

平成 20 年度 広島大学大学院理学研究科推薦入学試験問題

化 学 専 攻	小 論 文
---------	-------

平成 19 年 7 月 2 日 10 : 30 ~ 12 : 00

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) 4 枚

解答用紙 3 枚

下書用紙 1 枚

2. 問題は全部で 3 問ある。全ての問題に解答せよ。

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推薦入学試験問題

化 学 専 攻	小 論 文
---------	-------

〔I〕 次の問(1)～(3)に答えよ。

- (1) 同族の p ブロック元素では、周期表の下の周期の元素ほど一般に電子親和力は小さくなる。なぜか。ところが第 2 周期元素は同族の第 3 周期元素より電子親和力が小さい。なぜか。たとえば、17 族の F, Cl, Br, I 原子の電子親和力はそれぞれ 322, 349, 324, 295 kJ/mol, 16 族の O, S, Se, Te 原子のそれはそれぞれ 141, 200, 195, 190 kJ/mol である。
- (2) NO を 1 電子酸化して NO^+ にすると結合距離はかなり短くなる (115 pm から 106 pm になる)。一方、CO を 1 電子酸化して CO^+ にしてもあまり変化しない (113 pm から 112 pm になる)。この相違の原因を説明せよ。
- (3) 三次元的な構造をもつ単核遷移金属錯体 ML_n ($4 \leq n \leq 9$) では、配位子 L が π -acceptor 性であるときには 18 電子則が成り立つことが多い。この理由について説明せよ。また、平面構造の錯体 ML_n では 16 電子則が成り立つのはなぜか。

化学専攻	小論文
------	-----

〔Ⅱ〕 次の文章を読み，問(1)～(4)に答えよ。

We consider the system where a particle with a mass of m is confined in a region of space of length L by the walls as shown in Fig. 1. The walls are represented by a potential energy $V(x)$ that is zero inside the region but rises sharply to infinity at the edges. This is the one-dimensional square well, where the potential energy is given by

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{for } 0 \leq x \leq L \\ \infty & \text{for } x < 0 \text{ and } x > L \end{cases} .$$

- (1) Write down the hamiltonian operator and the Schrödinger equation of the motion of the particle at the total energy E .
- (2) Solve the Schrödinger equation and obtain the wavefunction $\psi_n(x)$ and the energy E_n of the level with a quantum number of n by using the boundary conditions, that is the wavefunction is zero at $x = 0$ and L . The wavefunction should be normalized.

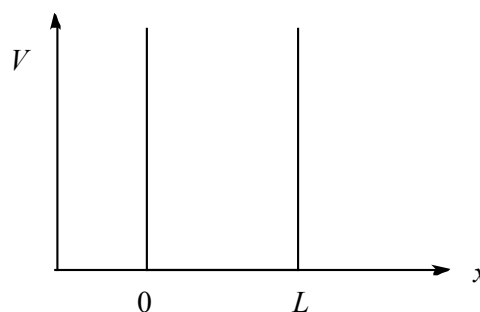


Fig. 1

We then consider the π -electron energy levels of polyenes by a simple free electron molecular orbital model. That is, we regard a chain of N conjugated carbon atoms with each C-C bond length R , forming a one-dimensional square well of length $L = (N - 1) R$, as shown in Fig. 2. The potential energy inside the polyene is taken to be zero, while that of the outside infinite. The electrons enter each level in pairs so that the lowest $\frac{1}{2} N$ levels are occupied. Here, we assume N to be the even number.

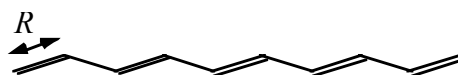


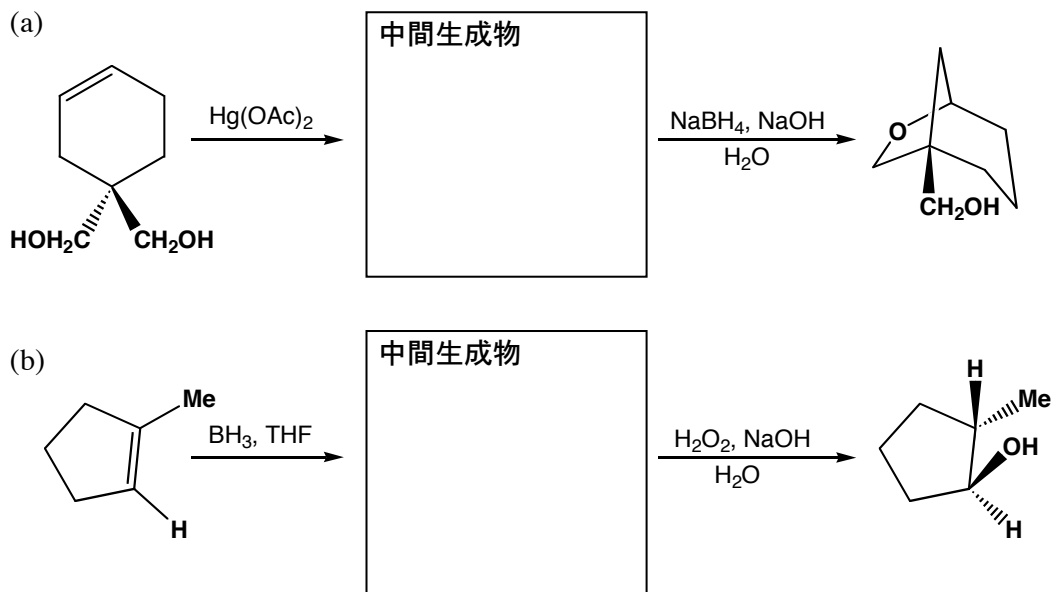
Fig. 2

- (3) Obtain the energy E_n of the highest occupied orbital of this system. Here the mass of an electron is m_e .
- (4) Obtain the wavelength of the lowest energy electronic transition and predict whether the wavelength becomes shorter or longer with the size (N) of the polyene.

化 学 専 攻	小 論 文
---------	-------

〔Ⅲ〕 次の問（１）と（２）に答えよ。

（１） 以下の反応で生じる中間生成物の構造を立体化学がわかるように示し、それが生じる理由について簡単に説明せよ。



（２） 以下の反応の立体選択性について遷移状態の構造を図示しながら説明せよ。

