

平成 22 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 22 年 1 月 21 日 13 : 30 ~ 16 : 30

注 意 事 項

- 以下の用紙が配布されている。

問題用紙 (表紙を含む。)	8 枚
解答用紙	8 枚
下書用紙	1 枚
- 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。
- 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。
- 解答用紙及び下書用紙の全てに受験番号を記入せよ。
- 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〕以下の問(a)と(b)に答えよ。

(a) 12族の元素 Zn, Cd, Hg に関する以下の問い (i) ～ (iii) に答えよ。

- (i) 三つの元素の電子配置を記せ。
- (ii) これらの元素は高周期になるにしたがって第一イオン化エネルギーが大きくなる。この理由を説明せよ。
- (iii) 上問 (ii) の傾向は一般に何とよばれるか。

(b) Cu^{2+} の酸化還元反応について、次の問い (i) と (ii) に答えよ。ただし、酸化還元電位はすべてネルンストの式にしたがうものとする。また、絶対温度を T 、Faraday 定数を F 、気体定数を R とすると、 $2.30RT/F$ は 0.059 V であるとせよ。

- (i) $\text{Cu}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$ の標準酸化還元電位 $E^\circ_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)}$ は、 Cu^+ が不均化反応を起こすので直接測定することができない。 Cu^{2+}/Cu 系と Cu^+/Cu 系の標準酸化還元電位 $E^\circ_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = 0.34 \text{ V}$ と $E^\circ_{(\text{Cu}^+/\text{Cu})} = 0.53 \text{ V}$ を用いて、 $E^\circ_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)}$ を有効数字2桁で求めよ。
- (ii) 上問 (i) の系に Γ を加えると難溶性物質 CuI が生成し不均化反応は抑えられる。このとき $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$ 系の標準酸化還元電位 $E^\circ_{(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI})}$ は何 V か。 CuI の溶解度積を $K_{\text{sp}}(\text{CuI}) = 10^{-12} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ として有効数字2桁で求めよ。

平成 22 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〕以下の問い (i) ~ (iv) に答えよ。

(i) 2 原子分子の振動分配関数 q が次式で表されることを示せ。

$$q = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/(kT)}}$$

ただし、 h は Planck 定数、 ν は固有振動数、 k は Boltzmann 定数、 T は温度である。
また、2 原子分子を調和振動子とみなし、最低振動準位のエネルギーを振動エネルギーの基準にとる。

(ii) 高温極限 ($h\nu \ll kT$) では上問 (i) の振動分配関数 q が

$$q = \frac{kT}{h\nu}$$

と表されることを示せ。

(iii) 水素分子 (H_2) と重水素分子 (D_2) の換算質量の比 ($\mu_{\text{H}_2}/\mu_{\text{D}_2}$) はいくらか。

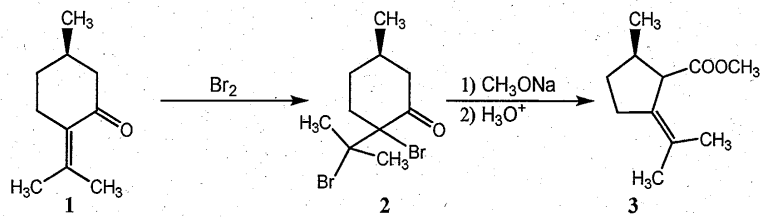
(iv) 高温極限での水素分子 (H_2) と重水素分子 (D_2) の振動分配関数の比 ($q_{\text{H}_2}/q_{\text{D}_2}$) はいくらか。

平成 22 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
-------	------

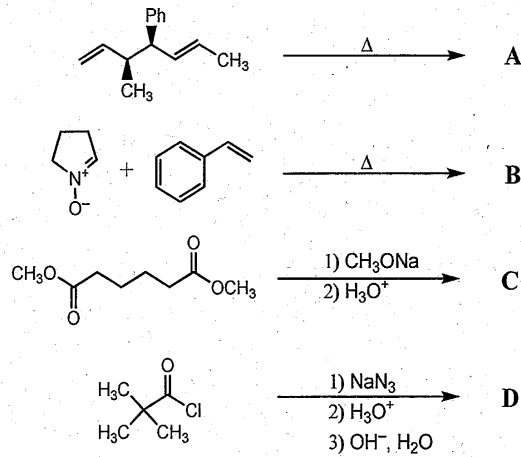
〔Ⅲ〕 以下の問(a)~(c)に答えよ。

(a) 次の問い (i) ~ (iii) に答えよ。

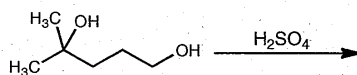


- (i) 化合物 1 の不斉中心の立体化学を *R* または *S* で表示せよ。
 (ii) 化合物 2 は立体異性体の混合物として生成する。それらの構造式をすべて示せ。
 (iii) 化合物 2 から化合物 3 が生成する反応の機構を記せ。

