

平成31年度広島大学理学部

化学科

第3年次編入学試験学力検査問題

筆記試験（化学）（3問）

平成30年7月6日

自 9時00分

至 11時00分

答案作成上の注意

- 1 この問題冊子には、化学の問題が計**3問**、総ページは、表紙を入れて**9ページ**ある。
- 2 解答用紙は、**3枚**（表面）ある。**解答**はすべて問題番号と同じ番号の解答用紙の所定の解答欄（表面）に記入すること。
- 3 **受験番号**は、すべての解答用紙の所定の欄（1箇所）に必ず記入すること。
- 4 配付した解答用紙は、持ち出さないこと。

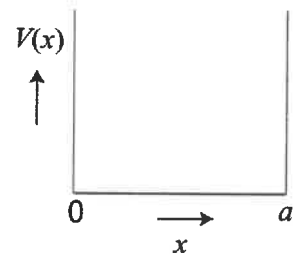
このページは白紙である。

このページは白紙である。

[I] (物理化学問題) 以下の問1～問5に答えよ。計算過程も記すこと。

原子、分子のようなミクロな系において、粒子の運動はシュレーディンガー方程式で表される。質量 m の粒子が幅 a の一次元の箱の中に閉じ込められている場合を考える。なお、このときポテンシャル $V(x)$ は

$$V(x) = \begin{cases} 0 & 0 \leq x \leq a \\ \infty & \text{それ以外} \end{cases}$$



で与えられる。

問1 受け入れられるシュレーディンガー方程式の近似解 $\psi(x)$ ($0 \leq x \leq a$)は次の(a)～(c)のどれか。また、解として受け入れられる理由を記せ。ただし、規格化定数を考慮する必要はない。

(a) $\psi(x) = x$ (b) $\psi(x) = \exp(x)$ (c) $\psi(x) = x(a-x)$

問2 系の波動関数 $\Phi(x)$ とエネルギー E は定数 k を用いて

$$\Phi(x) = A \sin(kx) \quad E = \frac{k^2 \hbar^2}{8\pi^2 m} \quad A: \text{規格化定数}, \quad \hbar: \text{プランク定数}$$

の形で与えられる。以下の問いに答えよ。

- (1) k を量子数 n ($n = 1, 2, \dots$)を用いて表せ。
- (2) 量子数 n に依存する波動関数 $\Phi_n(x)$ とエネルギー E_n を求めよ。
- (3) エネルギー準位の間隔 $\Delta E_n = E_{n+1} - E_n$ を求めよ。

問3 問2で与えられた波動関数 $\Phi_n(x)$ の規格化定数 A を求めよ。

問4 エネルギー準位の間隔が非常に小さく、エネルギーの量子化の効果がほぼ無視できるようになるには、粒子の質量 m と箱の幅 a がどのようになれば良いか、答えよ。

問5 一次元の箱を二次元に拡張すると、一辺の長さ a の正方形の箱の中に粒子が閉じ込められることになる。このときポテンシャル $V'(x, y)$ は

$$V'(x, y) = \begin{cases} 0 & 0 \leq x \leq a, 0 \leq y \leq a \\ \infty & \text{それ以外} \end{cases}$$

で与えられる。以下の問いに答えよ。

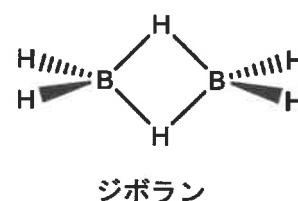
- (1) エネルギー E_{n_x, n_y} を求めよ。ただし、 x 軸方向の量子数を n_x 、 y 軸方向の量子数を n_y とする。
- (2) 縮退した状態の最低エネルギーを求めよ。
- (3) このときの量子数 n_x, n_y の組み合わせを示せ。

〔Ⅱ〕（無機・分析化学問題）以下の問1と問2に答えよ。

問1 ホウ素原子および窒素原子を含む化合物に関する以下の問いに答えよ。

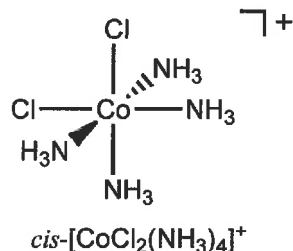
- (1) ホウ素原子，窒素原子の 2s 軌道，2p 軌道を占有する電子の数をそれぞれ答えよ。
- (2) ホウ素原子，窒素原子の 2s 軌道を占有する電子のうちエネルギーが低いものはどちらか，理由とともに記せ。

