

平成27年10月入学, 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27年10月入学, 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 多電子原子の一電子軌道エネルギーは有効核電荷 Z' を使って, $E_n = -\frac{Z'^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0 n^2}$ で表される.

ただし, n は主量子数, a_0 は Bohr 半径, ϵ_0 は真空の誘電率, e は電気素量である. $Z' = Z - \sigma$ で

あること (σ はしゃへい定数, Z は真の核電荷), $\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} = 13.6 \text{ eV}$ であることを使って以

下の問1~問6に答えよ. なお, 1s 電子の場合, 他の1s 電子からのしゃへいの寄与は0.30であり, 2s ならびに2p 電子の場合, 他の2s ならびに2p 電子からのしゃへいの寄与は0.35である. さらに, 2s ならびに2p 電子の場合, 1s 電子からのしゃへいの寄与は0.85である.

σ は各電子の寄与を合計することにより得られる. 解答にあたっては, 数値は有効数字2桁とし, イオン化エネルギーは eV 単位で与えよ. また, それぞれの解を得るにあたっては計算の過程をきちんと記載すること.

問1 H のイオン化エネルギーを求めよ.

問2 He の第一イオン化エネルギーを求めよ.

問3 He の第二イオン化エネルギーを求めよ.

問4 Li の第一イオン化エネルギーを求めよ.

問5 Li の第三イオン化エネルギーを求めよ.

問6 オールレッド・ロコウの電気陰性度の式をもとに C の電気陰性度を求めよ. C の共有結合半径は, 77 pm とせよ.

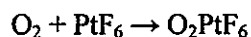
第2問 次の問題1と問題2に答えよ。

問題1

問1 化合物 O_2PtF_6 が合成されたことを確認する方法の一つに振動吸収スペクトルの測定がある。 O_2PtF_6 中の酸素に関する振動吸収スペクトルの吸収バンドの波数のおおよその値を予想せよ。また、予想した根拠も述べよ。なお、以下の波数の値を参考にせよ。

酸素分子 1555 cm^{-1}
超酸化物イオン 1145 cm^{-1}

問2 パートレットは



の反応により、化合物 O_2PtF_6 が合成されることを考慮し、 XePtF_6 の合成が可能であると判断し、1962年にXe化合物の合成に世界で初めて成功した。彼はどのようなデータを参考に、 XePtF_6 化合物の合成が可能であると判断したかという点について考察せよ。

問題2

問1 XH_3 分子について、平面型および三角錐型との間のウォルシュ図を描き、 BH_3 分子の予想される構造を示せ。また、予想した BH_3 分子の定性的な分子軌道図も示せ。

問2 BH_3 は CO と分子複合体を形成する。その分子複合体の構造を示せ。さらに、 BH_3 と CO との間の結合状態について、以下のデータを参考に、考察せよ。

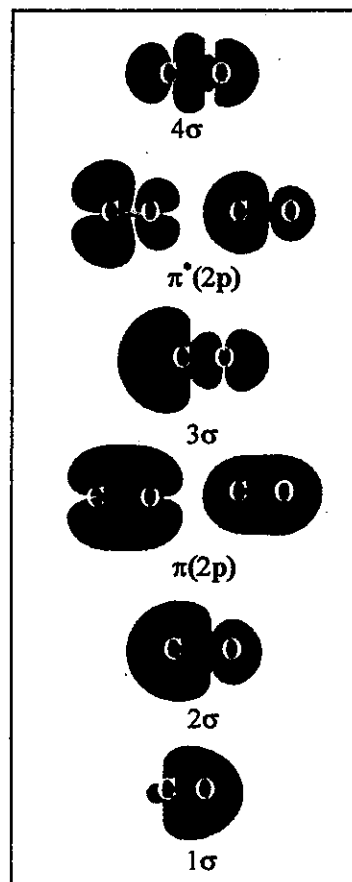
参考データ： H^+-CO 、 $\text{H}_3\text{B}-\text{CO}$ 、 CO 分子の CO 間の赤外伸縮振動バンドの位置（計算値）と量子化学計算によって描かれた CO の分子軌道図（右図）を示す。

