

平成28年10月入学, 平成29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10月入学, 平成29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。解答はそれぞれ所定の用紙に書け。

問題1 10個の価電子を有する N_2 の電子配置を $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(2\sigma_g)^2$ と表記する。以下の問1～3に答えよ。

問1 $1\sigma_g, 1\sigma_u, 1\pi_u$ ならびに $2\sigma_g$ の分子軌道を図示して、それぞれの軌道が結合性か反結合性かを理由とともに述べよ。

問2 $Li_2, Be_2, B_2, C_2, O_2$ ならびに F_2 の価電子の電子配置を記載せよ。

問3 $Li_2, Be_2, B_2, C_2, N_2, O_2$ ならびに F_2 の結合次数を求めよ。この中で最も安定に存在できると考えられるのはどの分子か。理由とともに述べよ。

問題2 以下の英文を読み、日本語で答えよ。

Show the number of nearest neighbors and the packing fraction in the simple cubic (sc) lattice, the body-centered cubic (bcc) lattice, and the face-centered cubic (fcc) lattice. The packing fraction is the maximum proportion of the available volume that can be filled with hard spheres. Write up the process of calculation explicitly in evaluating the packing fraction.

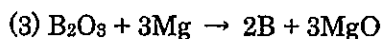
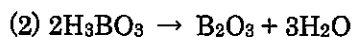
第2問 次の問題1～4に答えよ。

問題1 次の問1～2に答えよ。計算において、 CH_4 , CO_2 , $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, B_5H_{11} , B_2O_3 の生成エンタルピーは、それぞれ -75 kJ mol^{-1} , -394 kJ mol^{-1} , -286 kJ mol^{-1} , $+67 \text{ kJ mol}^{-1}$, $-1273 \text{ kJ mol}^{-1}$ の値を用いよ。

問1 1 mol の CH_4 を完全燃焼させたときに取り出せるエネルギー値 (ΔH_{rxn} : kJ mol^{-1}) を求めよ。

問2 1 mol の B_5H_{11} (m.p. $-126 \text{ }^\circ\text{C}$) を完全燃焼させたときに取り出せるエネルギー値 (ΔH_{rxn} : kJ mol^{-1}) を求めよ。

問題2 ホウ素の単離および BF_3 の合成は以下の反応を利用して行うことができる。



次の問1～2に答えよ。

問1 このようにして合成された BF_3 からジボラン (B_2H_6) を合成する方法を反応式で示せ。

問2 ジボランの構造を示した上で、その結合状態を議論せよ。

問題3 ボラン類の化合物には特異な結合・構造を有する種が存在する。Wade 則を利用し、 $\text{B}_7\text{H}_7^{2-}$, B_6H_{10} , B_5H_{11} について、骨格電子数、三角多面体の頂点の数を求めよ。更に、それらの結果を考慮し、各ボランがクロソ、ニド、アラクノ、ヒホ型のうちのどの型に分類されるか示せ。また、それらの化合物の構造を予測し、図示せよ。

問題4 下記参考中の式を利用して、化合物 B_5H_{11} についてその結合状態を、例 (“semitopological” scheme) にならって表し、それぞれの結合について議論せよ。

参考：ボランを一般式で B_bH_h^q と表記する。

α, β を、それぞれ、二中心結合及び三中心結合の数とする。

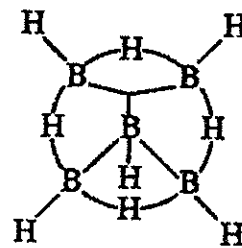
$$\alpha + \beta = \frac{1}{2} (3b + h - q), \quad 2\alpha + 3\beta = 4b + h \text{ より,}$$

$$\alpha = \frac{1}{2} (b + h - 3q) \text{ 及び } \beta = b + q \text{ となる.}$$

また、 $\alpha - b = x + y$ [x : (BH_2) 結合の数, y : ($\text{B}-\text{B}$) 結合の数]

及び $\beta = s + t$ [s : ($\text{B}-\text{H}-\text{B}$) 結合の数, t : ($\text{B}-\text{B}-\text{B}$) 結合の数]

で表すことができる。

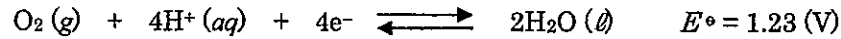


(例) 化合物 B_5H_9 の “semitopological” scheme

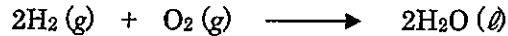
第3問 次の問題1～2に答えよ。計算過程も書くこと。溶存化学種の活量係数はすべて1とする。

