

平成 25 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 24 年 8 月 24 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

選択問題指定用紙 1 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 . 解答用紙 , 選択問題指定用紙及び下書用紙の全てに受験番号を記入せよ。

4 . 解答は問題ごとに指定された用紙を用い , 用紙の枠内に記入せよ。

5 . 試験終了時には , 全ての解答用紙 , 選択問題指定用紙及び下書用紙を提出すること。

平成 25 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〔 〕～〔 〕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。

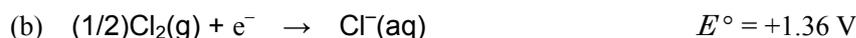
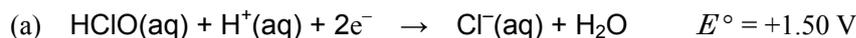
必須問題

〔 〕以下の問い()～()に答えよ。

() 次の化合物(a)～(c)の構造を VSEPR 則にもとづいて推定し、立体構造がわかるように図示せよ。中心元素が非共有電子対をもつときは、図に書き加えよ。



() 酸性水溶液中において HClO と Cl₂ は、次の式(a)と(b)で表される半反応に対し、それぞれ+1.50 V と+1.36 V の標準酸化還元電位をもつ。この値を用いて、HClO から Cl₂を生じる反応の標準酸化還元電位を求めよ。



() 水溶液中で金属イオン M と配位子 L が反応して ML, ML₂, …, ML_n が順次生じる反応の各段階の平衡定数をそれぞれ K₁, K₂, …, K_n と表し、K_n = [ML_n]/([ML_{n-1}][L]) とする。また、次の平衡式の全生成定数を β_n とする。



金属イオン M に n 個の配位子 L が結合した錯体に対する log β_n の値を表1に与えた。

- (1) 全生成定数 β_n と K_n (n = 1 ~ n) との関係を表す式を導け。
- (2) 次の(a)と(b)の反応の平衡定数 K_{Co2} と K_{Co5} を求めよ。得られた K_{Co2} と K_{Co5} はどちらが大きいか比較し、その理由を述べよ。



- (3) [Co(NH₃)₂]²⁺ の β₂ よりも [Co(en)]²⁺ の β₁ が大きい理由を述べよ。
- (4) [Ag(py)₂]⁺ の β₂ よりも [Ag(bpy)]⁺ の β₁ が小さい理由を述べよ。

表1

M	L	log β _n					
		n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5	n = 6
Co ²⁺	NH ₃	2.11	3.74	4.79	5.55	5.73	5.11
Co ²⁺	en	5.96	10.8	14.1			
Ag ⁺	py	2.06	4.18				
Ag ⁺	bpy	3.03	6.67				

en = ethylenediamine, py = pyridine, bpy = 2,2'-bipyridine

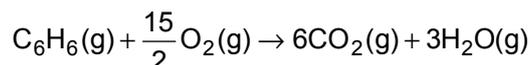
平成 25 年度 広島大学大学院理学研究科入学試験問題

化 学 専 攻

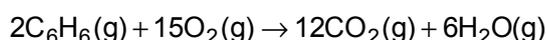
専 門 科 目

[] 以下の問い(a)~(d)に答えよ。

(a) 次の化学反応



の標準反応エンタルピー $\Delta_r H_{298}^\circ$ は $-3173 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。同じ化学反応を



と表記すると、 $\Delta_r H_{298}^\circ$ は $-6346 \text{ kJ mol}^{-1}$ となる。単位 kJ mol^{-1} は 1 mol あたりのエネルギーを意味しているが、何について 1 mol あたりのエネルギーを表しているか説明せよ。

(b) 理想気体 A と理想気体 B からなる混合気体があるとする。気体 A の物質量 n_A と気体 B の物質量 n_B の間に $n_A < n_B$ の関係があるとき、混合気体中の気体 A の部分モル体積 V_A と気体 B の部分モル体積 V_B の関係は次のいずれになるか。該当する番号を選び、理由とともに答えよ。

$$(1) V_A > V_B \quad (2) V_A = V_B \quad (3) V_A < V_B$$

(c) 化学反応の標準反応 Gibbs エネルギー $\Delta_r G^\circ$ の値が 0 であっても、化学反応が反応開始時にすでに平衡に到達しているとはいえないのはなぜか。理由を記せ。

(d) 単一相の単一物質に関する熱力学関数 X の微小変化 dX は体積 V と温度 T の微小変化により

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_V dT$$

と表すことができる。また、 dX は圧力 p と温度 T の微小変化により

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_p dT$$

と表すこともできる。なぜ、変数を取り替えることができるのか。理由を説明せよ。また、 dX を圧力 p と体積 V の微小変化により表すことができるかどうか、理由とともに答えよ。

