

受験番号					
------	--	--	--	--	--

氏名	
----	--

物質科学専攻 専門科目 解答用紙

化学 第1問

採点欄	
-----	--

(1枚目)

問1

(1) ライマン系列 ($n_1 = 1$) の中で最も波数が小さいのは $n_2 = 2$ のときで、その波数は

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = \frac{3}{4} R_H$$

よって、対応する波長は

$$\lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}} = \frac{4}{3R_H} = \frac{4}{3 \times 1.1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}} = 1.21 \times 10^{-5} \text{ cm} = 1.21 \times 10^2 \text{ nm}$$

(答え) $1.2 \times 10^2 \text{ nm}$

(2) 紫外光

(3) バルマー系列 ($n_1 = 2$) の系列限界は $n_2 = \infty$ に対応する。このときの波数は

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{\infty^2} \right) = \frac{1}{4} R_H$$

この光の光子エネルギーは

$$E = h\nu = hc\tilde{\nu} = \frac{1}{4} hcR_H$$

これを電子ボルト単位に変換して計算すると、

$$E = \frac{6.6 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \times 3.0 \times 10^{10} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1} \times 1.1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}}{4 \times 1.6 \times 10^{-19} \text{ J/eV}} = 3.40 \text{ eV}$$

この光子エネルギーはクロムの仕事関数 (4.4 eV) よりも小さいため、光電子の放出は起こらない。

問2

(1) 1s 状態	(1, 0, 0)
3d 状態	(3, 2, -2), (3, 2, -1), (3, 2, 0), (3, 2, 1), (3, 2, 2)

受験番号					
------	--	--	--	--	--

氏名	
----	--

物質科学専攻 専門科目 解答用紙

化学 第1問

採点欄	
-----	--

(2枚目)

問2

(2) 位置 (r, θ, ϕ) にある微小体積 $d\mathbf{v}$ の中に 2s 電子を見出す確率は $|\psi_{2s}(r, \theta, \phi)|^2 d\mathbf{v}$ であるから、これをすべての θ, ϕ について積分して、

$$P(r)dr = \iint |\psi_{2s}(r, \theta, \phi)|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$$

$$= \frac{1}{32\pi a_0^3} r^2 \left(2 - \frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{r}{a_0}} dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi$$

$$= \frac{1}{32\pi a_0^3} r^2 \left(2 - \frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{r}{a_0}} dr \times 2 \times 2\pi$$

よって、 $P(r) = \frac{1}{8a_0^3} r^2 \left(2 - \frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{r}{a_0}}$

(3) $\frac{dP(r)}{dr} = \frac{1}{8a_0^3} \left\{ 2r \left(2 - \frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{r}{a_0}} + r^2 \cdot 2 \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \left(-\frac{1}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{a_0}} + r^2 \left(2 - \frac{r}{a_0}\right)^2 \left(-\frac{1}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{a_0}} \right\}$

$$= \frac{1}{8a_0^3} r \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) (r^2 - 6a_0 r + 4a_0^2) e^{-\frac{r}{a_0}}$$

よって、 $\frac{dP(r)}{dr} = 0$ となって $P(r)$ が極値をとるのは $r = 0, 2a_0, (3 \pm \sqrt{5})a_0$

これらのうち、 $P(r)$ が極大値をとるのは $r = (3 \pm \sqrt{5})a_0$ の二点である。

受験番号					
------	--	--	--	--	--

氏名	
----	--

物質科学専攻 専門科目 解答用紙

化学 第1問

採点欄	
-----	--

(3枚目)

問2

(4) ゼーマン効果

(5) 2p 状態は $l = 1$ であり、とり得る磁気量子数は $m = -1, 0, 1$ の3通りある。ゼーマン効果により、電子のエネルギーは磁気量子数に依存したシフトを受けるため、2p 状態のエネルギー準位は3つに分裂する。

問3

(1) スピン軌道相互作用

(2)

