

平成 30 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 29 年 8 月 24 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 30 年度 広島大学大学院理学研究科入学試験問題

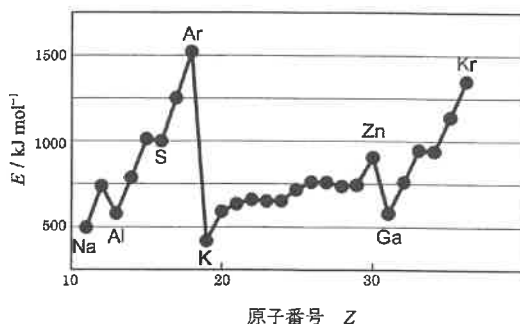
化学 専攻	専門科目
-------	------

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) 右図に示した第一イオン化エネルギー (E) に関する以下の問い (i) ～ (iii) に答えよ。



(i) Na から Ar まで、 E は原子番号にともない増加する傾向にあるが、Al と S では、直前の元素に比べ E が減少している。この減少の理由をそれぞれ説明せよ。

(ii) Na よりも K の方が、 E が小さいのに対して、Al (578 kJ mol^{-1}) よりも Ga (579 kJ mol^{-1}) の方が、わずかに E が大きい理由を説明せよ。

(iii) 原子番号の増加に対する E の増加量を考えると、Na から Ar までの E の増加量に比べて、K から Zn までの E の増加量は著しく小さい。この理由を説明せよ。

(b) 酸に関する以下の問い (i) ～ (iii) に答えよ。

(i) H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} の $\text{p}K_a$ は、それぞれ 2.15, 7.20, 12.35 であり、この順に大きくなる。この理由を説明せよ。

(ii) H_3PO_4 , H_2SO_4 , HClO_4 の $\text{p}K_a$ が、 $\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HClO}_4$ の順に小さくなる理由を説明せよ。

(iii) 濃度 0.10 mol dm^{-3} の塩酸 1.0 dm^3 に塩化バリウムを溶かし Ba^{2+} の濃度を $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ とした。この溶液に、硫酸バリウムが沈殿し始めるまで硫酸ナトリウムを加えた。加えた硫酸ナトリウムの物質質量 (単位: mol) を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、硫酸バリウムの溶解度積は 1.0×10^{-10} , HSO_4^- の $\text{p}K_a$ は 2.0 とし、 H_2SO_4 は HSO_4^- へ完全解離しているとする。また、塩化バリウムと硫酸ナトリウムを溶解したことによる溶液の体積変化は、無視できるものとする。

平成 30 年度 広島大学大学院理学研究科入学試験問題

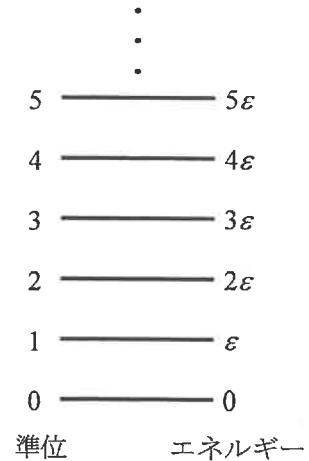
化 学 専 攻	専 門 科 目
---------	---------

〔Ⅱ〕以下の問い(a)~(c)に答えよ。

- (a) 右図に示すエネルギー準位構造をもつ分子 N 個の、温度 T における 1 分子あたりの平均エネルギーは次式で与えられる。

$$k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V$$

なお、 k_B は Boltzmann 定数、 q は分子分配関数、 V は体積であり、各準位の縮重度は 1 である。以下の問い (i) ~ (iii) に答えよ。



- (i) 温度 T における分子分配関数 q を表す式を ε , k_B , T を用いて記せ。また、導出過程も記せ。
- (ii) 1 分子あたりの平均エネルギーを表す式を ε , k_B , T を用いて記せ。また、導出過程も記せ。
- (iii) 1 分子あたりの平均エネルギーが ε であるときの温度を表す式を ε と k_B を用いて記せ。また、導出過程も記せ。

- (b) 反応速度定数 k を表す Arrhenius 式 ($k = A e^{-E/RT}$) に関する以下の問い (i) と (ii) に答えよ。なお、 A は頻度因子、 E は活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は温度である。