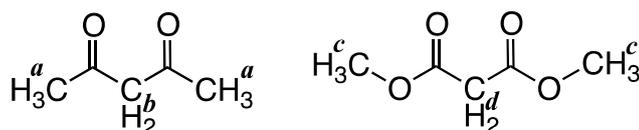
平成 25 年度 広島大学大学院理学研究科入学試験問題

化 学 専 攻

専 門 科 目

[] 以下の問い () ~ () に答えよ。

() 次の二つの化合物の H^a, H^b, H^c, H^d を酸性度の高い順番に並べよ。また, その理由を説明せよ。



() Friedel-Crafts アルキル化反応に関する以下の問い(1)と(2)に答えよ。

- (1) ベンゼンと 1-クロロブタンを, 塩化アルミニウムを触媒として 0 で反応させた場合, 目的の *n*-ブチルベンゼンだけでなく, *sec*-ブチルベンゼンが多量に生成する。この反応条件では, 速度支配生成物が得られていると考えられるが, *sec*-ブチルベンゼンが得られる理由を, この反応の反応機構を一段階ずつ矢印() で図示して説明せよ。
- (2) ベンゼンと 1 当量の 2-クロロ-2-メチルプロパンとの反応では, 主生成物として, *p*-ジ-*tert*-ブチルベンゼンが生成する。目的の *tert*-ブチルベンゼンは少量しか得られず, 未反応のベンゼンが残る。この反応も速度支配であると考えて, *p*-ジ-*tert*-ブチルベンゼンが主生成物として得られる理由を説明せよ。

() カルボン酸誘導体と求核試薬の反応性に関する以下の問い(1)~(3)に答えよ。

- (1) カルボン酸誘導体であるアミド, エステル, 酸塩化物をアルカリ加水分解する際, 水酸化物イオン(OH^-)に対する反応性が異なる。アミド, エステル, 酸塩化物を反応性の高い順番に並べ, 理由を説明せよ。
- (2) カルボン酸誘導体のボラン(BH_3)還元では, ボランがホウ素の空軌道にカルボニル酸素の電子対を受け入れることにより, 反応が開始する。アミドとボランの反応の反応機構を *N,N*-ジメチルアセトアミド ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$) を例に電子の動きがわかるように一段階ずつ矢印() で図示せよ。
- (3) アミド, エステル, 酸塩化物を, ボラン還元に対する反応性の高い順番に並べ, 理由を説明せよ。

平成 25 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) 結晶構造に関する以下の問い () ~ () に答えよ。

() 立方格子を描き, (110)面を示せ。

() α -Fe は(110)面による X 線回折を示すのに対し, Cu は示さない。その理由を図を用いて説明せよ。なお, α -Fe は体心立方構造であり, Cu は面心立方構造である。

() NaCl と KCl はどちらも塩化ナトリウム型構造であり, ほぼ同じ X 線回折パターンを示す。しかし, NaCl は(311)面による弱い回折など, KCl には見られない X 線回折を示す。その理由を簡潔に文章で説明せよ。

(b) 金属カルボニル化合物に関する以下の問い () ~ () に答えよ。

() 次の化合物が 18 電子則にしたがうように x, y の数字を答えよ。



() Mn と CO のみからなる化合物のうち, 室温で単離可能であり, 電氣的に中性な化合物の立体構造を一つ描け。

() $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$, $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ では赤外スペクトルに現れる CO 伸縮振動の波数はそれぞれ 1860, 2000, 2090 cm^{-1} である。この波数変化の理由を説明せよ。

平成 25 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(a) ~ (c)に答えよ。必要に応じて次の値を用いること。

Boltzmann 定数 $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$, Planck 定数 $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$,

電気素量 $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$, 光速 $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$, 電子の質量 $m_e = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$

(a) 波長 $1.0 \mu\text{m}$ の光子 2 個のエネルギーを次の 3 つの単位, 波数(cm^{-1}), 振動数(Hz), 電子ボルト(eV)で求め, それぞれの値を有効数字 2 桁で答えよ。計算過程も記せ。

(b) 水素原子の波動関数に関する以下の問い () と () に答えよ。ただし, r は原子核と電子との距離, a_0 は Bohr 半径である。

() $1s$ 軌道は $\psi_{1s}(r) = (1/\sqrt{\pi a_0^3}) e^{-r/a_0}$ と表せる。この関数の形を, 縦軸に $\psi_{1s}(r)$, 横軸に r をとり, グラフで示せ。また, 軸と交差する点の座標も記せ。

