学院自然科学研究科 博士前期課程 分子科学専攻
試験問題 <一般入試>

【試験科目：専門科目（化学Ⅲ）】

第1問 次の問題1～2に答えよ。

問題1 原子に関して以下の問1～5に答えよ。

- 問1 主量子数 $n=3$ において、許される方位量子数 l をすべて述べ、それぞれの軌道の名称を記せ。また、それぞれの軌道は何重に縮退しているかを磁気量子数 m の取りうる値をもとに述べよ。
- 問2 3つの任意の量子数 n, l, m で規定される1つの軌道には、いくつの電子が収容されるか、その理由とともに述べよ。
- 問3 B原子の基底状態電子配置は、 $(1s)^2(2s)^2(2p)^1$ である。これをもとに、Ne, Na, Cl ならびに Ca の基底状態電子配置を記せ。
- 問4 Sc ならびに Sc^{3+} の基底状態電子配置を記せ。
- 問5 原子番号24のCrの基底状態電子配置は、 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^4(4s)^2$ とはならない。正確な基底状態電子配置を示すと同時に、そのようになる理由を述べよ。

問題2 分子に関して以下の問1～5に答えよ。

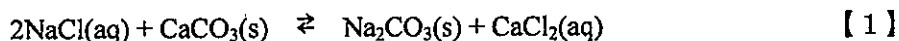
- 問1 O_2 分子の電子配置を、O原子の $2s$ ならびに $2p$ 軌道から作られる分子軌道をもとに、 $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2$ と表すことにする。これをもとにして、 N_2 と N_2^{2+} についての電子配置を記せ。
- 問2 O_2 の電子配置に用いた $1\sigma_g, 1\sigma_u, 2\sigma_g, 1\pi_u, 1\pi_g$ を図示せよ。符号が分かるように+、-を図中に記すこと。
- 問3 $1\sigma_g, 1\sigma_u, 2\sigma_g, 1\pi_u, 1\pi_g$ が、結合性軌道であるか、反結合性軌道であるかを述べよ。
- 問4 $O_2, O_2^+, O_2^-, O_2^{2-}$ の結合次数を記すと同時に、その理由述べよ。
- 問5 $O_2, O_2^+, O_2^-, O_2^{2-}$ のO-O結合長は、112 pm, 121 pm, 135 pm, 149 pm のどれかである。 $O_2, O_2^+, O_2^-, O_2^{2-}$ と結合長を対応させよ。

第2問 次の問題1～3に答えよ。

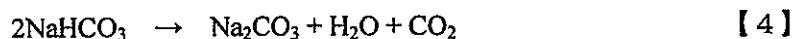
問題1 NaCl についてボルン・ハーバーサイクルを示し、それを利用して、格子エンタルピーの値を求めよ。ただし、以下の値の中で必要な値を使うこと。NaCl(s)の生成エンタルピー = -411 kJ mol^{-1} , Na(s)の昇華エンタルピー = 108 kJ mol^{-1} , Cl₂(g)の解離エンタルピー = 244 kJ mol^{-1} , 第一イオン化エネルギー: $495.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Na), 1251 kJ mol^{-1} (Cl), 電子親和力: 53 kJ mol^{-1} (Na), 349 kJ mol^{-1} (Cl)。

問題2 NaCl 結晶の格子エンタルピーの値を計算により求めよ。その際、まず、相互作用の全ポテンシャルエネルギーを考慮した上でボルン・マイヤーの式を導き（導出の計算過程を示すこと）、その導出した式を利用することによって格子エンタルピーを求めよ。ただし、この結晶のマーデルング定数を 1.748, 反発相互作用の働く範囲を決める定数は 34.5 pm とする。また、Na⁺, Cl⁻の各イオン半径はそれぞれ 102 pm, 181 pm とする。また、真空の誘電率の値は $\epsilon_0 = 8.854188 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$, 電気素量の値は $e = 1.602177 \times 10^{-19} \text{ C}$ とする。

問題3 1族の元素だけが、唯一、水溶性の炭酸塩を生ずることはよく知られている（ただし、Li₂CO₃の溶解度は低い）。炭酸ナトリウムはガラス製造過程（Na₂CO₃とSiO₂からケイ酸ナトリウムが合成される）で使用される。この過程で使用される炭酸ナトリウムの製造法を考える。炭酸ナトリウム製造の全反応は、以下の反応式で表される。