- (i) 活性化エネルギー E が次式で表されることを示せ。

$$E = RT^2 \left(\frac{d \ln k}{dT} \right)$$

- (ii) 化学反応 (1) $A \rightarrow B$ および (2) $A \rightarrow C$ の速度定数が、それぞれ $k_1 = A_1 e^{-E_1/RT}$ および $k_2 = A_2 e^{-E_2/RT}$ で表されるとする。化学反応 (1) と (2) が同時に進行する場合、化学種 A の減少速度の測定から得られる活性化エネルギーを表す式を導出過程とともに記せ。


- (c) 二つの成分 D と E からなる溶液の温度 25.0°C での蒸気圧は 1.00 bar である。このとき、成分 D の溶液中のモル分率は 0.40 、および蒸気中のモル分率は 0.45 である。この溶液の成分 D の活量および活量係数をそれぞれ有効数字 2 桁で答えよ。計算過程も示せ。なお、 25.0°C における純粋な成分 D の蒸気圧は 0.90 bar である。

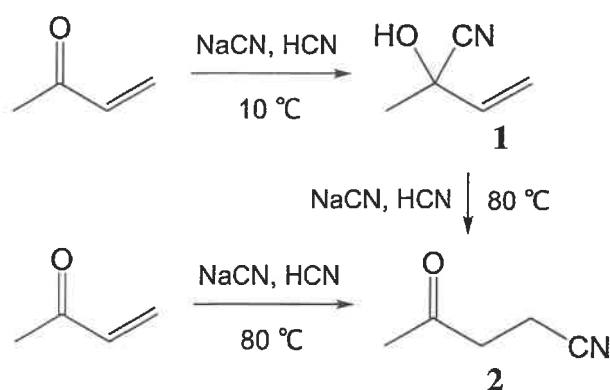
平成 30 年度 広島大学大学院理学研究科入学試験問題

化学 専攻

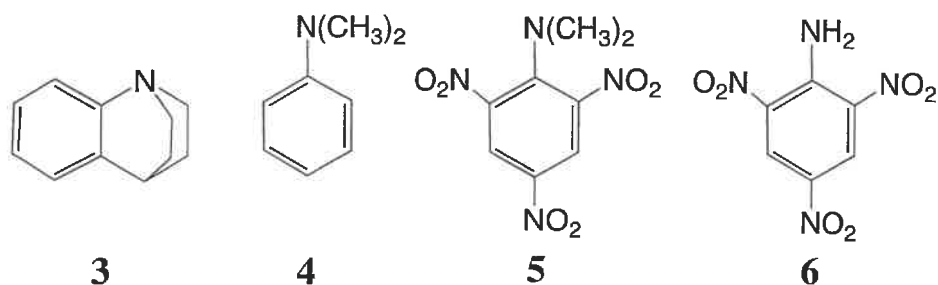
専門科目

〔Ⅲ〕 以下の問い(a)と(b)に答えよ。

- (a) 以下の反応において、低温反応条件（10 °C）では化合物 **1** が主生成物であるが、高温反応条件（80 °C）では化合物 **2** が主生成物になる。また、化合物 **1** を低温反応条件で生成・単離後、NaCN と HCN を添加し、高温反応条件（80 °C）に保つと、化合物 **2** に変換される。生成物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、低温では **1** が、高温では **2** が主生成物になる理由を記せ。



- (b) 酸や塩基の強さは、電子効果だけでなく、立体効果の影響も受けることが知られている。下の化合物 **3**~**6** はすべてアニリン誘導体であるが、塩基性の強さは大きく異なっている。**3**~**6** を塩基性の強い順に不等号 (>) を用いて並べ、そのように考えた理由を述べよ。



平成 30 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) $A^{II}B^{III}_2O_4$ の組成のスピネル型構造に関する以下の問い (i) ~ (iii) に答えよ。

- (i) 正スピネル型構造と逆スピネル型構造における陽イオンの配位構造の相違を述べよ。
- (ii) $Fe^{II}Cr^{III}_2O_4$ は正スピネル型構造をとるか、逆スピネル型構造をとるか、結晶場安定化エネルギーの観点から予測せよ。
- (iii) $Fe^{II}Al^{III}_2O_4$ は結晶場安定化エネルギーの観点からは逆スピネル型構造をとると予測されるが、実際には正スピネル型構造である。その理由を説明せよ。