() $2s$ 軌道は $\psi_{2s}(r) = (1/\sqrt{32\pi a_0^3}) (2 - r/a_0) e^{-r/2a_0}$ と表せる。この関数の形を, 縦軸に $\psi_{2s}(r)$, 横軸に r をとり, グラフで示せ。また, 軸と交差する点の座標も記せ。

(c) 原点 O を中心とした半径 r の円周上を, 質量 m_e の電子が運動している (図 1)。この電子の波動関数は, $\psi(\theta) = A e^{in\theta}$ となり, エネルギー固有値は, $E = n^2 h^2 / (8\pi^2 m_e r^2)$ となる。以下の問い () ~ () に答えよ。

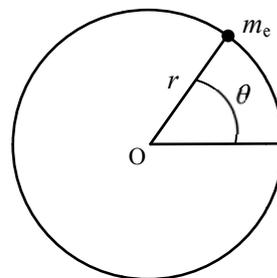


図 1. 円周上を運動する電子

- () 規格化定数 A を求めよ。
- () 波動関数が満たす境界条件を記せ。
- () 上問 () の条件を満たす n の値を求めよ。
- () ベンゼンや[18]アヌレン (図 2) などの環状分子では, π 電子が環上を運動していると見なすことができる。ベンゼンは波長 250 nm に第一吸収帯を与える。[18]アヌレン分子を平面と仮定し, その直径がベンゼンの 3 倍とすると, 予測される[18]アヌレンの第一吸収帯の波長を, 有効数字 2 桁で答えよ。計算過程も記せ。

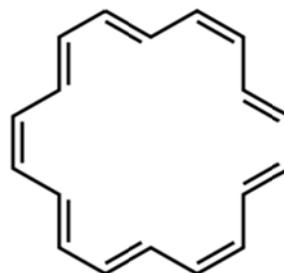


図 2. [18]アヌレンの分子構造

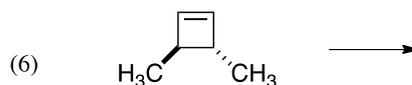
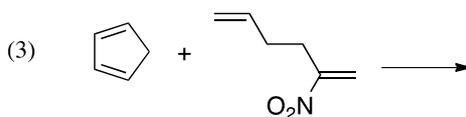
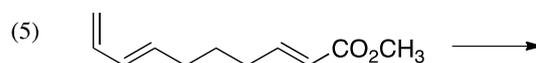
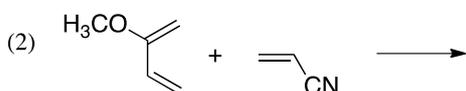
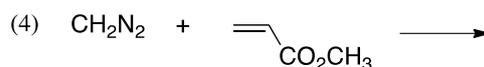
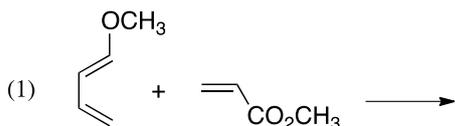
平成 25 年度 広島大学大学院理学研究科入学試験問題

化学 専攻

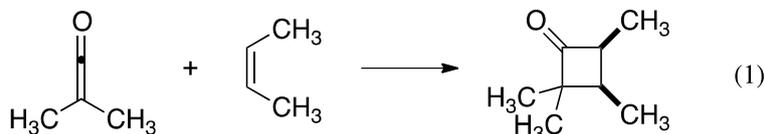
専門科目

〔 3 〕 ペリ環状反応に関する以下の問い () ~ () に答えよ。

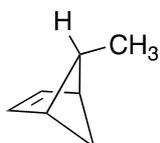
() 次の熱的付加環化反応(1)~(5)と電子環状反応(6)で生じる主生成物の構造を記せ。必要な場合は、その構造の立体化学がわかるように記せ。



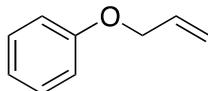
() エチレン 2 分子から熱的[2+2]付加環化反応で、シクロブタンは生じない。一方、ジメチルケテンと 1,2-ジメチルエチレンとの熱反応¹は立体特異的に進行し、シクロブタン誘導体が生じる。エチレン 2 分子の熱反応でシクロブタンが生じない理由を述べよ。また、ジメチルケテンと 1,2-ジメチルエチレンの熱的[2+2]付加環化反応が起こる理由を説明せよ。



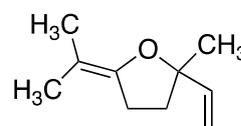
() 次の化合物 1~3 のシグマトロピー転位反応で生じる主生成物の構造を記せ。ただし、1 の反応は[1,3]シグマトロピー転位反応であり、2 および 3 の反応は[3,3]シグマトロピー転位反応である。



1



2



3