(ア)	磁気	(イ)	軌道	(ウ)	磁場
-----	----	-----	----	-----	----

(3)

(エ)	$(2s)^1$	(オ)	$(2p)^1$
-----	----------	-----	----------

(4)(5)

(カ)	1	(キ)	0	(ク)	1
(ケ)	0	(コ)	1/2	(サ)	1/2
(シ)	1/2	(ス)	1/2	(セ)	$^2P_{3/2}$

(6)
 $^2P_{3/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$
 $^2P_{1/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$

(7)
 0.355 cm^{-1}

受験番号					
------	--	--	--	--	--

氏名	
----	--

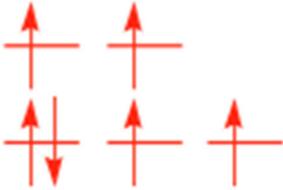
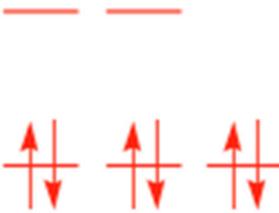
物質科学専攻 専門科目 解答用紙

化学 第2問

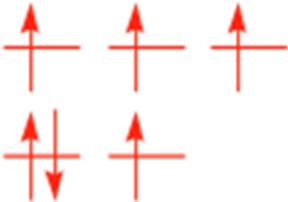
採点欄	
-----	--

(1枚目)

問1

(1)	錯イオン1	錯イオン2
	 <p style="text-align: center;">d⁶, 高スピン配置</p>	 <p style="text-align: center;">d⁶, 低スピン配置</p>

(2)	(解答例)
	<p>CN⁻は分光化学系列において強配位子場を与える配位子である。そのため八面体結晶場（配位子場）の分裂パラメータは大きくなり、低スピン配置となる。よって、錯イオン2は(1)の解答に示すように不対電子がなく、反磁性となる。</p>

(3)	(解答例)
	<p>錯イオン3の中心金属はFe(II)、d⁶電子配置である。四面体型の構造であることから、結晶場分裂と基底状態のd電子配置は以下のようになる。</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>よって不対電子の数は4である。</p>

受験番号					
------	--	--	--	--	--

氏名	
----	--

物質科学専攻 専門科目 解答用紙

化学 第2問

採点欄	
-----	--

(2枚目)

(4)	<p>テトラシアニドニッケル(II)酸カリウム または テトラシアノニッケル(II)酸カリウム</p>
-----	--

(5)	<p>(解答例)</p> <p>両者とも4配位のNi(II) (d^8電子配置)を含む。錯イオン4は平面型、錯イオン5は四面体型であることから、結晶場分裂と基底状態におけるd電子配置はそれぞれ下図のようになる。なお、四面体型錯体は、結晶場分裂パラメータは小さく、高スピン配置である。</p> <div style="text-align: center;"> </div> <p style="text-align: center;">錯イオン4 錯イオン5</p> <p>これより錯イオン4は反磁性、錯イオン5は常磁性である。</p>
-----	--

受験番号					
------	--	--	--	--	--

氏名	
----	--

物質科学専攻 専門科目 解答用紙

化学 第2問

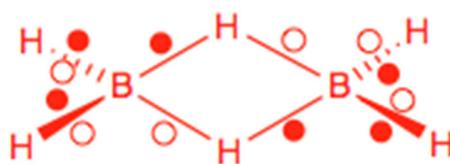
採点欄	
-----	--

(3枚目)

問2

(解答例)

ジボランの分子構造とその電子配置を右図に示す。ここでホウ素原子の外殻電子を●、水素原子の1s電子を○とし区別して示す。



ホウ素原子は四面体配置であることから sp^3

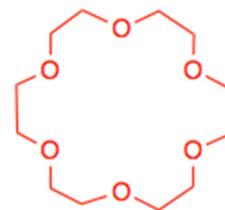
混成軌道を有しており、その電子配置は $[\text{He}](sp^3)^3$ である。

