

平成 27 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 26 年 8 月 28 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

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 27 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) 以下の問い(i)と(ii)に答えよ。

(i) 水素原子では中心に  $1 \text{ fm} (1 \times 10^{-15} \text{ m})$  程度の正電荷をもつ陽子からなる原子核があり、そのまわりに負電荷をもち、陽子の 2000 分の 1 程度の質量の電子が半径  $0.53 \text{ \AA} (0.53 \times 10^{-10} \text{ m})$  程度に広がって存在している。陽子と電子はクーロン力で引き合っており、水素原子は電氣的に中性になっている。電子の分布や運動が Bohr モデルで記述できない理由を 200 字程度で説明せよ。

(ii) 以下の (ア)～(ク) の原子またはイオンの基底状態の電子配置を、 $(1s)^2(2s)^2 \dots$  または  $[\text{Ne}](3s)^2 \dots$  の表記で書け。

(ア) K            (イ) Cr            (ウ) Mn            (エ)  $\text{Mn}^{2+}$   
 (オ) Ni            (カ)  $\text{Ni}^{2+}$         (キ)  $\text{Ga}^{3+}$         (ク)  $\text{Cu}^{2+}$

(b) 金属塩の水への溶解に関する以下の問い(i)と(ii)に答えよ。

(i) 金属塩の溶解エンタルピーに関する以下の問い(1)と(2)に答えよ。必要であれば、右のイオンの水和エンタルピーを用い

イオンの水和エンタルピー ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )			
Na <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>
-443	-513	-1666	-340

(1)  $\text{CaCl}_2$  の格子エンタルピーは  $2255 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。 $\text{CaCl}_2$  を水に溶かすとき

の溶解エンタルピーを求め、溶解過程が発熱か吸熱かを答えよ。

(2)  $\text{NaCl}$  と  $\text{AgCl}$  の格子エンタルピーはそれぞれ  $786 \text{ kJ mol}^{-1}$  と  $916 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。 $\text{AgCl}$  の水に対する溶解度が  $\text{NaCl}$  に比べて低い理由を溶解エンタルピーの観点から答えよ。

(ii) 金属の定性分析においては、まず  $\text{Cu}^{2+}$  などの第 2 属の金属イオンを酸性条件下で  $\text{H}_2\text{S}$  を吹き込んで沈殿させたあと、 $\text{Mn}^{2+}$  などの第 4 属の金属イオンを塩基性条件下で  $\text{H}_2\text{S}$  を吹き込んで沈殿させる。第 2 属と第 4 属の金属イオンの性質の違いを、硬い酸・塩基、軟らかい酸・塩基(HSAB)の概念を用いて説明せよ。

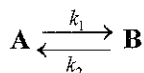
平成 27 年度 広島大学大学院理学研究科入学試験問題

化学 専攻

専門科目

〔II〕 以下の問い(a)~(c)に答えよ。

- (a) 次の可逆反応が化学種 A のみ存在する状態から開始する場合の緩和時間  $\tau$  を表す式を導け。



なお、 $k_1$  および  $k_2$  はそれぞれ正方向および逆方向の速度定数であり、化学反応式は素反応を表している。

- (b) 化学反応  $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$  の異なる温度および全圧条件での標準反応エンタルピー  $\Delta_r H^\circ$  と標準反応 Gibbs エネルギー  $\Delta_r G^\circ$  を下表に示す。以下の問い (i) ~ (iii) に答えよ。なお、気体はすべて理想気体として扱い、標準状態は 1 bar であるとする。

温度 / K	全圧 / bar	$\Delta_r H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_r G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
298	1	-92.2	-32.9
298	600	-92.2	(ア)
723	600	-106.0	(イ)

- (i) 表中の (ア) にあてはまる数値として正しいものを次の三つの中から選び、理由とともに記号で答えよ。

(1) -46.7      (2) -32.9      (3) +21.7

- (ii) 表中の (イ) にあてはまる数値として正しいものを次の三つの中から選び、理由とともに記号で答えよ。

(1) -46.7      (2) -32.9      (3) +59.0

- (iii) アンモニアは工業的に化学反応  $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$  により合成されており、典型的な反応条件は温度 723 K、圧力 600 bar である。この反応条件でアンモニアを合成することができる理由を説明せよ。

- (c) 温度 30 °C、圧力 1 bar において、水 100 g に塩化ナトリウム (NaCl) 30 g を入れて塩化ナトリウム水溶液を調製した。なお、同温同圧条件で塩化ナトリウム飽和水溶液 100 g 中に含まれる塩化ナトリウムの質量は 26.5 g である。以下の問い (i) と (ii) に答えよ。

