

平成 21 年度 広島大学大学院理学研究科第二次入学試験問題

化 学 専 攻	専 門 科 目
---------	---------

平成 21 年 1 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	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第二次入学試験問題

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) 気体の N_2 と NO は磁石に対してそれぞれどのように応答するか、電子配置を使って理由を説明せよ。また、同様な性質をもつ他の分子を、それぞれに対して一つずつ挙げよ。
- (b) マンガン二価アクアイオンは淡いピンク色、三価アクアイオンは暗赤色、七価の過マンガン酸イオンは濃紫色である。着色の強さがなぜ違うのか、電子配置を使って説明せよ。

平成 21 年度 広島大学大学院理学研究科第二次入学試験問題

化 学 専 攻	専 門 科 目
---------	---------

【II】下記の問(a)~(d)に答えよ。

(a) 次の会話文を読み、問題に答えよ。

学生 A 「化学反応にかかわっている物質がすべて理想気体であるとして、分圧を用いて表した平衡定数 K_p は全圧を増減させても変化しないよね。」

学生 B 「そんなことはないよ。たとえば、気相反応 $A+B \rightleftharpoons C+2D$ が平衡状態にあるとき、全圧を増加させると、系全体の分子数を減らす方向、つまり、左辺方向に反応が進行するから平衡定数 K_p は小さくなるよ。」

学生 A と学生 B のどちらが誤っているか、理由とともに記せ。

(b) 次の会話文を読み、問題に答えよ。

学生 C 「標準反応 Gibbs エネルギー ΔG° の正負によって、反応が進行するかどうかを判定できるね。 $\Delta G^\circ < 0$ であれば自発的に反応が進行するけど、 $\Delta G^\circ > 0$ の場合は反応が進行しないよね。」

学生 D 「水の相変化 H_2O (液体) $\rightleftharpoons H_2O$ (気体) の標準反応 Gibbs エネルギー ΔG° は 25°C で $+8.56\text{ kJ mol}^{-1}$ だから、C さんの表現にしたがうと水は 25°C で蒸発しないことになるよ。でも現実には、水は 25°C で蒸発するよね。いったい何がおかしいのだろう。」

学生 D の疑問に答える説明を記せ。

(c) 次の会話文を読み、問題に答えよ。

学生 E 「Schrödinger 方程式の解である波動関数に次元はあるのかな。」

学生 F 「波動関数の大きさの二乗が確率を表していて、確率は無次元だから波動関数は常に無次元だよ。」

学生 F が述べた説明の誤りを指摘し、正しい説明を記せ。

(d) 次の会話文を読み、問題に答えよ。

学生 G 「気体分子の並進運動の速さ v に関する Maxwell-Boltzmann 分布関数 $f(v)$ から並進運動エネルギー E の分布を表す関数 $g(E)$ を得るにはどうすればいいだろうか。」

学生 H 「並進運動エネルギー E は、粒子の質量 m と速さ v により $E = mv^2/2$ と表されるから、 $v = \sqrt{2E/m}$ を $f(v)$ に代入した $f(\sqrt{2E/m})$ が $g(E)$ だよ。」

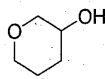
学生 H が述べた説明の誤りを指摘し、正しい説明を記せ。

平成 21 年度 広島大学大学院理学研究科第二次入学試験問題

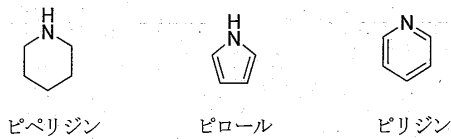
化学 専攻	専門科目
-------	------

[III] 次の問(a)~(c)に答えよ。

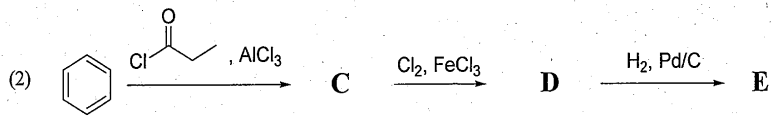
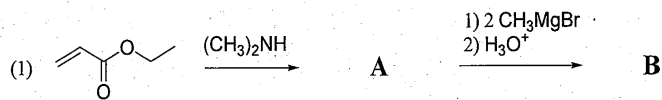
(a) 次の化合物の二つのエナンチオマーをいす形立体配座を用いて描き、それらの *R,S* 配置を記せ。



