

平成 19 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 18 年 8 月 23 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 7 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 19 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
---------	---------

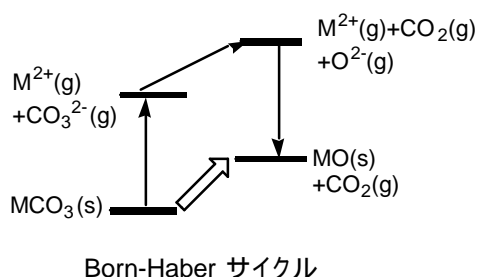
次の必須問題〔 〕～〔 〕の3問と、選択問題〔 1 〕～〔 3 〕のうちから2問選んで計5問に解答せよ。必須問題および選択問題の1問あたりの配点は同じである。解答には問題ごとに指定された用紙を使用せよ。解答は用紙の枠内に記入せよ。

必須問題

〔 〕 次の文章を読み、下記の問い()～()に答えよ。

硫酸塩、硝酸塩や炭酸塩のようなオキソ酸の金属塩は、金属イオンのサイズが大きくなるにつれて熱的安定性が高くなる。たとえば $MgCO_3$, $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$ の分解温度はこの順に高くなる。この熱分解反応の標準状態での熱力学データが $CaCO_3$ と $BaCO_3$ について下表に挙げてある。ここで、 $CaCO_3$ と $BaCO_3$, CaO と BaO はそれぞれ同じ結晶構造をもち、いずれも陰イオンは最密格子を形成している。

- () この分解反応のエントロピー変化 ΔS° は $CaCO_3$, $BaCO_3$ とともに大きな正の値であり、しかもほぼ等しい。これらの原因を説明せよ。
- () ΔH° も ΔS° も温度に依存しないと仮定すると、 $BaCO_3$ は熱力学的には何 以上になると分解すると予想されるか。小数点以下を四捨五入して整数値で答えよ。
- () 下図にはこの熱分解過程の Born-Haber サイクルが示してある。これを参考にして、 $CaCO_3$ に比べ $BaCO_3$ の方が熱的安定性が高い理由を説明せよ。必要ならば下表に挙げた構成イオンの半径の値を利用せよ。
- () $Mg(NO_3)_2$ 水溶液はほぼ中性であるのに対して、 $Be(NO_3)_2$ 水溶液は酸性である。この相違の原因を述べよ。



MCO_3 の熱分解反応の標準状態での熱力学データ(25)

	$CaCO_3$	$BaCO_3$
$G^\circ / kJmol^{-1}$	129	218
$H^\circ / kJmol^{-1}$	178	269
$S^\circ / JK^{-1}mol^{-1}$	164	171

イオン半径 /

Ca^{2+}	Ba^{2+}	CO_3^{2-}	O^{2-}
1.14	1.49	1.85	1.26

平成 19 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
---------	---------

() 次の文を読み，下記の問い()~()に答えよ。

圧力 p_0 ，体積 V_0 ，温度 T_0 ，物質量 n_A の理想気体 A に対して以下の操作[1]~[3]を順次行った。右図は各操作における体積変化を模式的に表したものである。

操作[1]：定温可逆膨張させて，圧力を p_1 ，体積を V_1 に変化させた。

操作[2]：定圧条件で膨張させ，体積を V_2 ，温度を T_1 に変化させた。

操作[3]：気体 A を，圧力 p_2 ，体積 V_2 ，温度 T_1 ，物質量 n_B の理想気体 B と混合して，体積 V_2 ，温度 T_1 の混合気体を得た。

