

平成31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31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1～問4に日本語もしくは英語で答えよ。なお、計算が必要な場合は計算の過程を記せ。

- 問1 If *orbital angular momentum quantum number*, l , has values, 0, 1, 2 and 3, deduce the corresponding value of *principal quantum number*, n , and explain the reason why the n value is deduced.
- 問2 In the ground state of Li, a $1s$ atomic orbital is fully occupied by two electrons, and the third electron does not occupy a $2p$ orbital but a $2s$ orbital. Explain the reason why the third electron occupies the $2s$ orbital.
- 問3 Use Slater's rules to estimate values of effective nuclear charge, Z_{eff} , for a $2s$ electron of Be and for a $2p$ electron of F.
- 問4 Use valence shell electron pair repulsion (VSEPR) model to predict the molecular structure of PCl_4^+ , and explain the reason why the structure is predicted.

第2問 窒素およびその化合物に関する以下の問1～3に答えよ。

- 問1 窒素分子 (N_2) が $\text{N}\cdots\text{N}$ 間に三重結合性を有することを、その分子軌道と電子配置をもとに説明せよ。
- 問2 窒素には様々な酸化物が存在する。窒素の酸化数がI～Vである窒素酸化物の例を各々一つずつ挙げ、それらの気相状態における分子構造を、立体的な特徴がわかるように示せ。
- 問3 アジ化ナトリウムは、高温でナトリウムアミドを一酸化二窒素で酸化すると合成できる。この反応を反応式で示せ。また、アジ化物イオンと等電子構造である分子の例を二つ示せ。

第3問 以下の問1～4に答えよ。マロン酸 ($\text{CH}_2(\text{COOH})_2$) の酸解離定数は $K_{a1} = 1.40 \times 10^{-1}$ (M), $K_{a2} = 2.20 \times 10^{-6}$ (M), 水のイオン積は 1.00×10^{-14} (M^2) であるとする。また, 活量係数はすべて1であるとする。解答には計算の過程を記せ。なお, マロン酸は, H_2A と表記してよい。

問1 1.00×10^{-1} Mのマロン酸水溶液の水素イオン濃度を求めよ。

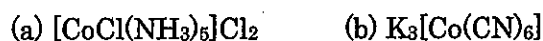
問2 マロン酸を用いて緩衝溶液を調製するとき, 緩衝能をもつpH範囲はいくらか。

問3 100 mLの 1.00×10^{-1} Mのマロン酸水溶液と 1.00×10^{-1} Mの水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH 5.5 の緩衝溶液を調製するとき, 必要な水酸化ナトリウム水溶液の体積を求めよ。

問4 100 mLの 1.50×10^{-1} Mのマロン酸水溶液と 200 mLの 1.50×10^{-1} Mの水酸化ナトリウム水溶液を混合した。この水溶液の pH を求めよ。

第4問 コバルト(9族元素:原子番号27)およびニッケル(10族元素:原子番号28)を含む金属錯体の構造および性質に関する次の問1~4に答えよ。

問1 次の二つの化合物(a), (b)の名称を記せ。ただし、日本語名でも英語名でもどちらでも良い。



問2 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NCS})]^{2+}$ の構造式で表される錯イオンについて、考えられる2種類の連結(結合)異性体を、その構造の違いがわかるように図示せよ。また、どちらの異性体が熱力学的に安定であると予想されるかを、その理由とともに示せ。

問3 ニッケル(II)の4配位錯体には、常磁性の $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ と反磁性の $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ が存在する。これら二つの錯体の性質の違いを、その錯イオンの構造および配位子場理論に基づくd軌道の分裂パターンとd電子配置を用いて説明せよ。

問4 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ と $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ (en: エチレンジアミン)はどちらも6配位八面体型ニッケル(II)錯体であるが、その全安定度定数は、 $\log\beta_6([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = 8.0$, $\log\beta_3([\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}) = 18.1$ と相当に異なる。この理由を説明せよ。