

平成 18 年度 広島大学大学院理学研究科入学試験問題

化 学 専 攻	専 門 科 目
---------	---------

平成 17 年 8 月 24 日 13 : 30 ~ 16 : 30

注 意 事 項

1 . 以下の用紙が配布されている。

問題用紙 (表紙を含む。) 7 枚

解答用紙 6 枚

下書用紙 1 枚

2 . 問題は全部で 6 問ある。この中から**必須問題 3 問と , 選択問題 2 問**を選んで , 計 5 問に**解答せよ**。

3 . 解答は問題ごとに指定された用紙を用い , それぞれの解答用紙に受験番号を記入せよ。解答は用紙の枠内に記入せよ。

4 . 解答用紙及び下書用紙の全てに**受験番号**を記入せよ。

5 . 試験終了時には , 全ての解答用紙及び下書用紙を提出すること。

平成 18 年度 広島大学大学院理学研究科入学試験問題

化 学 専 攻	専 門 科 目
---------	---------

次の必須問題〔 〕～〔 〕の3問と、選択問題〔 1 〕～〔 3 〕のうちから2問選んで計5問に解答せよ。必須問題および選択問題の1問あたりの配点は同じである。解答には問題ごとに指定された用紙を使用せよ。解答は用紙の枠内に記入せよ。

必須問題

〔 〕次の表には、常温での Cu と Zn の凝集エンタルピー $-\Delta H_{co}$ (気体状の原子 $M(g)$ が凝集して固体 $M(s)$ になるときのエンタルピー変化), 第 1 および第 2 イオン化エンタルピー $\Delta H_{ion(1)}$ および $\Delta H_{ion(2)}$, Cu^{2+} イオンと Zn^{2+} イオンの水和エンタルピー $-\Delta H_{hy}$ がそれぞれ $kJ\ mol^{-1}$ の単位で与えられている。これらのデータにもとづいて以下の問い()～()に答えよ。

	ΔH_{co}	$\Delta H_{ion(1)}$	$\Delta H_{ion(2)}$	ΔH_{hy}
Cu	-338	745	1958	-2172
Zn	-131	906	1733	-2118

- () ΔH_{co} の値から判断して Cu と Zn ではどちらの金属間結合が強い。また、その理由を Cu と Zn の電子配置の相違によって説明せよ。
- () Cu, Zn とともに $\Delta H_{ion(1)} < \Delta H_{ion(2)}$ であるのはなぜか。
- () $\Delta H_{ion(1)}$ では $Zn > Cu$ であり, $\Delta H_{ion(2)}$ では $Zn < Cu$ である。この原因を両者の電子配置にもとづいて説明せよ。
- () Cu^{2+} イオンと Zn^{2+} イオンの水和エンタルピー $-\Delta H_{hy}$ は前者の方がわずかに負に大きい。その主な原因について説明せよ。
- () 表のデータを用いて $M^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightleftharpoons M(s)$ の還元反応の ΔH を求め、この反応は Cu^{2+} と Zn^{2+} とではどちらが熱力学的に起こりやすいかを述べよ。また、その主な原因は、凝集過程、イオン化過程、水和過程のうちどの過程にあるといえるか、根拠を示して答えよ。なお、両者の反応は類似しているので反応にともなうエントロピー変化は同じであるとせよ。

平成 18 年度 広島大学大学院理学研究科入学試験問題

化 学 専 攻	専 門 科 目
---------	---------

() 分光学に関する次の問い() ~ () に答えよ。答えの数値は有効数字 2 桁で求めよ。

計算に必要なならば次の値を用いよ。

真空中の光速 $c = 3.0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$, Planck 定数 $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J s}$,

Avogadro 定数 $N_A = 6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, 電気素量 $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$,

Boltzmann 定数 $k = 1.4 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$, 電子の質量 $m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$

() 次の(1), (2), (3)のエネルギーを kJ mol^{-1} の単位に換算せよ。

(1) 300 nm の光子のエネルギー

(2) 1.0 eV のエネルギー

(3) 温度 27 °C における気体原子の平均並進エネルギー

() $7.0 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}$ の速度をもつ電子の de Broglie 波長 (m) を求めよ。

() 一般に分子は, 電磁波と相互作用して特定の電磁波を吸収または放出する。次の三つの波長領域の電磁波のエネルギーは, 普通それぞれ分子のどのようなエネルギー準位間の遷移に対応しているのかについて簡潔に説明せよ。

