

平成31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30年8月23日 13:30~16:30

注 意 事 項

1. 以下の用紙が配付されている。

問題用紙（表紙を含む） 8枚

解答用紙 6枚

選択問題指定用紙 1枚

下書き用紙 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き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き用紙を提出すること。

このページは白紙である

平成 31 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

次の必須問題〔Ⅰ〕～〔Ⅲ〕の3問と、選択問題〔1〕～〔3〕のうちから2問を選んで計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) 以下の(ア)～(エ)の分子またはイオンについて、中心原子の非共有電子対の数を答え、VSEPR 則を適用してその構造を図示せよ。図には、くさび型結合などを用いてその立体構造を明示し、中心原子上の非共有電子対も含めること。

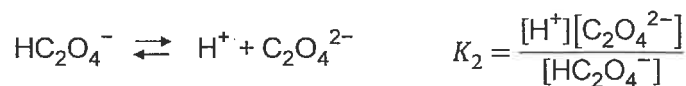
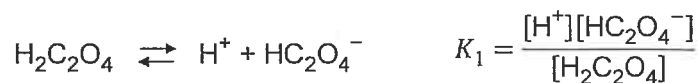
(ア) XeO_3 (イ) SCl_4 (ウ) I_3^- (エ) SeF_6

(ii) CO と NO^- について以下の問い(1)と(2)に答えよ。

(1) 定義にしたがって、それぞれの Lewis 構造を描け。

(2) 分子軌道のエネルギー準位図を描き、 CO と NO^- の結合次数と不対電子の数をそれぞれ求めよ。また、Lewis 構造では、不対電子の数を適切に表せない理由を述べよ。

(b) シュウ酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)の解離平衡に関する以下の問い (i) と (ii) に答えよ。



(i) シュウ酸の全濃度 ($C_T = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$) に対する $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, HC_2O_4^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ の濃度の比をそれぞれ $f_0 = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] / C_T$, $f_1 = [\text{HC}_2\text{O}_4^-] / C_T$, $f_2 = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] / C_T$ と定義する。 f_0 , f_1 , f_2 をそれぞれ $[\text{H}^+]$, K_1 , K_2 のみを用いて式で表せ。

(ii) f_1 が最大となる pH を有効数字 2 桁で求めよ。計算過程も示せ。なお、 $\text{p}K_1 = 1.19$, $\text{p}K_2 = 4.21$ とする。

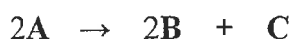
平成 31 年度 広島大学大学院理学研究科入学試験問題

化 学 専 攻

専 門 科 目

〔Ⅱ〕以下の問い(a)と(b)に答えよ。

(a) 次の二次反応



に関する以下の問い (i) ~ (iii) に答えよ。ただし、反応速度定数を k とし、 A 、 B 、 C の初期濃度を、それぞれ $[\text{A}]_0$ 、 0 、 0 とする。

- (i) 時刻 t における A の濃度 $[\text{A}]_t$ および C の濃度 $[\text{C}]_t$ を、 $[\text{A}]_0$ と k を用いてそれぞれ表せ。また、導出過程も示せ。
- (ii) 反応物 A の初期濃度を $[\text{A}]_0 = 3.0 \text{ mol dm}^{-3}$ とする。反応開始後 10 秒で A が 20 % 減少した。この反応の速度定数 k を、単位をつけて有効数字 2 桁で求めよ。
- (iii) 反応開始後、いろいろな時刻 t で測定した濃度 $[\text{A}]_t$ をもとに反応速度定数 k を求めるには、 t に対して濃度 $[\text{A}]_t$ をどのようにプロットするのが最も適切か、簡潔に述べよ。

(b) 炭素原子の電子配置は、 $1s^2 2s^2 2p^2$ である。以下の問い (i) ~ (iii) に答えよ。

- (i) この電子配置から得られる電子状態の項を、全軌道角運動量 J まで含め、すべて求めよ。また、それらの状態をエネルギーの低い方から高い方に順番に並べよ。
- (ii) $2p$ 軌道の電子が、主量子数 $n=3$ の状態に光で励起される (吸収) とき、遷移可能 (許容) な $n=3$ の軌道をすべて記せ。
- (iii) (ii) で求めた軌道に励起された炭素原子の電子配置を記し、得られる電子励起状態の項を全軌道角運動量 J まで含め、すべて求めよ。

平成 31 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) 表 1 の錯体(ア)と(イ)の室温での有効磁気モーメント (ボーア磁子(BM)単位) を参考にして、錯体(ア)と(イ)のうち d 軌道分裂が大きい方を選べ。また、選んだ理由を σ 供与性, π 供与性, および π 受容性の観点より説明せよ。なお、略号が示す配位子は、 $\text{ox} = \text{OOC-COO}^-$ および $\text{bpy} = 2,2'$ -bipyridine である。

表 1. 錯体の有効磁気モーメント

錯体	有効磁気モーメント/BM
(ア) $[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$	5.9
(イ) $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$	2.4

(ii) 表 2 に三つの錯体の紫外可視吸収スペクトルの吸収極大波長とモル吸光係数を示す。これらはどのような電子遷移にもとづく吸収であるか。理由とともに答えよ。また、 VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , MnO_4^- の順に吸収極大波長が長波長へシフトする理由を答えよ。

