

平成 23 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 22 年 8 月 23 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 23 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
------	------

以下の必須問題〔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〕以下の問い(a)と(b)に答えよ。

(a) 第4周期の以下の元素について、問い(i)～(iv)に答えよ。

	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn
第一イオン化エネルギー (kJ mol ⁻¹)	418.8	589.8	633.1	658.8	650.9	652.9	717.3
第二イオン化エネルギー (kJ mol ⁻¹)	3052.0	1145.4	1235.0	1309.8	1364.8	1590.6	1508.5
融点(°C)	63.7	839	1541	1668	1902	1907	1246

- (i) 第二イオン化エネルギーはどの軌道から電子を失うエネルギーに相当するか。それぞれの元素について答えよ。
- (ii) K の第二イオン化エネルギーが Ca のそれと比べて大きい理由を説明せよ。
- (iii) Mn の第二イオン化エネルギーが Cr のそれより小さい理由を説明せよ。
- (iv) K と Ca の融点が大きく異なる理由を、イオン化エネルギーの相違にもとづいて説明せよ。

(b) 硫酸塩の沈殿生成平衡について、問い(i)と(ii)に答えよ。ただし、溶液中に存在する化学種の活量係数はすべて1とし、濃度の単位は mol dm⁻³とする。また、体積変化は無視できるものとする。

- (i) バリウムイオンとカルシウムイオンの濃度がそれぞれ 1.0×10^{-2} mol dm⁻³である混合溶液に硫酸イオンを少量ずつ加え、一方のイオンのみを 99.9 %以上沈殿させて、もう一方のイオンを沈殿させないようにする。このような分離が可能となる硫酸イオン濃度の範囲を有効数字2桁で求めよ。ただし、硫酸バリウム、硫酸カルシウムの溶解度積はそれぞれ 1.0×10^{-10} , 2.5×10^{-5} とする。
- (ii) カルシウムイオン濃度が 1.0×10^{-2} mol dm⁻³である溶液に塩酸を添加したところ、硫酸カルシウムが沈殿しはじめるまでに加えた硫酸イオンの濃度が、塩酸を添加しない場合と比較して2倍になった。このときの水素イオン濃度はいくらか。有効数字2桁で求めよ。ただし、硫酸水素イオンの酸解離定数は 1.2×10^{-2} とする。

平成 23 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) ~ (iv) に答えよ。

体積を変えることができる容器に入った圧力 p_0 、体積 V_0 、温度 T_0 の気体がある。気体の物質量は 1 mol であり、気体は理想気体として扱えるとする。なお、解答には、指定された物理量以外に気体定数 R および熱容量比 γ を用いてもよい。

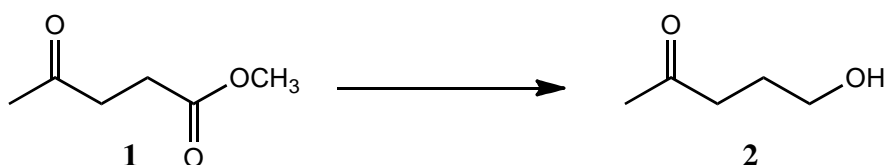
- (i) 圧力 p_0 、体積 V_0 、温度 T_0 の気体を定温可逆膨張させたところ、圧力が p_1 になった。このとき気体がした仕事を p_0 、 p_1 、 T_0 を用いて表せ。
- (ii) 圧力 p_0 、体積 V_0 、温度 T_0 の気体に対して、外圧を急激に p_2 に変えて定温不可逆膨張させた。このとき気体がした仕事を p_0 、 p_2 、 V_0 を用いて表せ。
- (iii) 圧力 p_0 、体積 V_0 、温度 T_0 の気体を断熱可逆膨張させたところ、圧力が p_3 になった。操作後の気体の体積を p_0 、 p_3 、 V_0 を用いて表せ。
- (iv) 上問 (iii) の操作後の気体の温度を p_0 、 p_3 、 V_0 を用いて表せ。