(b) 固体の電気伝導に関する以下の問い (i) と (ii) に答えよ。

- (i) 金属導体と半導体について電気伝導率の温度依存性の相違を述べよ。
- (ii) ケイ素結晶にヒ素またはガリウムをドーピングした場合、それぞれ、n型半導体となるか、p型半導体となるか、理由とともに答えよ。

平成 30 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。

メタン CH_4 は T_d 点群に属する分子である。 T_d 点群の指標表を次に示す。

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	ア	イ	
E	2	-1	2	0	0	$(3z^2 - r^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_2	3	0	-1	ウ	エ	$(x, y, z) (xy, yz, zx)$
可約表現	①	②	③	④	⑤	

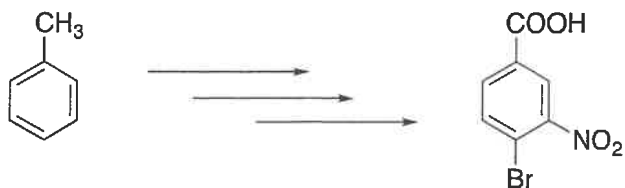
- (a) 指標表のア~エに入る数値 (符号も含む) をそれぞれ記せ。
- (b) CH_4 の立体構造を図示し, T_d 点群のそれぞれの対称要素を図中に描け。同じ類に属する操作は一つのみ記せ。
- (c) 分子軌道法では, CH_4 の分子軌道は, H と C のそれぞれの原子軌道を用いた基底関数の線形結合で作られる。以下の問い (i) ~ (iii) に答えよ。
- (i) 四つの H 原子の 1s 軌道のセットに T_d 点群の対称操作を行い可約表現を求め, 上の指標表の①~⑤にあてはまる数値 (符号も含む) をそれぞれ記せ。
- (ii) (i) で得られた可約表現を, 既約表現に簡約せよ。
- (iii) (ii) で得られた基底関数が, 中心の C 原子の 2s, 2p 軌道のそれぞれの軌道と結合することができるか, 説明せよ。

平成 30 年度 広島大学大学院理学研究科入学試験問題

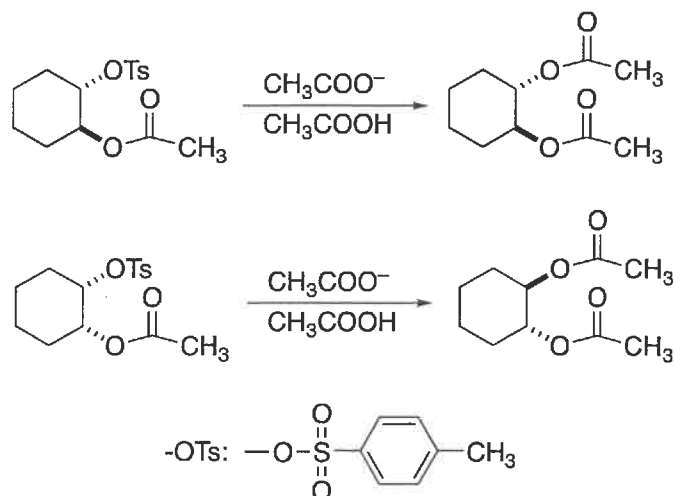
化学専攻	専門科目
------	------

〔3〕以下の問い(a)~(c)に答えよ。

- (a) トルエンから4-ブロモ-3-ニトロ安息香酸を合成したい。各段階の反応試薬と生成物を示し、合成経路を提案せよ。



- (b) 2-アセトキシシクロヘキシル *p*-トルエンсульフォナートの酢酸による加溶媒分解は、トランス誘導体がシス誘導体より約670倍速いことが知られている。この反応速度の相違を、反応中間体の構造を考慮して説明せよ。



- (c) 下に示す光学活性な1,5-ジエン化合物は加熱により立体選択的に生成物を与える。生成物の構造を立体化学がわかるように示せ。また、立体選択的に進行する理由を遷移状態の構造を示して説明せよ。

