

平成 20 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 19 年 8 月 22 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 8 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 20 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〔I〕～〔III〕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 —————

〔I〕 次の問(a)と(b)に答えよ。

(a) アミノボラン $\text{H}_2\text{NB}(\text{CH}_3)_2$ は気体状態では単量体と二量体の平衡にあることが知られている。以下の問い (i) ～ (iv) に答えよ。

(i) この分子の単量体の構造を、N と B がともにオクテット則を満たすように、また B と N まわりの立体構造 (混成) とそれらがもつ形式電荷が明確になるように、図示せよ。

(ii) この単量体と完全に等電子である、つまり全電子数や全原子数が同じである分子で、存在可能なこれ以外のものを一つ挙げて、その構造を問い (i) と同じように図示せよ。

(iii) 考えられる $\text{H}_2\text{NB}(\text{CH}_3)_2$ の二量体の構造を、問い (i) と同じように図示せよ。

(iv) この分子と関連した化合物に $\text{F}_2\text{B}-\text{BF}_2$ がある。 $\text{F}_2\text{B}-\text{BF}_2$ の分子構造を問い (i) と同じように図示し、 $\text{F}_2\text{B}-\text{BF}_2$ と完全に等電子であり、存在可能なこれ以外の化合物 (イオンを含む) を一つ挙げてその構造を同じように図示せよ。

(b) 水溶液中での鉄の酸化還元について、以下の問い (i) と (ii) に答えよ。

(i) 酸性条件下で Fe^{3+} に Fe^0 を反応させると不均化が起こる。このため、 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^0$ の標準酸化還元電位 $E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^0)}$ を直接測定することができない。このとき起こる不均化の化学反応式を示せ。また、計算により $E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^0)}$ の値を有効数字2桁で求めよ。ここで、酸化還元電位はすべてネルンストの式に従うとし、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 系と $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$ 系の標準酸化還元電位は $E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} = 0.77 \text{ V}$ と $E^\circ_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0)} = -0.44 \text{ V}$ とする。

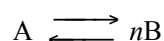
(ii) $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ の系において錯形成が起こると、上記の $E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}$ は変化する。この系に EDTA が共存する場合と 1,10-フェナントロリン(phen)が共存する場合で、 Fe^{3+} の酸化力の変化はどのように違うか。それらの配位子の共存下で EDTA 錯体は $[\text{Fe}(\text{edta})]^-$, $[\text{Fe}(\text{edta})]^{2-}$, phen 錯体は $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ のみがそれぞれ生成する条件であるとし、これらの全生成定数は $\beta_{[\text{Fe}(\text{edta})]^-} = 25.1$, $\beta_{[\text{Fe}(\text{edta})]^{2-}} = 14.3$, $\beta_{[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}} = 14.1$, $\beta_{[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}} = 21.5$ であることを踏まえて、その違いについて簡潔に説明せよ。

平成 20 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
---------	---------

〔Ⅱ〕 次の文を読み、下記の問い (i) ~ (v) に答えよ。

定温条件において気相可逆反応



が進行する状況を考える。反応開始時には、物質 A のみが 1 mol 存在し、物質 B は存在しないとする。なお、 n は量論係数であり、すべての気体が理想気体であるとする。

(i) 反応進行度が ξ のときの、物質 A のモル分率を表す式を示せ。

(ii) 物質 A のモル分率が x のときの、系内の物質 1 mol あたりの混合エントロピー ΔS_m は、

$$\Delta S_m = -R[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]$$

で与えられる。ここで、 R は気体定数である。系内の物質 1 mol あたりの混合エントロピーが最大になるときの、物質 A のモル分率 x の値を求めよ。

(iii) 系内の物質 1 mol あたりの混合エントロピーが最大になるときの反応進行度 ξ を与える式を示せ。

(iv) この化学反応の平衡状態での全圧が p であるとして、分圧を用いる平衡定数(圧平衡定数) K_p とモル分率を用いる平衡定数(モル分率平衡定数) K_x の間の関係を示せ。

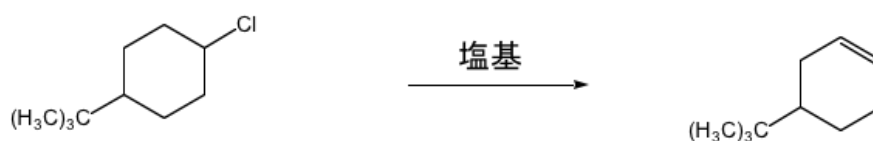
(v) この化学反応が平衡状態に至ったのち、温度を一定に保ったまま全圧を低下させると、圧平衡定数 K_p とモル分率平衡定数 K_x の大きさはそれぞれどうなるか。 $n \geq 2$ の場合について理由とともに答えよ。