この反応式において、二価の陽イオンを含む炭酸塩は溶解度が低く、【1】式の反応は左側に偏っている。そのため、このままでは炭酸ナトリウムをつくることはできない。そこで、炭酸ナトリウムの合成は、一般に、アンモニア・ソーダ（ソルベー）法と呼ばれる方法でなされる。即ち、実際の反応では、以下のような反応過程を利用している。



これらのことを考慮し、以下の問1～3に答えよ。なお、考察にあたっては、以下に示す値や計算式を利用してよい。

イオン半径： Na^+ (102 pm), Ca^{2+} (100 pm), O^{2-} (140 pm), CO_3^{2-} (185 pm)

カプスティンスキー式：

$$\Delta_{\text{L}}H = \frac{n|Z_{\text{A}}Z_{\text{B}}|}{d_0} \left(1 - \frac{d}{d_0}\right) K$$

ここで、 $K = 1.21 \times 10^5 \text{ kJ pm mol}^{-1}$ である。

- 問1 下線部で示されるような性質を示す要因の一つとして考えられることを述べよ。
- 問2 【3】の過程を表す反応式を示せ。
- 問3 【2】式で生じた CaO について、どのような利用法が考えられるか。反応式で示せ。

第3問 次の問題1～2に答えよ。計算過程も書くこと。溶存化学種の活量係数はすべて1とする。
また、計算に必要な定数は、以下の値とし、特に記述がない場合、解答は有効数字2桁で答えよ。

$$\text{水のイオン積} : K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14} \text{ M}^2$$

$$\text{アンモニウムイオンの酸解離定数} : K_a = 5.75 \times 10^{-10} \text{ M}$$

$$\text{硫酸の酸解離定数} : K_{a2} = 1.20 \times 10^{-2} \text{ M}$$

問題1 以下の水溶液のpHを求めよ。

問1 0.100 M HCl 100.0 mLに0.200 M NaOHを20.0 mL加えた溶液。

問2 0.100 M NH_3 100.0 mLに0.200 M HClを20.0 mL加えた溶液。

問題2 濃度Cの H_2SO_4 水溶液について、以下の問1～3に答えよ。ただし、 H_2SO_4 の一段階目の解離は完全解離であるものとする。

問1 硫酸に関する物質収支（質量均衡）式を記せ。

問2 この溶液における電荷収支（電荷均衡）式を記せ。

問3 この溶液の水素イオン濃度を求めるための二次方程式を導出せよ。

第4問 白金(II)錯体は通常4配位平面四角形構造である。この白金(II)錯体に関する次の問題1～3に答えよ。ただし、白金は原子番号78であり、ニッケル、パラジウムと同じ10族元素である。

問題1 平面四角形構造の白金(II)錯体は、ほとんどが反磁性である。Pt^{II}のd軌道の分裂パターンとd電子配置を示し、反磁性になる理由を説明せよ。

問題2 図1に示した反応によって生成する化合物AとBは互いに幾何異性体である。トランス効果の大きさがNH₃ < Cl⁻であることを用いて、化合物AとBの構造を推定し図示せよ。

問題3 [PtBrCl(PMe₃)₂]の二つの平面四角形錯体CとDのうち、異性体Cは図2のような³¹P NMRスペクトルを示した。ここで、¹⁹⁵Ptは天然存在比33%で核スピンI=1/2を持つことを考慮して、次の問1～2に答えよ。

問1 異性体Cの構造を推定し図示せよ。

問2 異性体Dが示すと予想される³¹P NMRスペクトルの概略図を、図2にならって示せ。

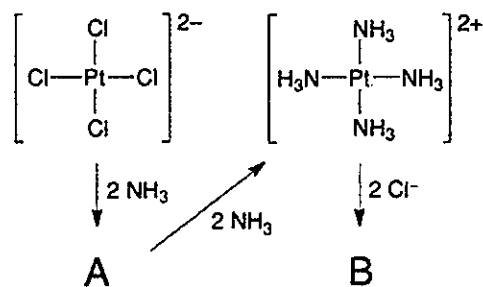


図1 白金(II)錯体の合成スキーム

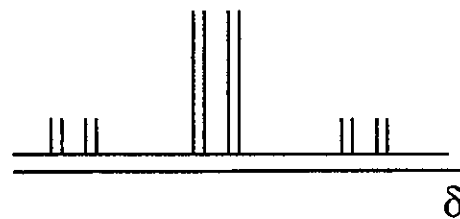


図2 異性体Cの³¹P NMRスペクトル(概略図)