

2019年10月入学, 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。

2019年10月入学, 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 水素型原子の電子の場合に許される一電子軌道エネルギー  $E_n$  は、以下の式で与えられる。

$$E_n = -\frac{13.6Z_{\text{eff}}^2}{n^2}$$

$E_n$  の単位はeVであり、 $n$  は主量子数、 $Z_{\text{eff}}$  は有効核電荷である。これをもとに、以下の問1～3に答えよ。途中の計算の過程も詳細に記せ。なお、解答は有効数字3桁で示すこと。また、 $Z_{\text{eff}}$ を求める際にはスレーター則を用いよ。

問1  $\text{Be}^{3+}$ のイオン化エネルギーを求めよ。

問2 Beの第一イオン化エネルギーを求めよ。

問3 Li, NaならびにKの第一イオン化エネルギーを求めよ。

第2問 以下の問題1～2に答えよ（解答用紙が複数枚あることに注意せよ）。

問題1 Use the valence shell electron pair repulsion (VSEPR) model to predict the molecular structures of  $\text{SF}_4$  and  $\text{XeF}_4$ , and explain the reason why each structure is predicted. Answer can be written in either Japanese or English.

問題2 窒素は +1 から +5 までのすべての酸化状態のオキソ化合物（酸化物）を生成する。窒素の様々なオキソ化合物に関する以下の問1～3に答えよ。

問1 酸化二窒素  $\text{N}_2\text{O}$  は、慣用名で笑気 (laughing gas) とも呼ばれ、かつては刺激性の弱い麻酔剤として用いられてきた（現在では、副作用のため使用されていない）。この分子の分子構造を図示せよ。また、この分子と等電子構造をもつ中性分子を一つ例示せよ。

問2 一酸化窒素  $\text{NO}$  の分子軌道エネルギー準位図とその電子配置を示し、 $\text{N}\cdots\text{O}$ 間の結合次数を求めよ。

問3 褐色の二酸化窒素  $\text{NO}_2$  は容易に二量化し、無色の四酸化二窒素  $\text{N}_2\text{O}_4$  との平衡混合物として存在するのに対し、一酸化窒素  $\text{NO}$  は気体状態では安定な二量体を形成しない。この理由を説明せよ。

第3問 以下の問題1～2に答えよ。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も記せ。

問題1  $1.00 \times 10^{-1}$  Mの酢酸水溶液と $1.00 \times 10^{-1}$  Mの酢酸ナトリウム水溶液を混合して緩衝溶液を調製するものとする。ただし、水のイオン積  $K_w$  は  $1.00 \times 10^{-14}$  M<sup>2</sup>、酢酸の酸解離定数  $K_a$  は  $1.75 \times 10^{-5}$  M であるとする。以下の問1～2に答えよ。

問1 pH 4.00の緩衝溶液 1.00 L を調製するのに必要な酢酸水溶液と酢酸ナトリウム水溶液の体積 (mL) を答えよ。

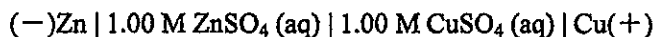
問2 問1で調製した酢酸緩衝溶液 100 mL に 1 mmol の固体の水酸化ナトリウムを加えると緩衝溶液のpHはいくらになるか。ただし、体積変化は無視できるものとする。

問題2 酸化還元反応におけるネルンスト式を以下のように定義する。

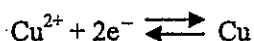
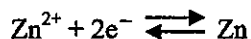
$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$

$E$  は電位、 $E^\circ$  は標準酸化還元電位、 $n$  は反応に関与する電子数、 $a_{\text{Red}}$ 、 $a_{\text{Ox}}$  はそれぞれ還元体と酸化体の活量である。以下の問1～2に答えよ。

問1 ダニエル電池は以下の電池式で表すことができる。



以下の半反応式の標準酸化還元電位をそれぞれ  $E^\circ_{\text{Zn}} = -0.763$  V、 $E^\circ_{\text{Cu}} = 0.337$  Vとする。



ダニエル電池の起電力  $\Delta E$  (V) を求めよ。

問2 問1の  $\text{ZnSO}_4$  の濃度を1.00 Mから0.100 Mに変えたとき、起電力はいくらになるか。

第4問 次の問題1～2に答えよ。

問題1 ニッケルは原子番号28であり、様々な酸化状態や配位構造をもつ錯体を形成する。ニッケル錯体について、次の問1～3に答えよ。以下では、pyをピリジンの略号として用いる。

問1  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{F}_2$  および  $\text{KCl}$  から合成される赤色の  $\text{K}_2[\text{NiF}_6]$ 、金属ニッケルと  $\text{CO}$  を室温で反応させると得られる無色（または黄色）揮発性液体の  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 、および黄色結晶性固体の  $[\text{Ni}(\text{py})_4](\text{ClO}_4)_2$  は、いずれも反磁性のニッケル錯体である。これらの錯イオンまたは錯体分子 ( $[\text{NiF}_6]^{2-}$ ,  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ,  $[\text{Ni}(\text{py})_4]^{2+}$ ) における中心金属の d 軌道エネルギー準位図と電子配置を図示し、これらの化合物が反磁性である理由を記せ。

問2  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}_2^{17}\text{O} \rightarrow [\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{H}_2^{17}\text{O})]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$  の配位子置換反応について、その活性化パラメーターを測定したところ、 $\Delta^\ddagger H^\circ = 58.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta^\ddagger V^\circ = +7.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  の値が得られた。この結果をもとに、配位子置換反応の反応機構を推定せよ。

問3  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  が可視紫外光領域で示す吸収スペクトル（電子スペクトル）を理解するためには、 $\text{Ni}^{\text{II}}$  イオンの自由イオン状態でのスペクトル項と、配位子場が加わった場合の項の分裂の様子を理解する必要がある。 $\text{Ni}^{\text{II}}$  自由イオンの基底状態のスペクトル項と、同じスピン多重度をもつ励起状態のスペクトル項を、それぞれ記号で示せ。

問題2 Answer the following questions Q1–Q3.

Q1 Draw the geometric isomers for tetraamminedichloridocobalt(III) ion.

Q2 Construct energy-level diagrams for high-spin and low-spin situations for the  $d^5$  electron configuration in an octahedral field.

Q3 Explain how a quadruple bond can be explained in terms of combination of atomic orbitals.