

平成 22 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 21 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 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 22 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)と(b)に答えよ。

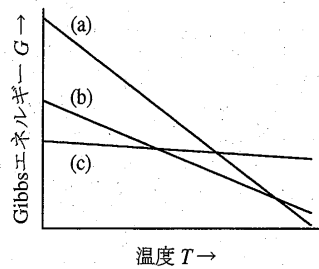
- (a) 元素の性質と周期性に関する以下の問い (i) と (ii) に答えよ。
- (i) 一般に、同じ族で高周期になるほど第一イオン化エネルギーは減少する。しかし Ga は Al に比べてわずかに大きい。その理由を記せ。
- (ii) 電荷と配位数が同じものを比較したとき、第一遷移金属 M^{2+} (高スピン) のイオン半径にはどのような傾向があるか簡潔に記せ。
- (b) 銀-銀イオンの電極反応について、以下の問い (i) と (ii) に答えよ。ただし、 Ag^+/Ag 系の標準酸化還元電位を $E^\circ(Ag^+/Ag)$ とし、電極電位はすべてネルンストの式で表せるとする。また、絶対温度を T 、ファラデー定数を F 、気体定数を R とし、水溶液中に存在する化学種の活量係数をすべて 1 とする。
- (i) アンモニア水溶液中の銀-銀イオンの電極電位について以下の(1)と(2)に答えよ。
- (1) この電極電位は、アンモニアが銀イオンと錯体を形成するとどのように変化するか。電位とアンモニア濃度との関係式を導き簡潔に記せ。ただし、銀イオンはアンモニアと 1:1 および 1:2 の錯体を生成するものとする。また、それぞれの錯体の全生成定数を β_1 および β_2 とする。
- (2) このアンモニア水溶液の pH を下げると、電位はどのように変化するか。水素イオン濃度による電位の変化を表す式を示して簡潔に記せ。ただし、アンモニウムイオンの酸解離定数を K_a とする。
- (ii) 参照電極として通常用いられる銀-塩化銀電極 $Ag | AgCl, KCl$ の電位は、内部溶液中の塩化カリウムの濃度すなわち塩化物イオンの濃度とともにどのように変化するか。電位と塩化物イオン濃度との関係式を導き簡潔に記せ。ただし、塩化銀の溶解度積を $K_{sp,AgCl}$ とする。

平成 22 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。

下図は、ある圧力 p における物質の Gibbs エネルギー G と温度 T の関係を描いたものである。図を参考にして問いに答えよ。



(i) Gibbs エネルギー G と圧力 p および温度 T の関係を表す式を次の(1)~(4)から選び番号で答えよ。また、導出過程も記せ。

(1) $dG = SdT - Vdp$

(2) $dG = -SdT + Vdp$

(3) $dG = VdT - Sdp$

(4) $dG = -VdT + Sdp$

(ii) 図中の(a), (b), (c)は、それぞれ固体、液体、気体のどれに該当するか。理由とともに答えよ。

(iii) 定圧条件下で固体を加熱すると融解して液体になる。理由を図にもとづいて記せ。

(iv) 一般に、固体に圧力を加えると融点が増加する。理由を図にもとづいて記せ。

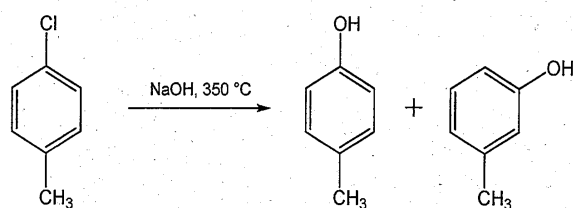
(v) 氷に圧力を加えると融点が低下する。理由を図にもとづいて記せ。

平成 22 年度 広島大学大学院理学研究科入学試験問題

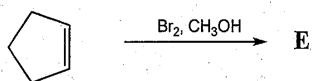
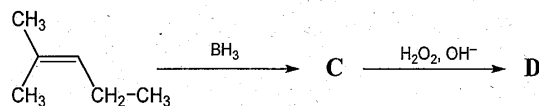
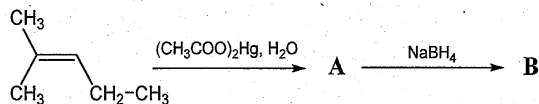
化学 専攻	専門科目
-------	------

〔Ⅲ〕 以下の問(a)と(b)に答えよ。

- (a) 以下の反応は、位置異性体の 1:1 混合物を与える。この反応の反応機構を示し、異性体混合物がほぼ同じ割合で得られる理由を簡潔に記せ。



- (b) 以下に示した反応は位置および立体選択的に進行し、主生成物 A～E を与える。生成物 A～E の構造を立体化学がわかるように記せ。また、これらの反応の選択性がどのような理由で発現するのか、反応中間体あるいは遷移状態の構造を示して説明せよ。



平成 22 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

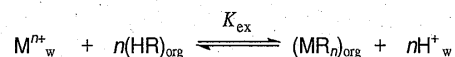
[1] 以下の問(a)と(b)に答えよ。

(a) 次の文を読み、以下の問い (i) ~ (iii) に答えよ。

電荷 Z^+e と Z^-e をもつ正負のイオンが距離 r 離れているときの静電ポテンシャルエネルギーは $Z^+Z^-e^2/(4\pi\epsilon_0r)$ と表される。ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率である。 r が小さくなると静電ポテンシャルエネルギーの絶対値は大きくなるが、イオンは点電荷ではないので、 r がきわめて小さくなると反発し合う。ボルンはこの反発のエネルギーを B/r^n で表した。ここで、 B は定数、 n はボルンの指数である。 n は、Ne と Ar の電子配置ではそれぞれ 7 と 9 とする。