(b) 以下の反応の主生成物 A~D の構造式を記せ。



- (c) 4-メチル-1, 4-ペンタンジオールを硫酸で処理したところ単一の生成物が得られた。
この化合物の¹H NMR (CDCl₃)は、δ 1.2 (s, 6H), 1.5-2.3 (m, 4H), 3.81 (bt, *J* = 7 Hz, 2H)
であった。生成物の構造式と生成物に至る反応機構を示せ。



平成 22 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] 以下の問(a)と(b)に答えよ。

- (a) 硫化カドミウム CdS は 477 nm 以下の波長の光を吸収する黄色の半導体である。CdS について、以下の問い (i) と (ii) に答えよ。ただし、Planck 定数 $h = 6.63 \times 10^{-34}$ J s, Boltzmann 定数 $k = 1.38 \times 10^{-23}$ J K⁻¹, 光速 $c = 3.00 \times 10^8$ m s⁻¹ を用いよ。
- (i) CdS の半導体ギャップはいくらか。単位をジュール (J) とし、有効数字 3 桁で答えよ。
- (ii) CdS の電気抵抗の温度依存性を示すグラフの概略を描け。
- (b) 水溶液中での一塩基酸の酸塩基指示薬 HR の酸解離定数 pK_a は、波長 λ におけるこの溶液の吸光度 A_λ の pH 依存性を利用して決定することができる。次の問い (i) ~ (iii) に答えよ。
- (i) この指示薬の酸型の濃度 $[HR]$ と塩基型の濃度 $[R^-]$ を用いて pK_a と pH の関係を表す式を示せ。
- (ii) pH が極めて低い ($[HR] \gg [R^-]$) ときの吸光度 $A_{\lambda A}$, pH が極めて高い ($[R^-] \gg [HR]$) ときの吸光度を $A_{\lambda B}$ とする。ランベルトーベールの法則が成り立つものとして、この指示薬の濃度 c とセルの光路長 l を用いて、酸型 HR と塩基型 R⁻ のモル吸光係数 $\epsilon_{\lambda HR}$, $\epsilon_{\lambda R^-}$ をそれぞれ表せ。ただし、波長 λ での光の吸収は溶液中の HR および R⁻ のみによって起こるものとする。
- (iii) 上問 (i) と (ii) で得た関係式を用いて、 pK_a を決定する方法を簡潔に説明せよ。

平成 22 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) クロロベンゼン分子について、次の問い(1)~(4)に答えよ。

- (1) この分子のもつ対称要素の個数を答えよ。また、それらを図に示せ。
- (2) この分子が属する点群を答えよ。
- (3) この点群には既約表現がいくつあるか。
- (4) クロロベンゼンと同じ点群に属するベンゼンの塩素二置換体の構造式をすべて書け。またその名称を記せ。


(ii) エチレンについて、各炭素原子の、分子平面に垂直な p 軌道だけを考慮するヒュッケル法を適用して分子軌道を求める。次の問い(1)~(4)に答えよ。

- (1) ヒュッケル法を適用する際の基底関数の総数を求めよ。
- (2) 得られる分子軌道の総数を求めよ。
- (3) 分子軌道および軌道エネルギーを求めよ。導出過程も示すこと。
- (4) 炭素原子間の π 結合の結合次数を求めよ。導出過程も示すこと。


平成 22 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] オキシムをアミドに変換する反応である Beckmann 転位について、次の問い (i) ~ (iii) に答えよ。

(i) プロピオフェノン ($\text{PhCOCH}_2\text{CH}_3$) と塩酸ヒドロキシルアミンからオキシムを合成する反応の反応機構を、電子の動きがわかるように一段階ずつ矢印 () で図示せよ。生成物のオキシムが二種類得られる可能性があるが、立体化学を明記して二種類の生成物を記せ。

(ii) 通常、溶媒としてアルコールを用いるが、酢酸ナトリウムなどを添加して、pH を弱酸性~中性付近に維持して反応を促進する。その理由を反応機構にもとづいて説明せよ。

(iii) 上問 (i) の反応で生成した二種類のオキシムを分離したのち、塩化 *p*-トルエンスルホンと水酸化ナトリウムを入れて加熱することにより、Beckmann 転位反応が起こる。反応機構を電子の動きがわかるように一段階ずつ矢印 () で図示し、それぞれのオキシムからの生成物を記せ。