

平成 26 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 25 年 8 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

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 26 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〕 次の問い(a)と(b)に答えよ。

(a) 分子やイオンの電子構造と性質に関する以下の問い (i) ～ (iv) に答えよ。

(i) O_2^+ , O_2 , O_2^- , O_2^{2-} について O 原子間の結合の長い順に不等号 (>) を用いてならべよ。

(ii) (i) の四つの分子種の中で常磁性を示すものをすべて挙げ，それぞれについて基底状態の全スピン量子数を答えよ。

(iii) フッ素と酸素との化合物の中で， OF_2 が比較的安定な化合物として知られている。 OF_2 の O と F の酸化数を答えよ。

(iv) 常温常圧では酸素は O_2 として安定に存在するが，同族元素の硫黄では S_8 が安定である。理由を述べよ。

(b) 酸と塩基に関する以下の問い (i) と (ii) に答えよ。

(i) 以下の(1)～(3)の各組み合わせについて，ブレンステッド酸として強い順に不等号 (>) を用いてならべよ。

(1) HF, HCl, HBr, HI

(2) SnH_4 , SbH_3 , H_2Te

(3) $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, H_2O

(ii) BF_3 と BCl_3 のルイス酸としての強さは，フッ素が塩素よりはるかに高い電気陰性度をもつため $BF_3 > BCl_3$ となると予想されるが，実際は $BF_3 \ll BCl_3$ である。この理由を説明せよ。

平成 26 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〕以下の問い(a)~(c)に答えよ。

(a) 単原子分子気体の並進運動に関する Boltzmann 分布式

$$\frac{n_i}{N} = \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{q}$$

にもとづいて、以下の問い (i) ~ (iii) に答えよ。式中の n_i は並進運動エネルギー準位 i の占有分子数、 N は全分子数、 g_i は準位 i の縮重度、 ε_i は準位 i のエネルギー、 k は Boltzmann 定数、 T は熱力学温度、 q は分子分配関数である。

(i) 定温定容条件下で全分子数 N が増加するとき、分子分配関数 q はどのように変化するか。次の三つの中から選び、理由とともに記号で答えよ。

(ア) 減少する (イ) 増加する (ウ) 変化しない

(ii) 定温条件下で容器の体積が増加するとき、分子分配関数 q はどのように変化するか。次の三つの中から選び、理由とともに記号で答えよ。

(ア) 減少する (イ) 増加する (ウ) 変化しない

(iii) 定容条件下で温度が上昇するとき、最低エネルギー準位 ($i=0$) の占有分子数 n_0 はどのように変化するか。次の三つの中から選び、理由とともに記号で答えよ。

(ア) 減少する (イ) 増加する (ウ) 変化しない

(b) 温度 300 K において、体積 0.50 dm^3 、物質質量 1.0 mol の気体窒素と、体積 2.0 dm^3 、物質質量 1.0 mol の気体酸素がある。この二種類の気体を温度 300 K、体積 1.0 dm^3 の容器に入れて混合した。混合にともなうエントロピー変化 (J K^{-1} 単位) を有効数字 2 桁で求めよ。なお、気体はすべて理想気体であるとする。また、必要であれば、 $\ln 2 = 0.693$ および気体定数 $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を用いよ。

(c) 一般に、溶液の沸点は溶媒の沸点より高く (沸点上昇)、溶液の融点は溶媒の融点より低い (凝固点降下)。溶液がこれらの性質をもつ理由を、化学ポテンシャル 対 温度の図 (縦軸: 化学ポテンシャル, 横軸: 温度) を用いて説明せよ。

平成 26 年度 広島大学大学院理学研究科入学試験問題

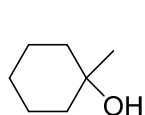
化 学 専 攻

専 門 科 目

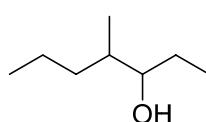
〔Ⅲ〕 以下の問い (i) ~ (iii) に答えよ。

(i) アルコールの酸性条件下での脱水反応によりアルケンを合成することができる。
次の問い(1)と(2)に答えよ。

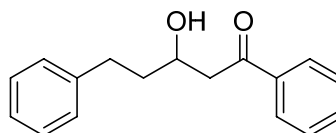
(1) 次のアルコール **1**~**3** の硫酸水溶液中での脱水反応で優先して生じるアルケンの構造をそれぞれ記し、それらのアルケンが優先して生じる理由も記せ。