- (i) アボガドロ定数 N 、マーデルング定数 A を用いて、イオン化合物の格子エネルギーを表すボルン-ランデの式を導け。
- (ii) NaCl 型構造のマーデルング定数を与える級数の最初の 3 項を記せ。
- (iii) MgO と NaCl はどちらも NaCl 型構造であり、イオン間の距離はそれぞれ 2.1 Å と 2.8 Å である。MgO と NaCl の格子エネルギーはどちらがどの程度大きいのか、理由とともに記せ。

(b) 有機溶媒中の一塩基酸の抽出試薬 HR を用いて、水溶液中の n 価の金属イオン M^{n+} が錯体 MR_n として有機相へ抽出されるとする。次の平衡で表される単純な抽出系であるとし、以下の問い (i) と (ii) に答えよ。M の分配比 D は有機相と水相における M の濃度比であり、実験により得られるものとする。また、添字 w と org はそれぞれ水相と有機相を示す。



- (i) M の分配比 D を、 M^{n+} の抽出定数 K_{ex} 、有機相中の HR 濃度 $[HR]_{org}$ および水相中の水素イオン濃度 $[H^+]_w$ を用いて表せ。
- (ii) 金属イオンの電荷 n を決めるには、どのような実験を行えばよいかを簡潔に記せ。

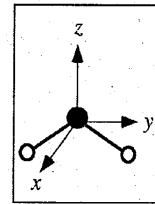
平成 22 年度 広島大学大学院理学研究科入学試験問題

化学専攻	専門科目
------	------

[2] 以下の問い (i) ~ (iii) に答えよ。

水分子は C_{2v} 点群に属する。 C_{2v} 点群の指標表を以下に示す。この指標表をもとに、水分子の並進、回転、振動運動が C_{2v} 点群のどの既約表現に属するか決定できる。

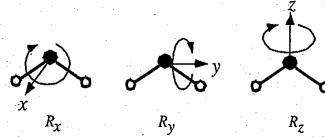
	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	並進	回転
A_1	1	1	1	1	(a)	(e)
A_2	1	1	-1	-1	(b)	(f)
B_1	1	-1	1	-1	(c)	(g)
B_2	1	-1	-1	1	(d)	(h)



(i) 水分子の並進運動(T_x, T_y, T_z)は座標(x, y, z)と同じ表現に属する。 T_x, T_y, T_z がそれぞれ指標表の欄(a)~(d)のどれに該当するか答えよ。

(ii) 水分子の回転運動(R_x, R_y, R_z)は、右図の

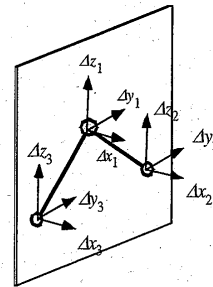
ように表される。 R_x, R_y, R_z がそれぞれ指標表の欄(e)~(h)のどれに該当するか答えよ。



(iii) 水分子の各原子の変位座標を右下図に示す。

対称操作 R に対して三つの原子の変位座標がどのように変わるかを行列で表すと次式になる。ここで、 $[X]$ は 9×9 の行列である。問い(1)~(3)に答えよ。

$$R \begin{pmatrix} \Delta x_1 \\ \Delta y_1 \\ \Delta z_1 \\ \Delta x_2 \\ \Delta y_2 \\ \Delta z_2 \\ \Delta x_3 \\ \Delta y_3 \\ \Delta z_3 \end{pmatrix} = [X] \begin{pmatrix} \Delta x_1 \\ \Delta y_1 \\ \Delta z_1 \\ \Delta x_2 \\ \Delta y_2 \\ \Delta z_2 \\ \Delta x_3 \\ \Delta y_3 \\ \Delta z_3 \end{pmatrix}$$



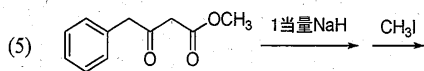
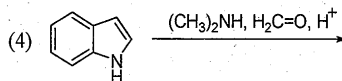
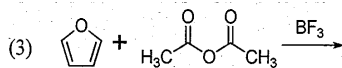
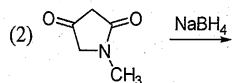
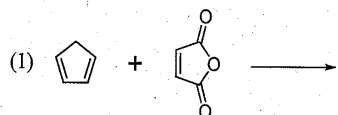
- (1) 各対称操作に対する行列 $[X]$ の指標をそれぞれ求めよ。
- (2) (1) で得られた指標表の組は可約表現になっている。これを既約表現に簡約せよ。
- (3) (2) で得られた既約表現をもとに水分子の基準振動の既約表現をすべて求めよ。

平成 22 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) 次の(1)~(5)に示した反応の生成物の構造を記せ。なお、生成物が複数考えられる場合は主生成物の構造を記せ。また、ジアステレオマーが生成する場合は、生成物の立体化学がわかるように記せ。



(b) ジアステレオマー**1** および **2** の Cope 転位反応は立体特異的に進行する。**1** および **2** が反応したときの主生成物をそれぞれ記し、主生成物が選択的に生成する理由を、それぞれの反応の遷移状態の構造を示して説明せよ。また、**1** と **2** の反応はどちらが速いと予測されるか。その予測に至った理由を記せ。