- (i) 調製した塩化ナトリウム水溶液に含まれる成分の数はいくらか。水の電離も考慮し、理由とともに答えよ。

- (ii) 温度 30 °C、圧力 1 bar において調製した塩化ナトリウム水溶液の自由度 (可変度) はいくらか。理由とともに答えよ。

平成 27 年度 広島大学大学院理学研究科入学試験問題

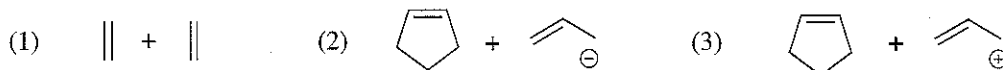
化 学 専 攻

専 門 科 目

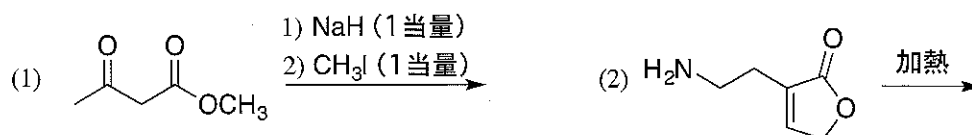
〔Ⅲ〕 以下の問い (i) ~ (iv) に答えよ。

(i)  $S_N2$  型の求核置換反応では、置換反応が起こる炭素の立体配置の反転をとまうことが知られている。炭素上で立体配置が反転する理由を、(*S*)-臭化メチルベンゼン ( $\text{PhCH}_2\text{Br}$ ) と水酸化物イオン ( $\text{OH}^-$ ) の反応を例にして説明せよ。

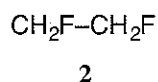
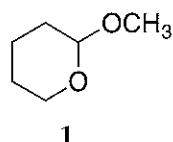
(ii) 以下の反応(1)~(3)の中で、スプラ(s)―スプラ(s)で熱的に対称許容となる付加環化反応をすべて選び、その生成物の構造を記せ。また、その反応が対称許容になる理由を説明せよ。



(iii) 以下の反応(1)と(2)のそれぞれの主生成物の構造を記し、それらの生成物が生じる理由をそれぞれ説明せよ。



(iv) 以下の化合物 1 と 2 の最も安定な立体配座をそれぞれ記し、それらの配座が最も安定になる理由をそれぞれ記せ。



平成 27 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) 以下の問い (i) と (ii) に答えよ。

- (i) 二酸化窒素およびそのイオン  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_2^+$  を O-N-O の角度が大きい順番に不等号を使って並べ、この順番になる理由を書け。
- (ii) 黒鉛 (グラファイト) が電気の良導体であるのに対して、同素体であるダイヤモンドは電氣的に絶縁体である。この電気伝導性に関する両者の違いを炭素原子間の結合に着目して説明せよ。

(b) 2 価の第一遷移金属イオンの水溶液にキレート配位子 **L** を加えたときの平衡を考える。この平衡定数に関する以下の問い (i) ~ (iii) に答えよ。なお、**L** が一つ配位するときの平衡定数を  $K_1$ 、一つ配位した錯体に二つ目の **L** が配位するときの平衡定数を  $K_2$ 、二つ配位した錯体に三つ目の **L** が配位するときの平衡定数を  $K_3$  とする。

- (i) **L** がエチレンジアミン (en) の場合、 $\text{Fe}^{2+}$  の  $K_1$  と  $\text{Mn}^{2+}$  の  $K_1$  はどちらが大きいか、理由とともに答えよ。
- (ii) **L** が en の場合、 $\text{Fe}^{2+}$  のように、 $\log K_1 = 4.34$ ,  $\log K_2 = 3.31$ ,  $\log K_3 = 2.05$  と平衡定数が漸次小さくなるのが一般的だが、 $\text{Cu}^{2+}$  では、 $\log K_1 = 10.72$ ,  $\log K_2 = 9.31$ ,  $\log K_3 = -1.0$  のように  $K_3$  が極端に小さい。その理由を答えよ。
- (iii) **L** が 1,10-フェナントロリンの場合、 $\text{Fe}^{2+}$  では  $\log K_1 = 5.9$ ,  $\log K_2 = 5.4$ ,  $\log K_3 = 10.0$  であり、 $K_3$  が  $K_2$  より大きい。その理由を答えよ。

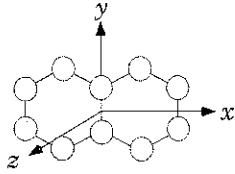
平成 27 年度 広島大学大学院理学研究科入学試験問題

化学 専攻	専門科目
-------	------

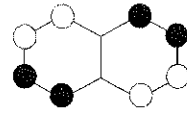
[2] 以下の問い (i) と (ii) に答えよ。

(i) ナフタレンは  $D_{2h}$  点群に属する。下図にナフタレンの  $\pi$  分子軌道のうち、三つを示した。ただし、○および●は、 $p_z$  軌道の波動関数の符号が異なることを示す。以下の問い(1)と(2)に答えよ。