1

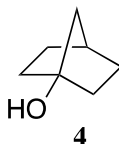


2



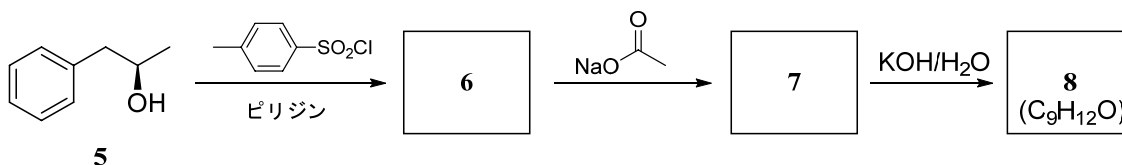
3

(2) bicyclo[2.2.1]heptan-1-ol (**4**)の硫酸水溶液中での脱水反応は進行せず、アルケンの生成は確認できない。その理由を記せ。



4

(ii) (*R*)-1-phenylpropan-2-ol (**5**)を出発原料とする以下の一連の反応を行った。化合物 **6**~**8** の構造を記せ。




5

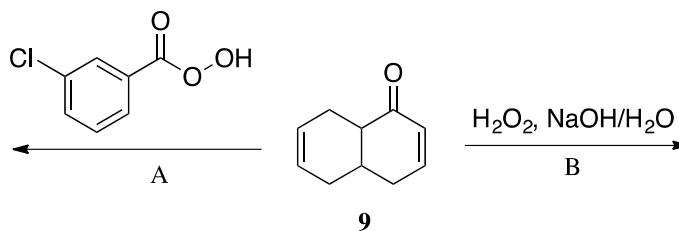
6

7

8

($C_9H_{12}O$)

(iii) 異なる反応条件 A と B で化合物 **9** のモノエポキシ化反応を行った。それぞれの反応条件で主に得られる生成物とその生成機構を電子の流れがわかるように巻き矢印 () を用いて記し、それらの生成物が優先して生じる理由を説明せよ。



9

平成 26 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 (i) と (ii) に答えよ。

(i) 水溶液中での $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ の標準酸化還元電位は 1.23 V である。この酸化還元電位に関する以下の問い(1)と(2)に答えよ。ただし、酸化還元電位はすべて 25 °C での値とし、Nernst の式にしたがうものとする。また、 $2.30RT/F$ は 0.059 V とする。なお、 T は熱力学温度、 F は Faraday 定数、 R は気体定数である。

(1) 上記の半反応の酸化還元電位と pH の関係を表す式を示せ。ただし、 O_2 と H_2O の活量はいずれも 1 とする。

(2) 酸性溶液中での $\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$ の標準酸化還元電位は 1.84 V なので、酸素を通じて Co^{2+} は Co^{3+} に酸化されないが、EDTA が過剰に存在すれば酸化されるか。標準酸化還元電位を計算して答えよ。なお、電位は有効数字 2 桁で求めよ。ただし、過剰の EDTA の存在下では錯体 $[\text{Co}(\text{edta})]^-$ 、 $[\text{Co}(\text{edta})]^{2-}$ だけが生成し、それぞれの錯生成定数は $\beta_{[\text{Co}(\text{edta})]^-} = 10^{41}$ 、 $\beta_{[\text{Co}(\text{edta})]^{2-}} = 10^{16}$ とする。また、その他の副反応はすべて無視できるとする。

(ii) 吸光度測定に関する以下の問い(1)~(3)に答えよ。ただし、セルの光路長は 1 cm とし、Lambert-Beer の法則が成立するものとする。

(1) 一定濃度の一塩基酸 HL の水溶液について、pH を変化させて吸収スペクトルを測定した。ある波長での HL と L^- のモル吸光係数をそれぞれ ϵ_{HL} と ϵ_{L^-} 、HL の酸解離定数を K_a として、吸光度と水素イオン濃度の関係を表す式を導け。

(2) (1)で pH を変化させて得た各スペクトルはある波長における一点で交差した。この交点を何と呼ぶか。また、これが観測される条件を答えよ。

(3) HL を抽出試薬として用いて、水溶液中の 2 価金属イオン M^{2+} を呈色錯体 ML_2 として同体積の有機溶媒へ抽出した。抽出液の吸光度を、試薬ブランクを対照に測定し、 M^{2+} の検量線を作成した。測定波長における ML_2 と HL のモル吸光係数をそれぞれ 3.18×10^4 と $2.74 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ とし、検量線の傾きを有効数字 3 桁で求めよ。ただし、錯体 ML_2 だけが生成し、 M^{2+} は定量的に抽出されるとする。また、抽出平衡時に抽出試薬のほとんどが HL 分子として有機相に存在しているとする。

