

平成 21 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 20 年 8 月 20 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 21 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〕以下の問(a)～(d)に答えよ。

- (a) 典型元素の電子親和力は、同族で周期表を下がると小さくなるのが一般的傾向であるが、Fは同族のClより電子親和力が小さい。以下の問い(i)と(ii)に答えよ。
- (i) 下線部の原因を述べよ。
- (ii) 下線部の事実は、Fの方がClより電気陰性度が高いこととどのように関係づけられるかを簡潔に述べよ。
- [ヒント；13～16族の第2周期元素と第3周期元素でも同じ傾向が見られる。]
- (b) 塩素のオキシ酸  $\text{HClO}_n$  ( $n = 1 \sim 4$ ) について、以下の問い(i)と(ii)に答えよ。
- (i)  $n = 3$  の場合のオキシ酸についてその立体構造を定性的に図示せよ(中心原子上に非共有電子対があれば図に書き入れよ)。
- (ii) これら四つの酸をブレンステッド酸として強い順に不等号を使って並べ、そのような順序になる理由を述べよ。
- (c) 13族元素の塩化物について、以下の問い(i)と(ii)に答えよ。
- (i)  $\text{BCl}_3$  と  $\text{AlCl}_3$  の気体状態での立体構造を定性的に図示せよ。
- (ii) 両者が異なる構造をとる理由を述べよ。
- (d)  $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{NH}_3$  の塩基としての性質に関連して、以下の問い(i)と(ii)に答えよ。
- (i)  $\text{H}_2\text{O}$  分子と  $\text{NH}_3$  分子はそれぞれ何組の非共有電子対をもつか。また、どちらがブレンステッド塩基として強いか、理由とともに答えよ。
- (ii)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  イオンを含む水溶液に  $\text{NH}_3$  水を過剰に加えても、 $\text{Cr}^{3+}$  のアンミン錯体は生成しない。実際にはどのような反応が起こるかを理由とともに述べよ。

平成 21 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、以下の問い (i) ~ (v) に答えよ。なお、解答に至る過程も記すこと。

理想気体とみなせる 1 種類の単原子気体が体積  $V$  の容器内にあるとする。この分子の 3 次元並進運動の分子分配関数  $q$  は次式で表される。

$$q = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V$$

ここで、 $m$  は気体分子の質量、 $k$  は Boltzmann 定数、 $T$  は温度、 $h$  は Planck 定数である。また、容器内の気体分子の個数を  $N$  とする。

(i) 分子分配関数  $q$  の単位を示せ。なお、長さ、質量、時間の単位を、それぞれ m, kg, s とする。

(ii)  $N$  個の気体分子全体の分配関数(カノニカル分配関数) $Q$  を与える式を示せ。

(iii) 気体のエントロピー  $S$  は次式で与えられる。

$$S = \frac{U}{T} + k \ln Q$$

ただし、 $U$  は気体の内部エネルギーである。この気体の Helmholtz エネルギー  $A$  を表す正しい式を次の(1)~(4)から選び、番号で答えよ。

(1)  $A = -NkT \ln q$

(2)  $A = -NkT \ln \frac{q}{N}$

(3)  $A = -NkT \left[ \ln \left( \frac{q}{N} \right) + 1 \right]$

(4)  $A = -NkT \left[ \ln \left( \frac{q}{N} \right) + \frac{3}{2} \right]$

(iv) 気体の圧力  $p$  が次式で表されることを示せ。

$$p = - \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_T$$

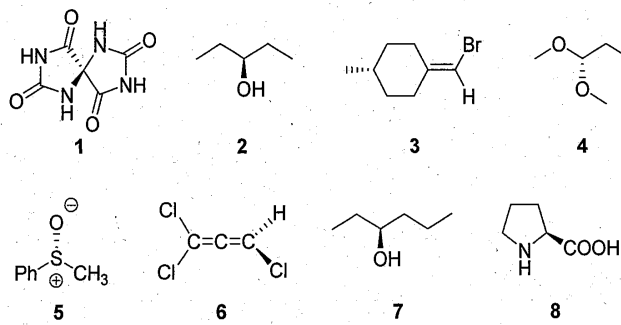
(v) 問い (iv) に与えられた式を用いて、理想気体の状態方程式  $pV = NkT$  を導け。

平成 21 年度 広島大学大学院理学研究科入学試験問題

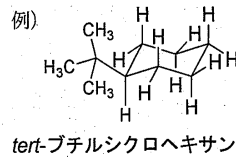
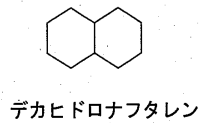
化学 専攻	専門科目
-------	------

〔Ⅲ〕 以下の問(a)~(c)に答えよ。

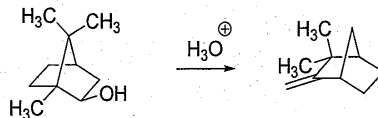
(a) 以下の化合物1~8はキラルかアキラルか、それぞれ答えよ。キラルなものについては、R,S表示で絶対配置を記せ。