ジボランの左右両端の計4つのB-H結合は単結合である。分子中央の2つのB-H-B部分には、各B-H-Bあたり、ホウ素原子から1電子、架橋水素原子から1電子がそれぞれ提供される。これは2つのB-H単結合を形成するには不足しているが、実際にはジボランは不活性ガス雰囲気中で安定である。このように、共有結合の観点からは電子不足であるものの、3原子につき2電子が寄与し形成される結合のことを一般に3中心2電子結合とよばれる。

問3

(解答例)

18-クラウン-6の分子構造は右図に示す。この化合物に代表される大環状ポリエーテル(クラウンエーテル)はその分子内部の空隙サイズに適合した陽イオンを強く取り込む性質がある。アルカリ金属イオンのイオン半径は $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ <$



$\text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ の順に大きくなるが、18-クラウン-6の内径は K^+ のイオンサイズに最も適合する。そのため錯形成定数(安定度定数)は、 K^+ イオンにおいて最大となり、他のイオンとの錯形成定数との差は著しく大きい。よって18-クラウン-6は K^+ イオン選択的なイオン取り込み能を示す。

受験番号					
------	--	--	--	--	--

氏名	
----	--

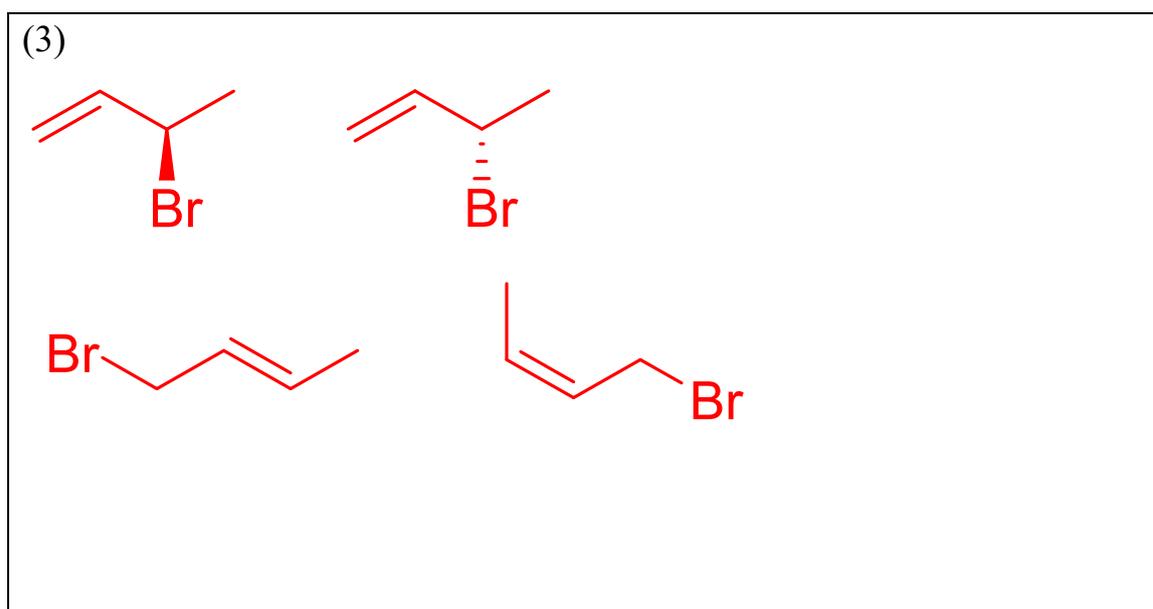
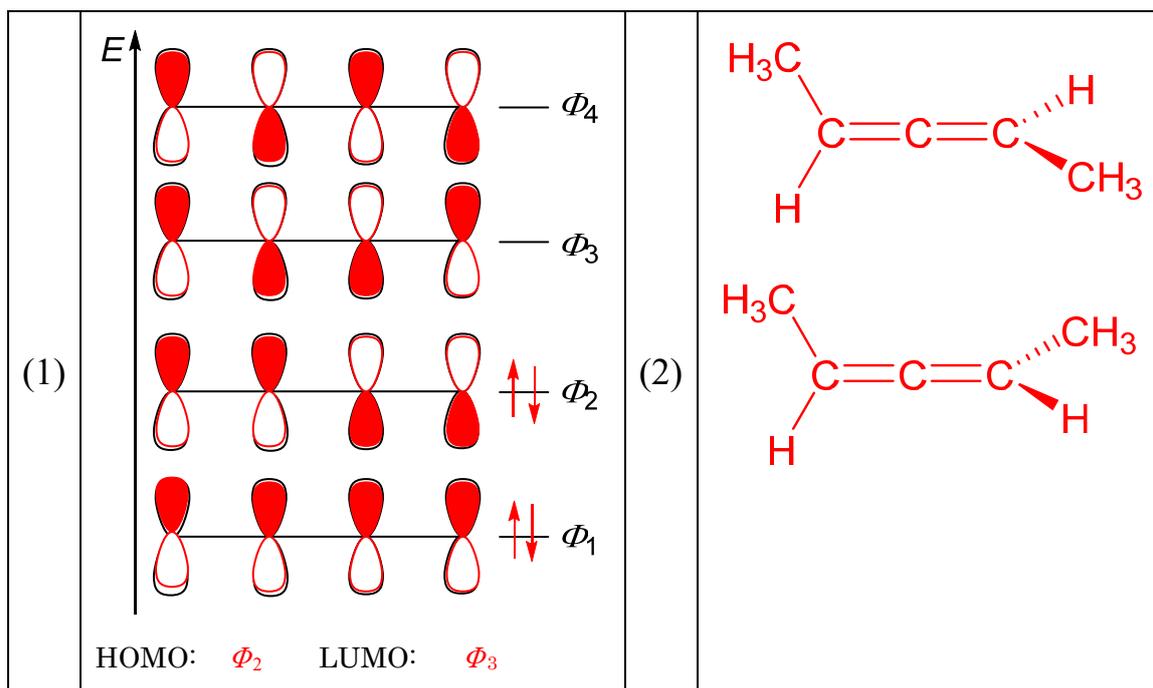
物質科学専攻 専門科目 解答用紙

