

2020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5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。

2020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 以下の問1～5に答えよ。

問1 Caの最安定な電子配置を記せ。

問2 スレーター則によりCaの4s軌道の電子の有効核電荷を求めよ。

問3 Caの最外殻電子が3d軌道とならない理由を有効核電荷の点から説明せよ。

問4 Scの最安定な電子配置を記せ。

問5 スレーター則によりScの3d軌道の電子の有効核電荷を求めよ。

第2問 次の問題1～2に答えよ。解答用紙に注意せよ。

問題1 以下の問1～2に答えよ。

問1 The electronic configuration in the ground state of N_2 molecule is expressed as $KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\pi_u 2p_x)^2(\pi_u 2p_y)^2(\sigma_g 2p_z)^2$, where KK means the electronic configuration of He_2 . Show the electronic configurations in the ground states of O_2 molecule and O_2^- ion according to the electronic configuration of N_2 molecule.

問2 Calculate the bond orders of O_2 and O_2^- . Here, the process of calculation must be written in English.

問題2 貴ガス (noble gas) とよばれる18族元素に関する以下の問1～2に答えよ。

問1 すべての18族元素は反応性に乏しい。特に注目すべき性質は、高いイオン化エネルギーと負の電子親和力である。その理由を、基底状態の価電子配置をもとに説明せよ。

問2 貴ガスの1つであるキセノンはフッ素と反応して、 XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 を生成する。valence shell electron pair repulsion (VSEPR) 理論をもとに、これらの分子構造を推定せよ。

第3問 20.0 mLの 1.00×10^{-1} M アンモニア水溶液を 1.00×10^{-1} Mの塩酸水溶液を用いて酸塩基滴定する。以下の問1～3に答えよ。ただし、アンモニウムイオンの酸解離定数 K_a は 5.71×10^{-10} M、水のイオン積 K_w は 1.00×10^{-14} M²であるとする。溶存化学種の活量係数はすべて1とし、解答の有効数字は3桁とする。解答には計算の過程を記せ。

問1 滴定前のアンモニア水溶液のpHを求めよ。

問2 以下の(a)～(c)の体積の塩酸水溶液を滴下したときのpHを求めよ。

(a) 15.0 mL, (b) 20.0 mL, (c) 25.0 mL

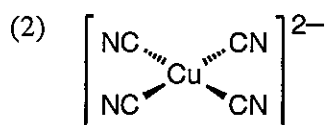
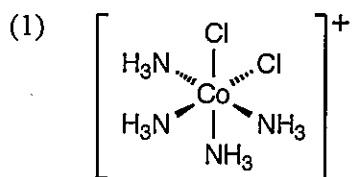
問3 メチルレッドの酸解離平衡を以下の式で表す。



ここで、メチルレッドの酸解離定数 $K_{a,\text{HA}}$ は 7.94×10^{-6} Mである。メチルレッドを酸塩基指示薬として用いたところ、pH 5.000のときに変色が確認された。このpHにおける A^- とHAの濃度比 ($[\text{A}^-]/[\text{HA}]$) を求めよ。

第4問 次の問1～4に答えよ。

問1 次の(1)および(2)に示す錯イオンの名称を答えよ。解答は日本語でも英語でも良い。



問2 6配位八面体型鉄(II)錯体が生ずる「スピントスオーバー」とはどのような現象か。配位子場によるd軌道エネルギー準位の分裂と電子配置をもとに説明せよ。

問3 塩化コバルト(II)水溶液は淡桃色であるのに対し、塩化マンガン(II)水溶液はほとんど無色である。一方、過マンガン酸カリウム水溶液は非常に濃い紫色である。塩化マンガン(II)が可視領域にほとんど吸収を示さない理由、及び過マンガン酸カリウムが非常に強い吸収を示す理由を説明せよ。

問4 次の(1)および(2)の条件に当てはまる化合物を、その立体構造がわかるように図示せよ。

(1) 18電子則を満たすマンガンのホモレプティックなカルボニル化合物

(2) Wilkinson 錯体 $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ への水素分子の酸化的付加により生成する化合物