平成 23 年度 広島大学大学院理学研究科入学試験問題

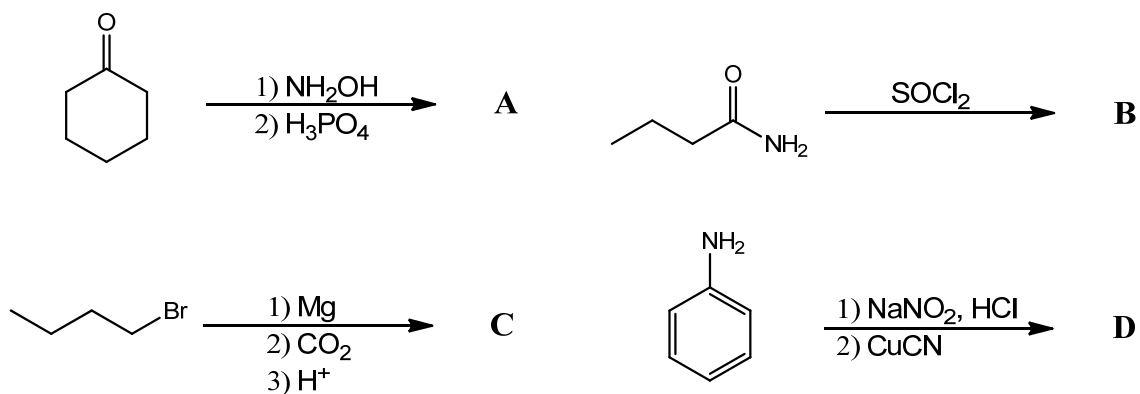
化学専攻	専門科目
------	------

〔Ⅲ〕 以下の問い(a)~(c)に答えよ。

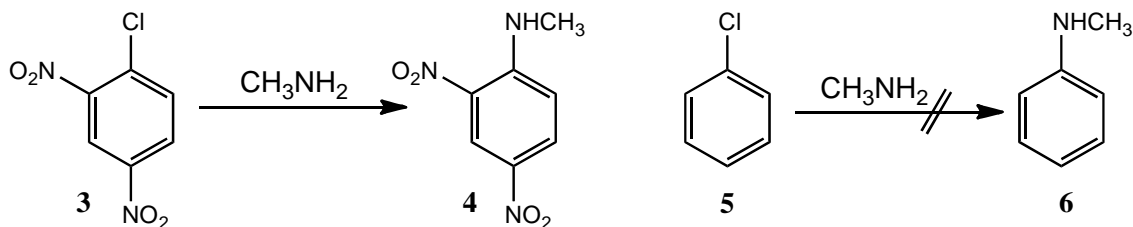
- (a) 化合物 **1** から目的物 **2** を合成する経路を記せ。なお、各段階について試薬と生成物を書け。



- (b) 以下に示した反応の主生成物 **A**~**D** の構造式を記せ。



- (c) 化合物 **3** はメチルアミンと速やかに反応し化合物 **4** が生成する。一方、化合物 **5** はメチルアミンとは反応しない。このように反応性が異なる理由を説明せよ。



平成 23 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] 以下の問い(a)と(b)に答えよ。

(a) 第 4 周期遷移金属錯体に関する以下の問い (i) と (ii) に答えよ。

(i) 結晶場理論にもとづき、次の配位構造をもつ金属錯体の 3d 軌道のエネルギー分裂の様子を図示し、各軌道名 (d_z^2 など) を示せ。

- (1) 正八面体型
- (2) 正四面体型
- (3) 平面正方形型

(ii) 正八面体型の Fe^{2+} 錯体や Fe^{3+} 錯体の中には、高スピン状態と低スピン状態の両方をとるものがある。これらの電子配置 (鉄2価と3価、それぞれの高スピン状態と低スピン状態の四つ) を結晶場理論にもとづき、図示せよ。また鉄3価の高スピン錯体と低スピン錯体の着色の程度の差について理由とともに記述せよ。

(b) 以下の問いに答えよ。

水溶液の pH は、ガラス電極と外部参照電極との間で次のような電池を構成し、このとき生じる起電力を測定して求める。



pH 測定について以下の問い(1)と(2)に答えよ。ただし、電位はすべて Nernst の式で表せるとする。

- (1) ガラス電極の電位 E_g と pH の関係を表す式を示せ。ただし、絶対温度を T 、Faraday 定数を F 、気体定数を R とする。
- (2) このガラス電極を用いて $\text{pH} = S_0$ の標準緩衝液と試料溶液において起電力を測定したところ、前者では起電力 E_0 、後者では起電力 E を得たとする。 E_0 と E から試料溶液の pH を求める式を導け。また、試料溶液の pH が 1 だけ異なるときの電位変化を簡潔に説明せよ。

平成 23 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) と (ii) に答えよ。

(i) 以下の問い(1)~(3)に答えよ。

- (1) 電子の全波動関数を一電子波動関数の積で表す近似を何とよぶか。
- (2) この近似を導入すると、電子の波動関数を行列式で表すことができる。その理由を説明せよ。
- (3) その行列式は何とよばれるか。

(ii) 1, 3, 5-ヘキサトリエン分子について、この分子が点群 C_{2h} に属するとして、以下の問い(1)~(4)に答えよ。下に、点群 C_{2h} の指標表を示す。

- (1) この分子に非経験的分子軌道法計算を適用する際に、最小基底関数系を用いる場合の基底関数の総数を求めよ。また、被占軌道の総数はいくつか。
- (2) この分子の π 軌道に入っている電子の総数はいくつか。
- (3) この分子の π 軌道が属する可能性のある既約表現の名称をすべて挙げ、それぞれの既約表現に属する π 軌道の数を書け。
- (4) この分子のすべての π 軌道を模式的に図示せよ。また、それぞれの π 軌道について、既約表現の名称と基底状態において占めている電子数を記せ。

点群 C_{2h}

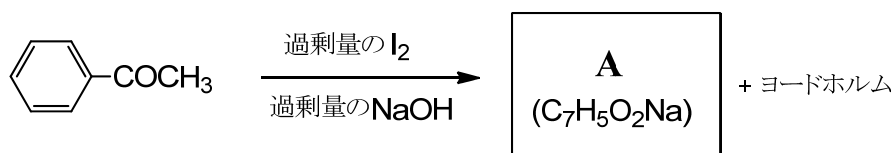
	E	C_2	i	σ_h
A_g	1	1	1	1
B_g	1	-1	1	-1
A_u	1	1	-1	-1
B_u	1	-1	-1	1

平成 23 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] 以下の問い(a)と(b)に答えよ。

- (a) ヨードホルム反応は、メチルケトンからカルボン酸とヨードホルムを生成する反応であり、カルボン酸の合成や官能基の定性分析法として用いられている。以下の化合物のヨードホルム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（ \curvearrowright ）で図示し、化合物 **A** の構造式を記せ。



- (b) ジアゾメタンは爆発性があり、取り扱いには細心の注意が必要であるが、カルボン酸やカルボニル化合物との反応の試薬として、有機化学においてよく用いられている。以下の二つの化合物とジアゾメタンの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（ \curvearrowright ）で図示し、化合物 **B** および **C** の構造式を記せ。