(1) 波長 0.3 ~ 300 mm

(2) 波長 0.76 ~ 1000 μm

(3) 波長 1 ~ 780 nm

() 光路長 l のセルに入れた溶液 (濃度 C) に, 強度 I_0 の光を入射すると光は吸収され, 透過後に強度は I になった。この時の吸収係数 α を求める式 (Lambert-Beer の式) を, l, C, I_0, I を用いて導出せよ。

平成 18 年度 広島大学大学院理学研究科入学試験問題

化学専攻	専門科目
------	------

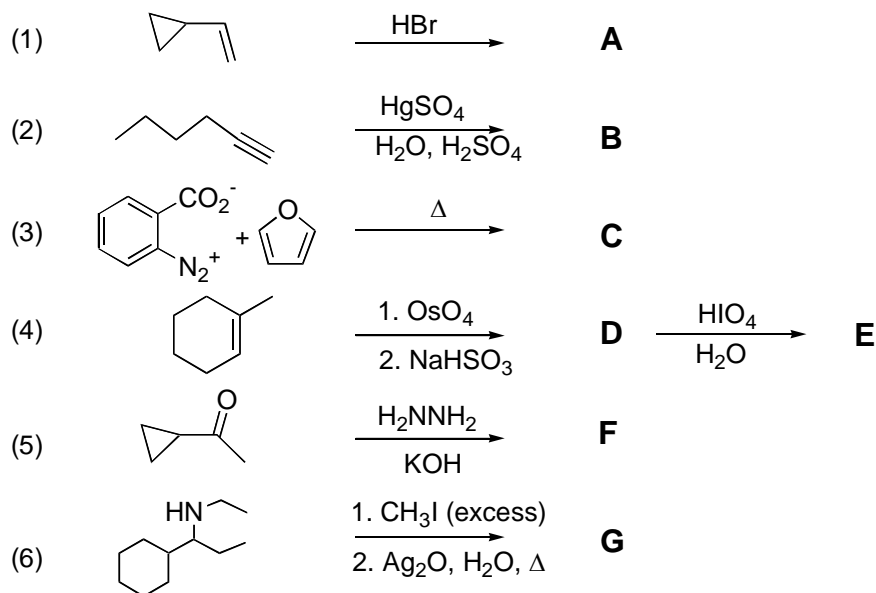
[] 次の問(a)と(b)に答えよ。

(a) $^1\text{H-NMR}$ のスピン - スピンカップリングに関する次の文を読み, 下記の問い() ~ ()に答えよ。

結合が介在する場合, 2 個以上の炭素を隔てたプロトン間でも遠隔カップリングが見られることがある。1-メトキシ-1-ブテン-3-イン(1-methoxy-1-buten-3-yne) には 4 種類のプロトンがあるが, メチル基を除く 3 種類のプロトン $\text{H}_a, \text{H}_b, \text{H}_c$ は, それぞれ $\delta 3.08, 4.52, 6.35$ ppm にシグナルがあり, 結合定数 $J_{a-b}, J_{a-c}, J_{b-c}$ は, それぞれ 3, 1, 7 Hz を示した。

- () 三重結合の炭素に付いているプロトンは $\text{H}_a, \text{H}_b, \text{H}_c$ のいずれか。
- () メトキシ基をもつ炭素に付いているプロトンは $\text{H}_a, \text{H}_b, \text{H}_c$ のいずれか。
- () H_c の分裂パターンを図示し, 説明せよ。
- () 上の分裂パターンを満足する 1-メトキシ-1-ブテン-3-インの構造を記せ。

(b) 次の(1) ~ (6)に示した反応の生成物 **A** ~ **G** の構造を記せ。なお, 生成物が複数ある場合は主生成物を, 立体化学が問題になる場合は生成物の立体化学がわかるように記せ。



ここで Δ は加熱を意味する。

平成 18 年度 広島大学大学院理学研究科入学試験問題

化 学 専 攻	専 門 科 目
---------	---------

選択問題

〔 1 〕 次の問(a)と(b)に答えよ。

(a) 次に示した固体について、以下の問い()と()に答えよ。

塩化ナトリウム ダイヤモンド 金属セシウム
グラファイト(石墨)

- () 展・延性，劈開，電気伝導性について，それぞれの固体の特徴として解答用紙の表中で適当な方を選び， で囲め。
- () 固体 と の物性の違いを，それぞれの構造にもとづいて説明せよ。