平成 20 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
---------	---------

〔III〕 次の問 (a)~(c) に答えよ。

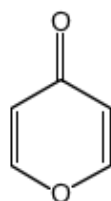
- (a) 1-クロロ-4-*tert*-ブチルシクロヘキサンには *cis* 体と *trans* 体が存在する。それぞれの異性体の最も安定な立体配座を、三次元的にわかりやすく図示せよ。また、それらを塩基で処理して下に示す脱離反応を行った場合、どちらの異性体がより速く反応するかを理由とともに示せ。



1-クロロ-4-*tert*-ブチルシクロヘキサン

- (b) 1,3-ブタジエンと臭化水素(HBr)の反応では、主に 3-ブロモ-1-ブテンと 1-ブロモ-2-ブテンが生成し、4-ブロモ-1-ブテンの生成は確認されていない。4-ブロモ-1-ブテンが主生成物として生じない理由を、その付加反応に介在する中間体を図示して説明せよ。

- (c) 4-ピロンの共役酸の構造を示し、その共役酸が安定に生成する理由を図示して説明せよ。



4-ピロン

平成 20 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) 3つの配位子 CN^- , CO , NO^+ はいずれも遷移金属 M に対して, σ -donor, π -donor, π -acceptor としてはたらく分子軌道をもつ。以下の問い (i) ~ (iv) に答えよ。

(i) CN^- を例にして, σ -donor として最も有効にはたらく分子軌道の定性的な図を描いて, M の d 軌道とどのように結合するかも図示せよ (電子対がどちらからどちらへ供与されるかを矢印で示せ)。なお, 軌道のローブが異なる相対符号をもつ場合は, 白抜きと斜線とで区別し, その軌道が占有されていればローブに電子対を付与せよ。

(ii) CN^- を例にして, π -donor として最も有効にはたらく分子軌道の定性的な図を描いて, M の d 軌道とどのように結合するかも図示せよ。描き方は問い (i) に準じよ。

(iii) CN^- を例にして, π -acceptor として最も有効にはたらく分子軌道の定性的な図を描いて, M の d 軌道とどのように結合するかも図示せよ。描き方は問い (i) に準じよ。

(iv) 上記の3つの配位子のうちで, 一般に遷移金属に対して σ -donor として最も強い配位子, π -donor として最も強い配位子, π -acceptor として最も強い配位子, はそれぞれどれか。理由とともに答えよ。

(b) 弱酸性の一塩基酸 HA の溶媒抽出について, 以下の問い (i) と (ii) に答えよ。

(i) 有機溶媒を用いて HA を水溶液から抽出したとする。その抽出平衡時における HA の分配定数を K_D , その酸解離定数を K_a として, HA の分配比 D と水相の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ の関係式を導け。ただし, 有機相の化学種は HA のみであるとする。

(ii) pH を変えて HA の抽出を行い, 種々の pH における D の値を実験的に得たとする。それらのデータを用いて K_D と K_a を決定する方法を簡潔に説明せよ。

平成 20 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、下記の問い (i) ~ (iv) に答えよ。

A, B 二成分よりなる混合気体中で, A 分子と B 分子が衝突する場合を考える。気体中の A, B 分子の数密度をそれぞれ ρ_A , ρ_B とする。また, Avogadro 定数を N , 気体定数を R とする。

- (i) A, B 分子をそれぞれ直径 d_A , d_B の剛体球と考える。A, B 分子間のポテンシャルエネルギー $V(r)$ を剛体球の中心間距離 r に対して図示せよ。
- (ii) 1 個の A 分子が単位時間あたり B 分子に衝突する数, すなわち衝突頻度 z_{AB} を導出せよ。ここで A, B 分子間の相対速度として平均値 \bar{v}_{AB} を用いよ。
- (iii) 温度 T の混合気体で B 成分の分圧が P_B のとき, 理想気体の状態方程式を利用して B 分子の数密度 ρ_B を表す式を示せ。
- (iv) 衝突密度 Z_{AB} は, 単位体積にある A 分子が単位時間あたり B 分子に衝突する数として定義される。毎回の A, B 分子間衝突で $A + B \rightarrow C$ の反応が必ず起こるとしたとき, 衝突密度 Z_{AB} の定義を利用して 2 分子反応速度定数 k を表す式を示せ。

平成 20 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) フェノール (**A**), *p*-ニトロフェノール (**B**), *m*-ニトロフェノール (**C**) を, 酸性度の高い順に不等号を使って並べよ。また, そのように並べた理由を説明せよ。

(b) 次の(1)~(4)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。