ただし，気体定数は R で表し，気体 A および気体 B のモル定容熱容量はそれぞれ C_{VA} および C_{VB} と表すものとする。

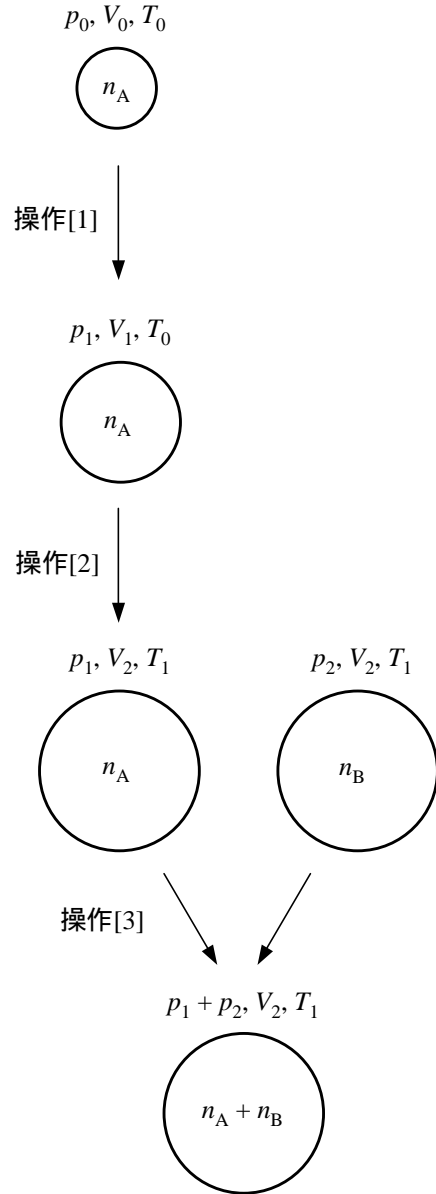
() 操作[1]により気体 A がした仕事を表す式を示せ。

() 操作[2]による気体 A のエントロピー変化を表す式を示せ。

() 操作[3]の混合過程において，以下の物理量はどのように変化するか，理由とともに述べよ。

- (1) 系全体のエンタルピー
- (2) 系全体のエントロピー
- (3) 系全体の Gibbs 自由エネルギー

() 操作[3]によりできた混合気体中の，気体 A および気体 B それぞれの部分モル体積を表す式を示せ。



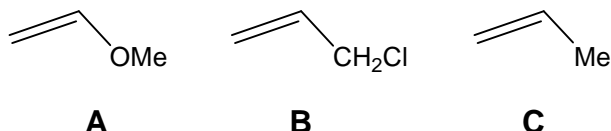
平成 19 年度 広島大学大学院理学研究科入学試験問題

化学専攻	専門科目
------	------

[] 次の問(a)と(b)に答えよ。

(a) 次の文を読み下記の問い()と()に答えよ。

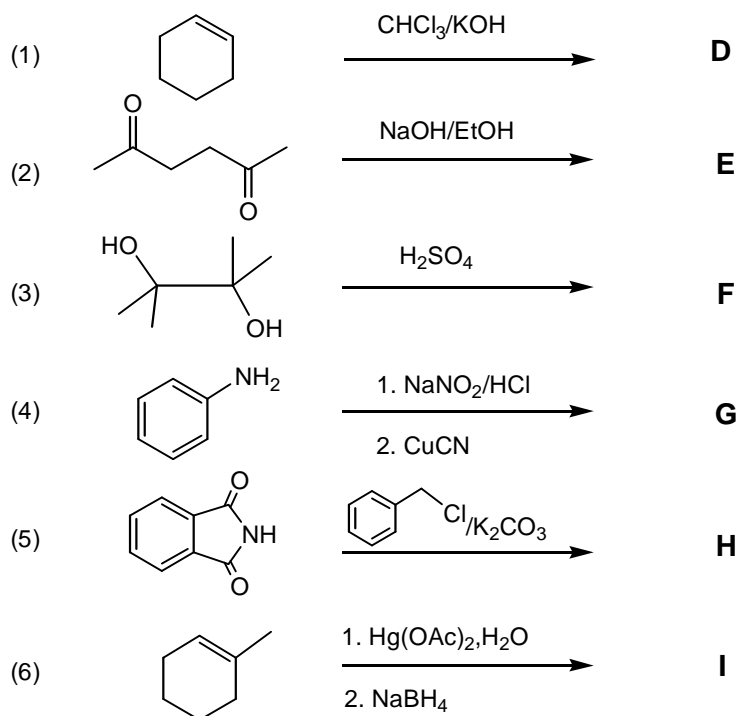
下に示したオレフィン(A~C)を室温で酸触媒(H_3O^+)の存在下,水中で反応させたところ,水和反応が起こってそれぞれの生成物を与えた。



() 各オレフィンの水和反応生成物の構造式を記せ。

() 上記オレフィンを水和反応の速度の大きい順に不等号を使って並べ,そのように並べた理由を説明せよ。

(b) 次の(1)~(6)に示した反応の生成物D~I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。



平成 19 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) 下表には 4 種の金属錯体 A ~ D の室温での磁気モーメントが BM 単位で与えられている。これらの値からそれぞれの錯体の構造と d 電子配置を推定し、そのように推定した理由を述べよ。