表 2. 錯体の分光学的データ

錯体	吸収極大波長 $\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	モル吸光係数 $\epsilon / \text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$
VO_4^{3-}	270	7590
CrO_4^{2-}	373	4790
MnO_4^-	527	2450

(b) 弱酸 HR とその解離型(R^-)のモル吸光係数をそれぞれ ϵ_{HR} と ϵ_{R^-} とする。表 3 に波長 400 nm および 500 nm における ϵ_{HR} と ϵ_{R^-} の値を示す。以下の問い (i) と (ii) に答えよ。

表 3. HR と R^- のモル吸光係数

波長 / nm	$\epsilon_{\text{HR}} / \text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$	$\epsilon_{\text{R}^-} / \text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$
400	4.0×10^5	3.0×10^4
500	5.0×10^4	1.0×10^5

(i) HR の水溶液の吸収スペクトルを測定したところ、波長 400 nm および 500 nm における吸光度はそれぞれ 0.76 および 0.48 であった。HR と R^- のモル濃度をそれぞれ有効数字 2 桁で求めよ。計算過程も示せ。なお、セルの光路長は 1.0 cm とする。

(ii) 弱酸 HR の $\text{p}K_{\text{a}}$ を有効数字 2 桁で求めよ。計算過程も示せ。

平成 31 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。

(a) 表 1 は、気体 (i) ~ (vi) に対する van der Waals 状態方程式のパラメーター a および b を示している。気体 (i) ~ (vi) にあてはまる物質を、(あ) ~ (か) から一つずつ選び記号で答えよ。選んだ理由も記せ。

表 1. van der Waals パラメーター

気体	$a / \text{atm dm}^6 \text{ mol}^{-2}$	$b / 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$
(i)	5.46	3.05
(ii)	0.242	2.65
(iii)	18.6	11.9
(iv)	6.26	5.42
(v)	1.34	3.20
(vi)	2.35	3.98

(あ) Ar (い) ベンゼン (う) H₂ (え) H₂O (お) Cl₂ (か) Kr

(b) 図 1 は、ケイ素の結晶の単位格子である (立方晶系、格子定数 x)。以下の問い (i) ~ (iii) に答えよ。

- (i) ミラー指数(111)と(110)の結晶面での原子配置を、平面図として、それぞれ描け。
- (ii) (i) の結晶面における原子の数密度を、 x を用いてそれぞれ表せ。計算過程も記せ。なお、ここでの数密度とは単位面積あたりの原子数である。
- (iii) 結晶の密度 (単位: g cm^{-3}) を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、 x は 0.54 nm 、Si の原子量を 28 とする。

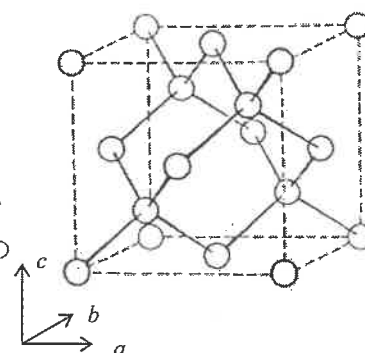


図 1. ケイ素の結晶の単位格子

(c) 以下の問い (i) と (ii) に答えよ。

- (i) 図 2 のカーボンナノチューブにおいて、最低エネルギーをもつ電子の波動関数は、 $\psi(x) = (2/L)^{1/2} \sin(\pi x/L)$ と記述できる。 $x = L/4 \sim L/2$ の間に電子を見出す確率を、有効数字 2 桁で求めよ。

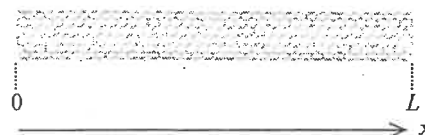


図 2. 長さ L のカーボンナノチューブ

- (ii) $\phi_1(r) = A r e^{-r}$ と $\phi_2(r) = B(2-r)e^{-r}$ は、それぞれ水素型原子の動径波動関数に相当する。これら二つの関数の概形を、横軸が r 、縦軸が $\phi_1(r)$ または $\phi_2(r)$ のグラフとしてそれぞれ図示し、それらの関数が水素型原子のどの軌道であるか記せ。なお、 r は電子の原子核からの距離、 A 、 B は定数である。

平成 31 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) 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($\text{HONH}_2 \cdot \text{HCl}$)からオキシムを合成する反応について、以下の問い (i) と (ii) に答えよ。

(i) 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 5 ~ 6 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。

(b) *p*-メトキシトルエン(**1**)を二酸化マンガンを酸化して得られた生成物 **A** の $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3)を測定すると、 δ 3.91, 7.04, 7.88, 9.99 に四種類のプロトンに由来するシグナルが観測された。これらのシグナルの積分比は、3 : 2 : 2 : 1であった。 δ 9.99 のシグナルは、重水素水(D_2O)を CDCl_3 溶液に加えても消失しなかった。生成物 **A** の構造を記し、 $^1\text{H NMR}$ の各シグナルを帰属せよ。