H^+-CO : 2248 cm^{-1}

$\text{H}_3\text{B}-\text{CO}$: 2141 cm^{-1}

CO 分子 : 2136 cm^{-1}

(*J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 12159 より)



問3 BX_3 ($\text{X}=\text{ハロゲン}$) は $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ と反応し、複合体を形成する。

それらの複合体の熱力学的安定性は $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBR}_3$ の順である。 BX_3 と $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ とから形成される複合体の構造を示した上で（ハロゲンは X として表して良い）、熱力学的安定性が上記の順となる理由として考えられることを説明せよ。

第3問 次の問題1と問題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、解答は有効数字2桁で答えよ。

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

ギ酸の酸解離定数： $K_a = 1.76 \times 10^{-4} \text{ M}$

硫化水素の酸解離定数： $K_{a1} = 9.1 \times 10^{-8} \text{ M}$, $K_{a2} = 1.2 \times 10^{-15} \text{ M}$

硫化カドミウムの溶解度積： $K_{sp} = 7.1 \times 10^{-23} \text{ M}^2$

問題1 濃度 C_x (ただし $C_x > 10^{-4}$) の塩酸と濃度 C_y のギ酸を含む水溶液がある。問1～問3に答えよ。

問1 この溶液における電荷収支(電荷均衡)式を記せ。

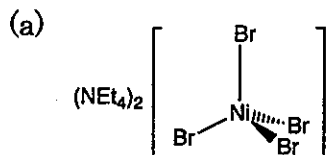
問2 問1の電荷収支式の中で無視できる項を示し、その理由を述べよ。

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。

問題2 $1.00 \times 10^{-2} \text{ M}$ の Cd^{2+} を含む強酸性の溶液($\text{pH} < 1$)に、溶液内の H_2S の全濃度が $1.00 \times 10^{-2} \text{ M}$ になるまで気体の H_2S を吹き込んだ。この溶液に徐々に NaOH を加え、 pH を上昇させるとき、 CdS が沈殿し始める pH を求めよ。ただし、 Cd^{2+} と OH^- との錯形成反応、並びに NaOH の添加による体積変化は無視できるものとする。

第4問 ニッケルおよび銅錯体に関する次の問題1と問題2に答えよ。ただし、ニッケルと銅の原子番号は、それぞれ28と29である。

問題1 次の3種のニッケル(II)錯体 (a), (b), (c) について、問1～6に答えよ。



(b) *cis*-ジシアニドビス(トリメチルホスフィン)ニッケル(II)

(c) Δ -Diamminebis(ethylenediamine)nickel(II) Chloride

問1 (a) に示した化合物の名称を答えよ (解答は日本語でも英語でもよい)。

問2 (b) の名称を持つ化合物の構造を、(a) のように金属錯体の立体構造がわかるように工夫して図示せよ。

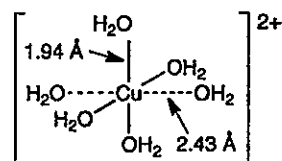
問3 (c) の名称を持つ化合物の構造を、(a) のように金属錯体の立体構造がわかるように工夫して図示せよ。

問4 3種のニッケル(II)錯体 (a), (b), (c) の各々について、3d 軌道のエネルギー準位図と 3d 電子配置を示せ。

問5 3種のニッケル(II)錯体のうち、常磁性であるものをすべて記号で答えよ。

問6 3種のニッケル(II)錯体のうち、光学活性を示すものをすべて記号で答えよ。

問題2 ヘキサアクア銅(II)イオンは、右図のように四つの比較的短い (実線で示した) 配位結合と、二つの長い (点線で示した) 配位結合を有する。これは、銅(II)イオンの電子配置に基づく構造上の特徴である。この特徴に関して、次の問1と問2に答えよ。



問1 仮想的な正八面体型構造を出発点として、上述したはずんだ構造が生じる理由を、銅(II)イオンの d 軌道エネルギー準位図と電子配置を基に簡潔に説明せよ。

問2 銅(II)イオン以外に同様の現象が観測される金属イオンを一つ示し、その電子配置を図示せよ。