

平成26年10月入学，平成27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

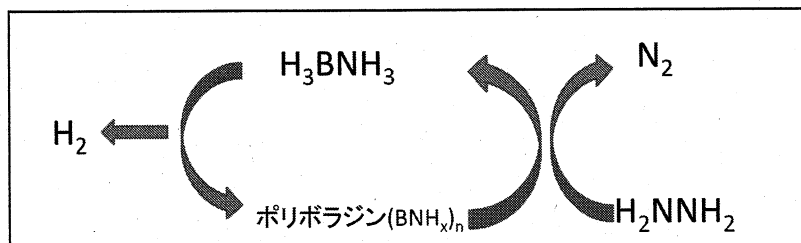
- 1 解答はじめの合図があるまでは，注意事項を読むだけで，問題冊子や解答用紙等に触れてはいけません。
- 2 問題冊子は1冊，解答用紙は4枚，下書き用紙は2枚です。
- 3 すべての解答用紙に受験番号を記入してください。
- 4 各問題の解答は，それぞれ指定された解答用紙に記入してください。
- 5 解答用紙のホッチキスは，外さないでください。
- 6 試験終了後，問題冊子と下書き用紙は必ず持ち帰ってください

平成26年10月入学, 平成27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 H_2 の基底状態電子配置は、 $(\sigma_g 1s)^2$ と表記できる。また、この電子配置を項の記号で表すと $^1\Sigma_g$ と表記できる。これをもとに、二原子分子の電子配置について以下の問題1～6に答えよ。
- 問題1 O_2 , O_2^- , O_2^+ ならびに O_2^{2-} の基底状態電子配置を記載せよ。なお、これら四つの分子またはイオンの軌道エネルギーの順番は変わらないものとせよ。
- 問題2 O_2 , O_2^- , O_2^+ ならびに O_2^{2-} の正味の結合電子数と結合次数を、計算の過程を記載して述べよ。 O_2 , O_2^- , O_2^+ ならびに O_2^{2-} の中で、最も解離エネルギーが大きいと予想される分子はどれか。理由とともに述べよ。
- 問題3 スピンの配置について最低エネルギー状態を考慮した場合、 O_2 , O_2^- , O_2^+ ならびに O_2^{2-} のスピンの多重度を記載せよ。
- 問題4 問題3と同様に最低エネルギー状態のスピンの配置を考慮した場合、 O_2 , O_2^- , O_2^+ ならびに O_2^{2-} の項の記号を表記せよ。
- 問題5 分子の基底状態電子配置を構成原理に基づいて作成する上で、重要な規則としてパウリの排他原理とフントの規則がある。これらの規則について、それぞれ40字以内で簡単に説明せよ。
- 問題6 フントの規則を適用することによって電子エネルギーが安定化するのは何故か。60字以内で簡単に説明せよ。

第2問 アンモニアボラン(H_3BNH_3)は水素の貯蔵剤として注目されている物質の一つである。水素貯蔵・放出のメカニズムは以下のように考えられている。



しかし、この H_3BNH_3 の合成はなかなか困難であるため、水素貯蔵剤としての利用を目的として、この化合物の合成など、現在も活発に研究がなされている。この物質に関連して、以下の問題1～3に答えよ。

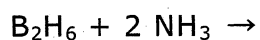
問題1 BH_3 分子を考える。次の問1と2に答えよ。

問1 VSEPR法によって、構造を推定せよ。推定した根拠も示すこと。

問2 この分子のMO (Molecular Orbital)ダイアグラム (エネルギー準位図とそれぞれの準位に対応する分子軌道図)を定性的に表せ。また、その図中に基底状態の電子配置も示せ。

問題2 BH_3 は NH_3 と化合物(アンモニアボラン、 H_3BNH_3)をつくる。この化合物は融点 104°C をもつ白色固体である。この化合物と等電子構造をもつエタンは無色透明な気体(室温において)である。これらの物質の性質の違いはどのような因子によると考えられるのか、理由を述べよ。また、 H_3BNH_3 と F_3BNH_3 との結合の性質の違いについて、述べよ。

問題3 次の反応の生成物を示せ。また、それぞれの反応の名称を示せ。



第3問 次の問題1～3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。

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

$$\text{o-フタル酸の酸解離定数} : K_{a1} = 1.2 \times 10^{-3} \text{ M}, K_{a2} = 3.9 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{塩化鉛の溶解度積} : K_{sp} = 2.4 \times 10^{-4} \text{ M}^3$$

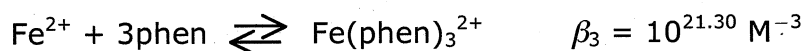
問題1 以下の問1と2に答えよ。

問1 o-フタル酸水素カリウム (KHPthとする) の濃度を C_A とする。この溶液における電荷収支 (電荷均衡) 式とフタル酸の物質収支 (質量均衡) 式を記せ。

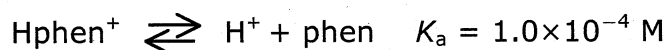
問2 C_A が十分に大きいとき、KHPth水溶液のpHは以下の式で表されることを示せ。

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$$

問題2 1,10-フェナントロリン (phen) は弱塩基であり、 Fe^{2+} と反応して安定な赤色の錯体を生成する。



以下の副反応を考慮し、pH 4.00の酢酸緩衝溶液中における $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ の条件安定度定数、 β_3' を求めよ。ただし、この条件下で $\text{H}_2\text{phen}^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{phen})^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{phen})_2^{2+}$ は存在しないものとする。



問題3 塩化鉛 (PbCl_2) の純水への溶解度 (M) を求めよ。

第4問 鉄, ルテニウム, コバルト, ロジウム錯体に関する次の問題1~5に答えよ。
ただし, 鉄およびルテニウムは原子番号 26 および 44 の 8 族元素, コバルト
およびロジウムは原子番号 27 および 45 の 9 族元素である。

問題1 次の化合物について, 18 電子則を満足しているものについては○を, 18 電子
則から逸脱しているものについてはその価電子数を答えよ。

- (a) $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ (b) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
 (c) $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ (d) $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$
 (e) $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (f) $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$

問題2 固体状態では, フェロセン $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ は二つのシ
クロペンタジエニル環がねじれ型の配置を持つが,
ルテノセン $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ は重なり型の配置を持つ
(図1)。この各々の分子の属する点群を記せ。(例:
メタン CH_4 の点群は T_d 。)

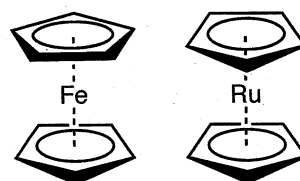


図1 フェロセンとル
テノセンの分子構造

問題3 フェロセンの分子軌道を組み立てるとき, **Fe** の五つの **d** 軌道はシクロペンタ
ジエニル基の分子軌道 (配位子群軌道) との重なりにより分裂する。このこと
に関して, 次の問1と2に答えよ。

問1 定性的な **d** 軌道エネルギー準位図と基底状態の電子配置を示せ。

問2 d_{z^2} 軌道と重なりを持つシクロペンタジエニル基の分子軌道を図示せよ。ただ
し, z 軸は分子の主軸と一致するように定義する。

問題4 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ と $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 間の自己電子交換反応の反応速度は $2.8 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であり, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ と $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 間の自己電子交換反応
速度 $8 \times 10^{-6} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ よりもはるかに速い。この理由を説明せよ。

問題5 Explain two types of bonds between Rh^{I} and C_2H_4 in
 $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ in English.