平成 26 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) エチレン分子において、C 原子は三つの等価な軌道を持ち、それらの軌道は C 原子の 2s 軌道(ϕ_{2s})と二つの 2p 軌道(ϕ_{2py} , ϕ_{2pz})波動関数の線形結合(sp²混成)を用いて、

$$\begin{aligned}\phi_1 &= a \phi_{2s} + b \phi_{2pz} \\ \phi_2 &= a \phi_{2s} + b (\phi_{2py} \sin \theta + \phi_{2pz} \cos \theta) \\ \phi_3 &= a \phi_{2s} + b (-\phi_{2py} \sin \theta + \phi_{2pz} \cos \theta)\end{aligned}$$

と表される。ただし、z-軸を炭素-炭素結合軸、y-軸を分子平面内にとる。また、 θ はそれぞれの軌道間の角度で $\theta = 120^\circ$ である。以下の問い(1)と(2)に答えよ。

- (1) $\phi_1 \sim \phi_3$ について各波動関数の直交条件と規格化条件を用いて、係数 a と b を決定せよ。また係数を求める過程も示せ。
- (2) (1)で得られた各軌道 ($\phi_1 \sim \phi_3$) は、向きが異なるだけで形は同一であることを示せ。

(ii) 以下の文を読み、問い(1)と(2)に答えよ。

平面分子ホルムアルデヒド (H_2CO) は C_{2v} 点群に属する。この分子は、CO 軸に沿った C 原子と O 原子の p 軌道の間で σ 結合を形成し、平面に垂直な p 軌道どうしで π 結合を形成する。O 原子には結合に関与しない p 軌道があり、この軌

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'	
A ₁	1	1	1	1	z, x^2, y^2, z^2
A ₂	1	1	-1	-1	R_z, xy
B ₁	1	-1	1	-1	x, R_y, xz
B ₂	1	-1	-1	1	y, R_x, yz

道は非結合性軌道 (nonbonding orbital) と呼ばれる。この分子は、紫外領域に非結合性軌道から C=O の反結合性軌道への電子遷移 ($n\pi^*$ 遷移) を示すが、吸収強度が非常に弱い遷移である。上に示した C_{2v} 点群の指標表を用い、以下の問いに答えよ。ただし、z-軸を 2 回回転軸、y-軸を分子平面内にとること。

- (1) 下線部において、非結合性軌道および反結合性軌道の既約表現をそれぞれ記せ。
- (2) $n\pi^*$ 遷移は電子遷移としては禁制である。理由を(1)の結果をもとに説明せよ。

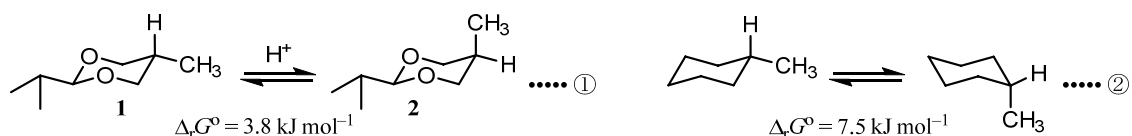
平成 26 年度 広島大学大学院理学研究科入学試験問題

化学 専攻

専門科目

[3] 以下の問い (i) ~ (iii) に答えよ。

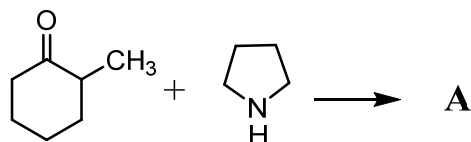
(i) 酸触媒による化合物 **1** と **2** の化学平衡について以下の問い(1)と(2)に答えよ。



(1) 化合物 **1** と **2** のどちらが熱力学的に安定か答えよ。

(2) 反応①の標準反応 Gibbs エネルギーは 3.8 kJ mol^{-1} である。この値はメチルシクロヘキサンの配座変換②の標準反応 Gibbs エネルギー 7.5 kJ mol^{-1} に比べると明らかに小さい。この理由を記せ。

(ii) 2-メチルシクロヘキサノンとピロリジンとを反応させると $A^{1,3}$ -strain のためエナミン **A** が選択的に得られ、異性体であるエナミン **B** はまったく生成しない。以下の問い(1)と(2)に答えよ。



(1) エナミン **A** とエナミン **B** の安定配座を立体化学がわかるように記せ。

(2) エナミン **B** が生成しない理由を図を描いて説明せよ。

(iii) *trans*-bromo-4-(*tert*-butyl)cyclohexane (**3**) と *cis*-bromo-4-(*tert*-butyl)cyclohexane (**4**) の E2 脱離反応はどちらも 4-(*tert*-butyl)cyclohexene を与える。しかし、脱離反応の反応速度は大きく異なる。どちらの構造が容易に脱離反応を起こすか。理由とともに答えよ。