(b) 格子定数 a の立方晶に関して次の問い()～()に答えよ。

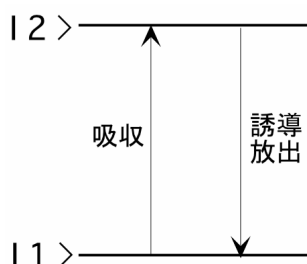
- () 立方晶の(100)，(110)，(111)面を，その単位格子中に図示せよ。
- () (100)，(110)，(111)の面間隔を， a を使って表せ。
- () 粉末 X 線回折写真において，それぞれの面の反射は低角側からどのような順で現れるか。その順に面の指数を記せ。

平成 18 年度 広島大学大学院理学研究科入学試験問題

化 学 専 攻	専 門 科 目
---------	---------

〔 2 〕 次の文を読み，問い()～()に答えよ。

下図に示したような二つの準位のみをもつ原子の集団に，光を連続的に照射する。自然放出を無視すると，それぞれの準位を占める原子の数は，吸収と誘導放出過程で時間とともに変化していく。



吸収過程と誘導放出過程の速度定数を，ともに等しく $k(s^{-1})$ とおく。初期条件として，光が照射される直前 ($t=0$) では，すべての原子が準位 $|1\rangle$ のみに分布していたとし，その数を N_0 とする。照射開始から t 秒経過したときの準位 $|1\rangle$ ， $|2\rangle$ に占める原子の数をそれぞれ $N_1(t)$ ， $N_2(t)$ とし，それらの時間変化を以下の手順で考える。ただし，吸収および誘導放出以外の過程はないものとする。

- () $N_1(t)$ と $N_2(t)$ が満たしている条件を式で表せ。
- () 各準位に占める原子の数 $N_1(t)$ と $N_2(t)$ の時間変化を表す微分方程式をそれぞれ記せ。
- () () で求めた微分方程式を解き，初期条件を用いて $N_1(t)$ と $N_2(t)$ をそれぞれ， k ， N_0 を使って表せ。
- () 光を照射し始めてから，時間が無限大経過した時の各準位を占める原子の数を求めよ。

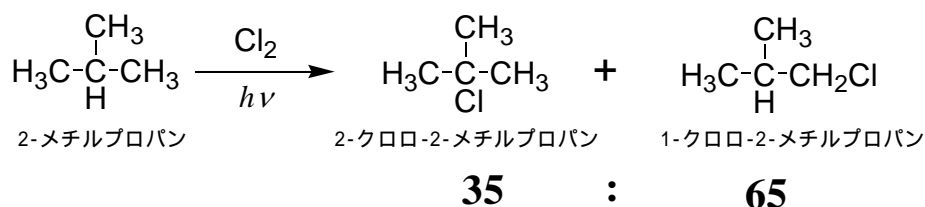
平成 18 年度 広島大学大学院理学研究科入学試験問題


化 学 専 攻	専 門 科 目
---------	---------

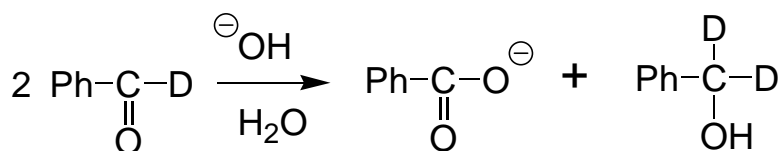
〔 3 〕 次の問(a)と(b)に答えよ。

(a) アルカンのラジカル的ハロゲン化についての次の問い()~()に答えよ。

- () メタンと塩素を光照射下で反応させてクロロメタンが生成する反応を，開始段階，成長段階，停止段階に分けて記述せよ。
- () 2-メチルプロパンのモノ塩素化では，2-クロロ-2-メチルプロパンと 1-クロロ-2-メチルプロパンの 35:65 の混合物が得られる。この結果から，第三級水素の水素 1 個あたりの反応と第一級水素 1 個あたりの反応とでは，どちらがどのくらい多く起こっていることになるか。



- () 上記の第三級水素と第一級水素の反応性の違いの原因を説明せよ。
- () 2-メチルプロパンのモノ臭素化では，2-ブロモ-2-メチルプロパンが 99%以上の選択性で得られ，1-ブロモ-2-メチルプロパンはほとんど得られない。この結果を，上記の塩素化の結果と対比して，両者の選択性の違いの理由を説明せよ。なお，2-メチルプロパンと塩素の反応は，発エルゴンの(発熱的)で，臭素との反応は，吸エルゴンの(吸熱的)である。
- (b) 下の実験事実を説明せよ。その際，反応機構を電子の動きがわかるように一段階ずつ矢印()で図示せよ。



溶媒の水の中に重水素は取り込まれていなかった