表 4 種の金属錯体 A ~ D の磁気モーメント

錯体	磁気モーメント / BM
A [CoF ₆] ³⁻	4.9
B [RhF ₆] ³⁻	0.0
C [NiCl ₂ (PPh ₃) ₂]	3.3
D [NiCl ₂ (PEt ₃) ₂]	0.0

(b) 次の文を読み、下の問い() ~ () に答えよ。

ある 2 価金属イオン M²⁺ を呈色試薬 HL と反応させて、呈色錯体 ML₂ とし、試薬ブランクを対照に、1.00 cm のセルを用いて吸光度測定を行った。このとき作成した M²⁺ の検量線の傾きは $2.16 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ であり、その測定波長における呈色試薬自身のモル吸光係数は $1.82 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ であったとする。ただし、用いた条件では、HL の酸解離は無視でき、また M²⁺ はほぼすべて ML₂ 錯体になっているものとする。

- () 用いた呈色試薬の全濃度 C_{HL} を、錯形成平衡時の呈色錯体の濃度 [ML₂] と未反応の呈色試薬の濃度 [HL] を用いて表せ。
- () 試薬ブランクを対照に測定して得られる吸光度 A と呈色錯体の濃度 [ML₂] との関係式を導け。なお、ML₂ のモル吸光係数を ϵ とし、ランベルト - ベールの法則と吸光度の加成性が成り立つものとする。
- () ML₂ のモル吸光係数 ϵ を有効数字 3 桁で求めよ。

平成 19 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 〕 H_2O 分子の電子基底状態についての次の問()と()に答えよ。 H_2O 分子は C_{2v} 点群に属する。次表は C_{2v} 点群の指標表である。

	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

() 一電子軌道近似を導入して電子のシュレディンガー方程式を解く場合、電子の全波動関数は、スピン軌道（スピン関数と空間軌道関数の積）を行列要素とする行列式で表わすことができる。

- (1) その行列式は何とよばれるか。
- (2) この行列式が電子の全波動関数としてふさわしい理由を簡潔に述べよ。
- (3) 全電子を考慮に入れる場合、 H_2O 分子の被占の空間軌道はいくつか。
- (4) 分子の空間軌道を、その分子を構成する原子の空間軌道の組み合わせから構築する方法を何とよぶか。

() H_2O の分子軌道を、構成原子の原子価軌道のそれぞれ一つずつの基底を使って表し、この分子軌道を C_{2v} 点群の既約表現として求めよう。

- (1) この場合に、分子軌道を構成する基底関数の総数はいくつか。
- (2) それら全体を基底として、 C_{2v} 点群の各対称操作に対する表現行列を記せ。
- (3) この場合に、どの既約表現に属する分子軌道がそれぞれいくつあるか。
- (4) この場合、被占の分子軌道はいくつあるか。

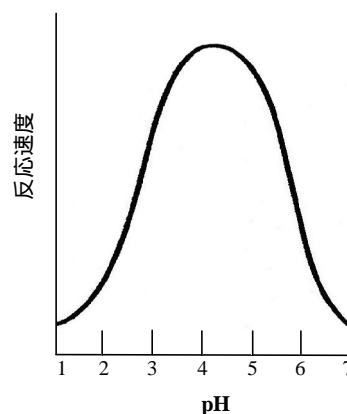
平成 19 年度 広島大学大学院理学研究科入学試験問題

化学専攻	専門科目
------	------

〔 3 〕 次の問 (a) ~ (c) に答えよ。

(a) フェノール, 酢酸, トリフルオロ酢酸を, 酸性の強い順に不等号を使って並べ, そのように並べた理由を説明せよ。

(b) ケトンとヒドロキシルアミンから, オキシムが生成する速度は, pH に依存する。アセトン ($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$) とヒドロキシルアミン (NH_2OH) の反応速度が pH に依存する様子を右図に示した。pH 4 ~ 5 付近の弱酸性で最大の反応速度が得られる理由を, 電子の動きがわかるように反応機構を一段階ずつ矢印 (\curvearrowright) で図示して説明せよ。



(c) 次の反応でオレフィン 2 が主生成物になる理由を, シクロヘキサン 1 の立体配座と E2 脱離機構に基づいて説明せよ。

