

平成29年10月入学, 平成30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29年10月入学, 平成30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。なお計算が必要な場合、計算の過程も記せ。

問題1 電気陰性度ならびにそれに関連した事項について、以下の問1～3に答えよ。

問1 Paulingの定義に基づき、Fの電気陰性度 χ_F を4.00、Hの電気陰性度 χ_H を2.34とする。
F₂とH₂の結合エネルギーがそれぞれ $E(\text{F}_2) = 157 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $E(\text{H}_2) = 436 \text{ kJ mol}^{-1}$ であるならば、HFの結合エネルギー $E(\text{HF})$ はいくらになるか。有効数字3桁で答えよ。

問2 問1で与えられたPaulingの電気陰性度を用い、HannayとSmythの定義に基づいて、HFのイオン性を有効数字2桁で答えよ。

問3 Allred-Rochowの定義に基づいて、Fの電気陰性度 χ_F を4.10としたとき、Fの共有結合半径を有効数字2桁で答えよ。ただし、有効核電荷 Z_{eff} については、Slater則に基づいて遮蔽定数 σ を考慮した値を用いよ。なお、2s、2p電子からの遮蔽は1個当たり0.35とし、1s電子からの遮蔽は0.85とする。

問題2 互いの距離が R で、交互に1価の正電荷と1価の負電荷をもったイオンが一次元に並んでいるとき、マーデリング定数 α は $2 \ln 2$ となる。何故そうなるか説明せよ。

第2問 以下の問1～4に答えよ。

問1 CO_2 , O_3 , SbF_5 , $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 分子の構造を、VSEPR則を適用して推定せよ。その際、推定した根拠も示せ。

問2 CO_2 , O_3 分子について(1)～(2)に答えよ。

(1) CO_2 分子の基準振動モードの数を示すと共に、それぞれの振動モードを図示せよ。

(2) O_3 分子の基準振動モードの数を示すと共に、それぞれの振動モードを図示せよ。

問3 $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ と $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ について、相対的なルイス塩基性度の大きさを推定せよ。その際、推定した理由も述べよ。

問4 SbF_5 について以下の(1)～(3)に答えよ。

(1) SbF_5 の酸塩基特性を述べよ。

(2) SbF_5 と HF (無水)との反応を反応式で示せ。

(3) このような反応によって形成された種はどのように呼ばれ、どのような特性を有するか記せ。

第3問 以下の問題1～3に答えよ。

問題1 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ の酢酸水溶液50.0 mLを $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ の水酸化ナトリウム水溶液で滴定した。水酸化ナトリウム水溶液を、(1) 30.0 mL, (2) 50.0 mL, (3) 60.0 mL滴下したときの溶液のpHを求めよ。ただし酢酸の酸解離定数は $pK_a = 4.750$, 水のイオン積は $pK_w = 14.000$ とする。また、溶存化学種の活量係数はすべて1とする。近似式を用いる場合には、その根拠を示し、解答に至る計算過程を書くこと。解答の有効数字は3桁とする。

問題2 以下の英文を読み、問1～2に答えよ。

Absorption spectrometry involves measuring the fraction of light of a given wavelength that passes through a sample. The absorbance of a sample is proportional to the total amount of material that absorbs the incident light. Experimentally, it can be shown that

$$A = \epsilon b C \quad (1)$$

where A is the (①), ϵ is the (②), b is the length of the pass through which the light travels in the sample, and C is the (③) of the material that absorbs the light. Equation (1) describes the Lambert-Beer law.

問1 ①～③に適切な語句を英語で記せ。

問2 下線部を和訳せよ。

問題3 以下の文を英訳せよ。

- (1) 分子の性質を理解するために、我々は電子が分子軌道においてどのように分布しているかを知らなければならない。
- (2) 溶解度はある特定の温度において与えられた量の溶媒に溶解する溶質の最大量として定義される。

第4問 クロムは原子番号24であり、様々な酸化状態の錯体を形成することができる。クロム錯体について、次の問1～5に答えよ。

問1 図1に示した錯イオン (a), (b), (c) について、各々の名称を答えよ。幾何構造や絶対配置が示されているものについては、それらを表す接頭語および記号も記すこと。

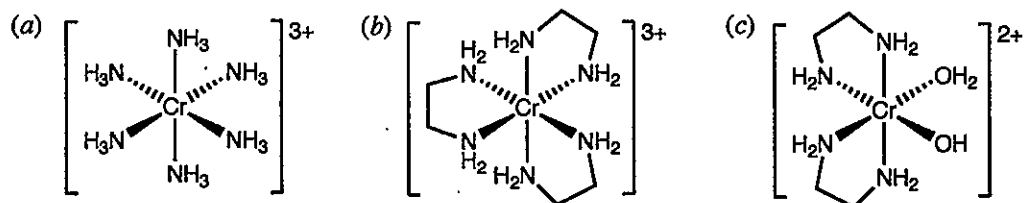


図1 クロム錯体の構造

問2 錯イオン (a) を含む水溶液は、345 nm と 465 nm に極大を持つ二つの吸収帯を示し、それぞれのモル吸光係数 ϵ は $35 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と $39 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であった。これらの吸収帯はどのような電子遷移に基づくものか説明せよ。

問3 光学分割された錯イオン (b) は水溶液中で安定であり、円二色性分散 (CD) スペクトルを測定することができる。しかし、この水溶液に痕跡量の粒状亜鉛を加えると CD 強度は徐々に減少する。この理由を説明せよ。

問4 CrCl_2 水溶液に含まれる錯イオン $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ はヤーン・テラー効果のために正八面体型から大きくひずんだ構造をしている。この錯イオン中の d 電子配置をもとに、この構造ひずみが生じる原因を説明せよ。

問5 CrCl_2 水溶液に飽和酢酸ナトリウム水溶液を加えると沈殿する赤色の化合物は $[\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ の構造式で示される二核構造を持ち、反磁性を示す。この二核錯体中のクロム-クロム間結合が四重結合性を有する理由を、分子軌道図と電子配置をもとに説明せよ。