- (3) ホウ素原子は水素原子と結合しボラン(BH_3)となる。ボランは通常は二量化して右図に示すジボランとして存在する。単量体のボランに推定される立体構造を右図にならって描け。またその立体構造が最も安定になると考えた理由を説明せよ。



- (4) BH_3 と NH_3 は結合して付加体 $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$ を生じる。 $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$ の立体構造を上図にならって描け。また，付加体を形成するときルイス酸としてはたらくのは BH_3 と NH_3 のどちらか答えよ。
- (5) 付加体 $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$ を加熱すると，ホウ素原子と窒素原子が交互に結合した六員環を形成し，平面型の分子であるボラジン(HBNH)₃ を生じる。この化合物の構造式を示し，すべての π 結合に含まれる電子の総数を答えよ。

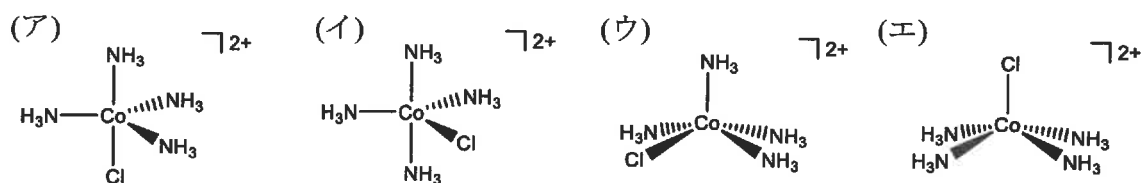
問2 八面体型のコバルト錯体 $cis-[CoCl_2(NH_3)_4]^+$ は下のような構造をしている。以下の問いに答えよ。



- (1) $cis-[CoCl_2(NH_3)_4]^+$ には化学的に等価な Cl および NH_3 はそれぞれ何種類あるか、答えよ。ただし、いずれの配位結合も結合軸周りで自由に回転できるものとする。
- (2) $cis-[CoCl_2(NH_3)_4]^+$ は水溶液中で下の配位子置換反応が進行する。この反応で生じる錯体には二種類の幾何異性体が含まれていた。以下の問いに答えよ。



- (i) これらの幾何異性体の構造を図示せよ。
- (ii) 生成物が異性体の混合物となることを説明できる中間体の構造として、最も適切なものを下の(ア)~(エ)より一つ選べ。また、異なる異性体が生じる理由を図示して説明せよ。

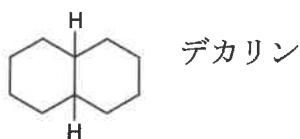


〔Ⅲ〕(有機化学問題) 以下の問1～問3に答えよ。

問1 次の(1)～(4)のIUPAC名を持つ化合物の構造を、それぞれ立体配置がわかるように書け。

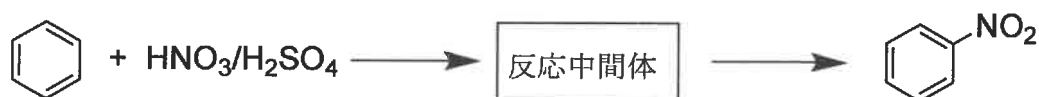
- (1) (*S*)-2-Bromopentane (2) (*R*)-2-Methylcyclohexanone
(3) (*Z*)-2-Ethyl-2-buten-1-ol (4) 3-Chlorobenzoic acid

問2 デカリンの立体化学に関して、以下の問いに答えよ。



- (1) *cis*-デカリンと *trans*-デカリンのイス型立体配座を描け。
(2) *cis*-デカリンと *trans*-デカリンはどちらがより安定な異性体であるか答えよ。また、その理由を記せ。
(3) *trans*-デカリンが環反転しない理由を記せ。

問3 ベンゼンに濃硝酸と濃硫酸の混合物を加え、加熱するとニトロベンゼンができる。この芳香族求電子置換反応に関して、以下の問いに答えよ。ただし、この反応の ΔG° は負である。また、1段階目の反応が律速段階で以下のように進行するものとする。



- (1) 横軸を反応の進行度、縦軸をギブズエネルギーとした反応エネルギー図を模式的に描け。
(2) (1)の図中に、反応中間体の構造を書き入れ、この中間体がエネルギー図のどこに位置するか、矢印で示せ。
(3) ベンゼンのニトロ化反応と比べて、フェノールのニトロ化反応はおよそ1000倍速く進み、オルト-パラ配向性を示す。フェノールの共鳴構造式を書き、OH基がオルト-パラ配向性活性化基である理由を記せ。

このページは白紙である。

このページは白紙である。