化学 第3問

採点欄	
-----	--

(1枚目)

問1



受験番号					
------	--	--	--	--	--

氏名	
----	--

物質科学専攻 専門科目 解答用紙

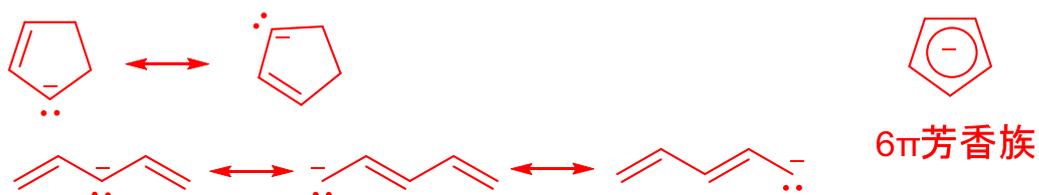
化学 第3問

採点欄	
-----	--

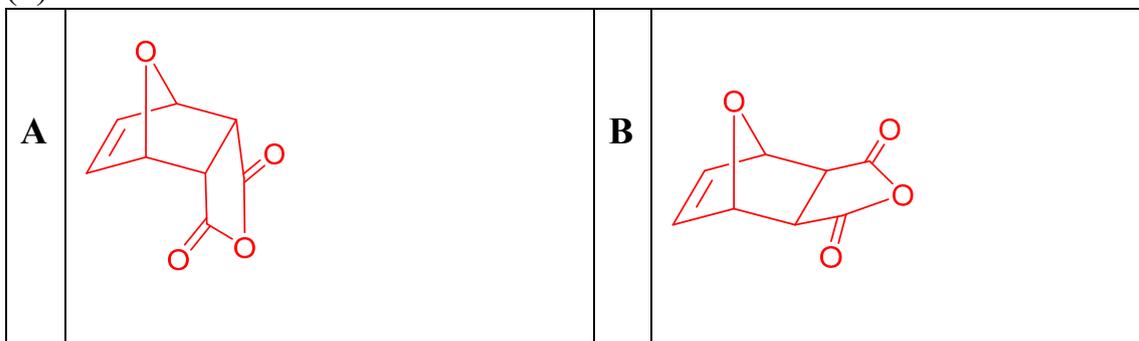
(2枚目)