問題1 次の酸化還元反応について以下の問1～2に答えよ。ただし、ファラデー定数を F 、気体定数を R 、温度を T とし、自然対数は \ln 、常用対数は \log で記述すること。

問1 以下の半反応式のネルンスト式を記せ。ただし、電位は E 、酸素の分圧は p_{O_2} であるとする。



問2 燃料電池の全反応は以下の式で表されるものとする。



水素の分圧を p_{H_2} として、燃料電池の起電力 ΔE を表す式を示せ。

問題2 カルシウムイオンとEDTAの錯形成反応について以下の問1～3に答えよ。ただし、計算に必要な定数は、以下の値とする。解答は有効数字2桁で答えよ。

酸解離定数 (pK_a 値)

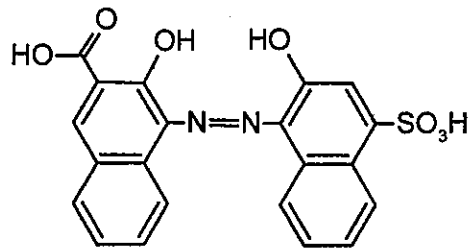
EDTA (H_4Y) : $pK_{a1} = 2.00$, $pK_{a2} = 2.75$, $pK_{a3} = 6.24$, $pK_{a4} = 10.34$

キレート生成の絶対安定度定数 ($\log K$ 値) $Ca^{2+} - Y^{4-}$: $\log K_{CaY} = 10.70$

問1 カルシウムイオンと錯体を形成していないEDTAの全濃度を $[Y]$ とする。 $[Y]$ の物質収支式を記せ。

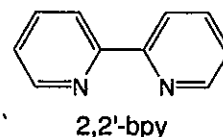
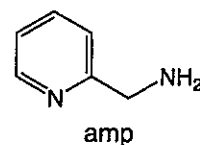
問2 カルシウムイオンとEDTAの条件安定度定数を定義し、pH 10.00におけるその値を求めよ。

問3 カルシウムイオンのキレート滴定では指示薬としてNN指示薬を用いる。この滴定における終点の検出原理を説明せよ。



NN 指示薬の構造

第4問 右図に示した 2-アミノメチルピリジンおよび 2,2'-ビピリジンは、どちらも二座配位子として働くことができ、それぞれ amp および 2,2'-bpy と略記される。これらの配位子を含む鉄(II) 錯体について、問1～6に答えよ。ただし、鉄の原子番号は 26 である。



- 問1 $[\text{Fe}(\text{amp})_3]^{2+}$ に予想される幾何異性体をすべて図示せよ。また、それらのうち鏡像体が存在するものがあれば、そのすべてを大きく○で囲め。(鏡像体を両方とも図示する必要はない。)
- 問2 $[\text{Fe}(\text{amp})_3]\text{Cl}_2$ は 120 K でスピנקロスオーバーを示す。スピנקロスオーバーとはどのような現象か簡単に説明せよ。
- 問3 $[\text{Fe}(\text{amp})_3]\text{Cl}_2$ は、スピנקロスオーバー転移温度よりも低い温度では反磁性を示す。転移温度より高い温度領域で予想される金属錯体の磁気モーメントの値(スピノンリ一値)を μ_B 単位で答えよ。必要があれば、次の値を用いよ。
- $\sqrt{2} = 1.41, \sqrt{3} = 1.73, \sqrt{5} = 2.24, \sqrt{7} = 2.65$
- 問4 上記した amp 錯体に対して、 $[\text{Fe}(2,2'\text{-bpy})_3]\text{Cl}_2$ は室温でも反磁性である。この事実を基に、ピリジンとメチルアミンではどちらが分光化学系列の上位であるかを、その理由とともに示せ。
- 問5 $[\text{Fe}(2,2'\text{-bpy})_3]\text{Cl}_2$ は赤色であるが、その呈色の原因となる強度の強い吸収帯は、d-d 遷移ではなく MLCT 遷移に由来する。d-d 遷移と MLCT 遷移の違いを簡単に説明せよ。
- 問6 $[\text{Fe}(2,2'\text{-bpy})_3]\text{Cl}_2$ は、塩素で酸化すると容易に濃青色の $[\text{Fe}(2,2'\text{-bpy})_3]\text{Cl}_3$ に変換される。この $[\text{Fe}(2,2'\text{-bpy})_3]^{2+}$ と $[\text{Fe}(2,2'\text{-bpy})_3]^{3+}$ の自己電子交換反応の反応速度は $3 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ であり、 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ と $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ の自己電子交換反応の反応速度 $1.1 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ に比べて極めて速い。この両者の自己電子交換反応の速度に大きな違いが生じる理由を説明せよ。