(b) デカヒドロナフタレン( $C_{10}H_{18}$ )には単離可能な二つの異性体AとBがある。25°Cの同一条件下で異性体AとBのそれぞれの $^1H$ および $^{13}C$ -NMRの測定を行った。異性体AとBの $^{13}C$ -NMRスペクトルでは、それぞれ3種類の炭素が観測された。異性体Aの $^1H$ -NMRスペクトルでは積分比1:4:4の3種類のプロトンが観測され、異性体Bでは積分比1:2:2:2:2の5種類のプロトンが観測された。異性体AとBの構造を例にしたがって描き、その構造決定に至った理由を記せ。



(c) 以下の酸触媒転位反応の反応経路を、電子の流れを示す矢印( $\curvearrowright$ )を用いて図示せよ。



平成 21 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] 以下の問(a)と(b)に答えよ。

(a) 以下の問い (i) ~ (iii) に答えよ。ただし、水溶液中に存在するすべての化学種の活量係数は 1 とする。

(i) 硫酸カルシウムを飽和させた水溶液から硫酸鉛の沈殿を生成させるのに必要な鉛(II)イオンの濃度 ( $\text{mol dm}^{-3}$ ) はいくらか。硫酸カルシウム、硫酸鉛(II)の溶解度積をそれぞれ  $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ 、 $1.0 \times 10^{-8} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$  として有効数字 2 桁で求めよ。

(ii)  $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$  の酢酸水溶液に水酸化カリウムを加えて、酢酸の 50% を中和したところ、pH は 4.74 であった。この結果を用いて、酢酸カリウムの加水分解反応の平衡定数  $K_h$  を、 $\text{p}K_h$  の値として有効数字 2 桁で求めよ。

(iii) 問い (ii) で得られた溶液に硫酸鉛(II)を加えて飽和させた。このときの硫酸鉛(II)の溶解度は、純水中における溶解度と比較して大きいか、小さいか、あるいは同じか。硫酸鉛(II)の溶解度と酢酸イオンの濃度との関係式を導いて簡潔に説明せよ。ただし、鉛(II)イオンと酢酸イオンの錯体については 1:2 までの錯生成を考慮し、全生成定数をそれぞれ  $\beta_{\text{PbOAc}}$ 、 $\beta_{\text{Pb(OAc)}_2}$  とせよ。また、硫酸鉛(II)は完全解離しているものとし、硫酸鉛(II)の溶解度積は  $K_{\text{sp}}$  とせよ。

(b) カラムに充填した陰イオン交換樹脂を用いて、鉄(III)とコバルト(II)を含む水溶液から各金属イオンを分離することができる。このとき、溶離液として適切な濃度の塩酸を用いる。鉄(III)とコバルト(II)の分離が可能になる理由を、関与する化学平衡を示して簡潔に説明せよ。

平成 21 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] 問い (i) と (ii) に答えよ。

(i) 次にあげる三種の指標表について、以下の問い(1)と(2)に答えよ。

(1) X, Y, Z のそれぞれに該当する点群の名称を示せ。

(2) 点群 X, Y, Z のそれぞれに属する分子を一つずつあげ、その点群の対称要素が、分子のどこにあるのかを図で示せ。

点群 X					点群 Y				
	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$		$E$	$C_2$	$i$	$\sigma_h$
$A_1$	1	1	1	1	$A_g$	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1	$B_g$	1	-1	1	-1
$B_1$	1	-1	1	-1	$A_u$	1	1	-1	-1
$B_2$	1	-1	-1	1	$B_u$	1	-1	-1	1

点群 Z							
	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$i$	$2S_6$	$3\sigma_d$	
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	
$A_{2g}$	1	1	-1	1	1	-1	
$E_g$	2	-1	0	2	-1	0	
$A_{1u}$	1	1	1	-1	-1	-1	
$A_{2u}$	1	1	-1	-1	-1	1	
$E_u$	2	-1	0	-2	1	0	

(ii)  $H_2O_2$  分子は点群  $C_2$  に属する。次に示す点群  $C_2$  の指標表を用いて、以下の問い(1)と(2)に答えよ。

(1) それぞれの O 原子の  $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$  軌道と、それぞれの H 原子の  $1s$  軌道の計 10 個の軌道を基底として、 $H_2O_2$  分子の分子軌道を組み立てる。これら 10 個の軌道を基底とする表現行列の指標を求めよ。

(2) このとき、 $H_2O_2$  分子の分子軌道にはそれぞれの既約表現に属するものがいくつあるか。

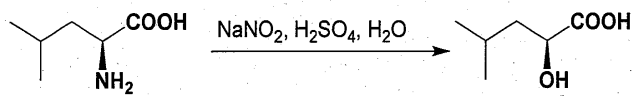
点群 $C_2$		
	$E$	$C_2$
A	1	1
B	1	-1

平成 21 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〕以下の問(a)と(b)に答えよ。

(a) 以下の反応は立体保持した生成物を与える。その理由を述べよ。



(b) 以下に示した反応の生成物 A~G の構造を立体化学がわかるように記せ。