(4)

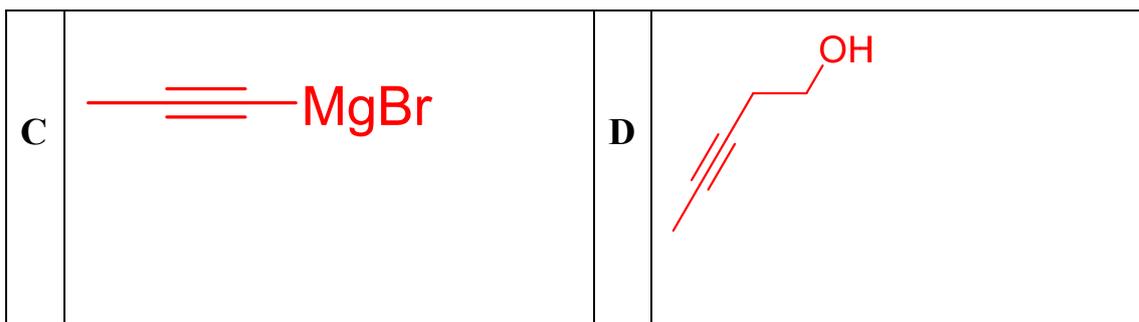
シクロペンタンの共役塩基はローンペアが sp^3 混成軌道に局在するため極めて不安定である。シクロペンテンと 1,4-ペンタジエンの共役塩基では下図に示すように負電荷が共鳴安定化されており、特に共鳴構造が3つ存在する 1,4-ペンタジエンで安定化の効果が大きい。さらにシクロペンタジエンの共役塩基であるシクロペンタジエニルアニオンでは負電荷の共鳴安定化に加え、 6π 芳香族性に起因した芳香族安定化のため極めて安定である。そのため、シクロペンタジエンは他の3つの化合物に比して酸性度が高い。



(5)



問2



受験番号					
------	--	--	--	--	--

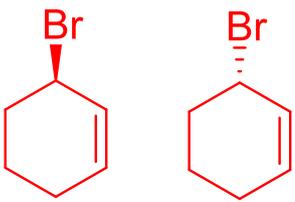
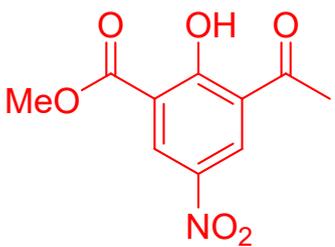
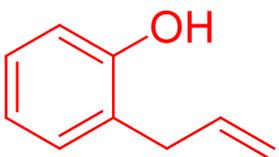
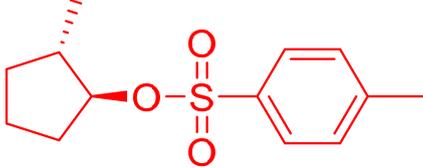
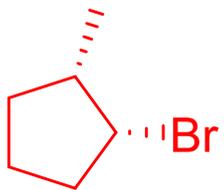
氏名	
----	--

物質科学専攻 専門科目 解答用紙

化学 第3問

採点欄	
-----	--

(3枚目)

<p>E</p>		<p>F</p>	
<p>G</p>		<p>H</p>	
<p>I</p>		<p>J</p>	
<p>K</p>	