(b) ピペリジン、ピロール、ピリジンをブレンステッド塩基性が強い順番に左からそれらの構造をならべ、その順番になる理由を記せ。



(c) 次の(1)と(2)の反応式中の化合物 A~E の構造を記せ。



平成 21 年度 広島大学大学院理学研究科第二次入学試験問題

化学専攻	専門科目
------	------

選択問題

[1] ダニエル電池に関する以下の問い (i) ~ (v) に解答せよ。

- (i) 下の表にはダニエル電池の反応に関係する熱力学データが挙げられている。Cu と Zn の固体が電解槽中で水合イオン $M^{2+}(aq)$ になる過程のエンタルピー変化を求めよ。ただし、電子の水和などの、電子の寄与は共通なので無視せよ。
- (ii) (i) の結果から、Cu と Zn のイオン化傾向の差は主に、金属結晶がバラバラの単原子になる (単原子生成) 過程のエンタルピーの差から生じるといえる。Cu と Zn の電子配置を書き、この過程のエンタルピーが $Cu \gg Zn$ である原因を電子配置を使って定性的に説明せよ。なお、電子配置は、たとえば Cl では $[Ne](3s)^2(3p)^5$ のように表せ。
- (iii) イオン化エンタルピーを比較すると、第一イオン化では Zn の方が大きく、第二イオン化では Cu の方が大きい。この原因を両者の電子配置を使って定性的に説明せよ。
- (iv) ダニエル電池の電解槽中の Zn^{2+} と Cu^{2+} の濃度が等しく、全反応のエントロピー変化がゼロであると仮定して、この電池の起電力を有効数字 3 桁まで求めよ。ただし、Zn 電極を負極とし、ファラデー定数は $96.5 \times 10^3 \text{ C mol}^{-1}$ とする。
- (v) Hg は Zn と同族であるが、そのイオン化傾向は Zn より相当低い。単原子生成、イオン化、およびイオンの水和の各過程が Zn に比べ Hg ではエンタルピー的に有利か、不利か、を根拠を示して判断し、Hg のイオン化傾向が Zn より低い理由を説明せよ。

	単原子生成エンタルピー (kJ mol^{-1})	イオン化エンタルピー (第一 + 第二) (kJ mol^{-1})	M^{2+} イオンの水合エンタルピー (kJ mol^{-1})
Cu	338	2703 (745+1958)	-2172
Zn	131	2639 (906+1733)	-2118

参考 ; Cu : mp = 1083 °C, bp = 2570 °C ; Zn : mp = 420 °C, bp = 904 °C

平成 21 年度 広島大学大学院理学研究科第二次入学試験問題

化学 専攻	専門科目
-------	------

[2] 次の問い(i)と(ii)に答えよ。

(i) 原子の電子状態について、次の問い(1)~(3)に答えよ。

- (1) Be 原子の基底状態の電子配置を記せ。
- (2) 基底状態の Be 原子の電子の全波動関数を、Slater 行列式を用いて表せ。
- (3) 電子の波動関数を Slater 行列式で表すことができる理由を述べよ。

(ii) 二原子分子は、力の定数 k のバネで結ばれた換算質量 μ の質点が振動している一次元調和振動子とみなすことができる。その質点の平衡位置からの変位を x として、次の問い(1)~(5)に答えよ。

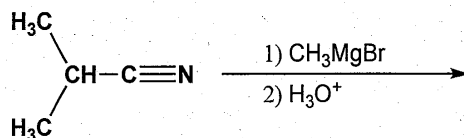
- (1) この一次元調和振動子の運動方程式を記せ。
- (2) (1)の運動方程式を解いて、調和振動子の振動数 ν を、 k と μ を用いて表わせ。
- (3) この一次元調和振動子の Schrödinger 方程式を記せ。
- (4) この Schrödinger 方程式を解いて得られる最低の振動エネルギー準位のエネルギーは何とよばれるか。
- (5) H_2 分子と D_2 分子とでは、基本振動数はどの程度違うか、論ぜよ。

平成 21 年度 広島大学大学院理学研究科第二次入学試験問題

化学 専攻	専門科目
-------	------

〔3〕 次の問(a)と(b)に答えよ。

- (a) 2-メチルプロパニトリルと臭化メチルマグネシウムの反応は、以下の分光学的データを有する化合物を与える。この反応により生成する化合物の構造を図示し、スペクトルデータを帰属せよ。



MS: $M^+ = 86$

IR: 1715 cm^{-1}

$^1\text{H NMR}$: δ 1.05 (d, 6H, $J = 7 \text{ Hz}$), 2.12 (s, 3H), 2.67 (septet, 1H, $J = 7 \text{ Hz}$)

$^{13}\text{C NMR}$: δ 18.2, 27.2, 41.6, 211.2

- (b) 下の化合物を酸性度の高い順に左からそれらの構造をならべ、その順番になる理由を記せ。