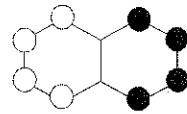
A



B



C



$D_{2h}$	$E$	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	$i$	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1
$B_{1g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
$B_{3g}$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
$A_u$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
$B_{1u}$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
$B_{3u}$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1

(1) A, B, C の各分子軌道が属する既約表現を、それぞれ求めよ。

(2) A, B, C の各分子軌道のエネルギー  $E_A$ ,  $E_B$ ,  $E_C$  を、エネルギーの高い順番に不等号を用いて並べよ。またその理由を述べよ。

(ii)  $C_{3v}$  点群に属する分子において、既約表現 E の分子軌道に電子が 2 個入った電子配置をもつ電子状態の項をすべて求めよ。なお、スピン多重度は問わない。

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$
$A_1$	1	1	1
$A_2$	1	1	-1
$E$	2	-1	0

平成 27 年度 広島大学大学院理学研究科入学試験問題

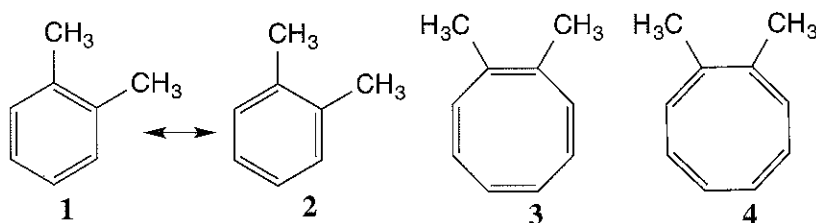
化 学 専 攻	専 門 科 目
---------	---------

〔3〕 以下の問い(a)と(b)に答えよ。

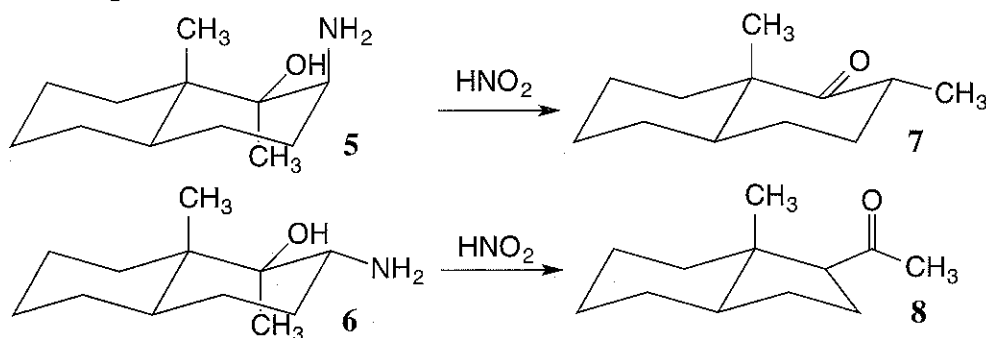
(a) 芳香族性に関する以下の問い (i) と (ii) に答えよ。

(i) 1,3-シクロペンタジエンの  $pK_a$  は 16 であるが, 1,3,5-シクロヘプタトリエンの  $pK_a$  は 39 である。なぜこのように大きく異なるのか理由を説明せよ。

(ii) *o*-ジメチルベンゼンは一つの分子を表現するのに二つの共鳴構造 (1, 2) を用いている。それに対して, ジメチルシクロオクタテトラエン 3 と 4 はそれぞれ別々の分子であり, 異性体である。それぞれのジメチルシクロオクタテトラエンの立体構造を図示し, 3 と 4 が異性体になる理由を説明せよ。



(b) 下記の二つの転位反応に関する以下の問い (i) と (ii) に答えよ。なお, これらの反応では, 亜硝酸 ( $\text{HNO}_2$ ) が 5, 6 のアミノ基 ( $-\text{NH}_2$ ) と反応して, まずジアゾニウム基 ( $-\text{N}_2^+$ ) を生成することがわかっている。



(i) これらの反応では, 立体異性体 5 からは 7 が主に生成し, 立体異性体 6 からは 8 が生成する。これらの事実にもとづいて, ジアゾニウム基が生成したあとの転位反応において, カルボカチオン中間体が生成しているかどうか, について説明せよ。

(ii) 5 からは 7 が, 6 からは 8 が主に生成する理由を, 軌道相互作用を図示してそれぞれ説明せよ。