

基礎化学プログラム

専 門 科 目

令和2年8月27日 9:00~12:00

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） 9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。選択問題指定用紙では、選択した二つの問題の番号のみを○で囲むこと。

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

令和3年度 広島大学大学院先進理工系科学研究科入学試験問題

基礎化学プログラム

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) 原子の電子配置に関する以下の問い(i)～(iii)に答えよ。

(i) Cr と Fe の基底状態の電子配置を例にならって記せ。

例 Li:  $(1s)^2(2s)^1$

(ii) 有効核電荷  $Z_{\text{eff}}$  は  $Z_{\text{eff}} = Z - S$  で計算される。ここで、 $Z$  は真の核電荷、 $S$  は遮へい定数である。 $ns$  または  $np$  殻の一つの電子は  $ns$ ,  $np$  殻の別の電子によって 0.35 だけ、 $n - 1$  殻の電子によって 0.85 だけ、 $n - 2$  殻あるいはそれ以下の電子によって 1.00 だけ遮へいされる。Cr と Fe の 4s 電子の  $Z_{\text{eff}}$  を計算せよ。

(iii) 2 族元素の原子半径は Be (112 pm), Mg (160 pm), Ca (197 pm) のように増加するが、13 族元素では B (88 pm), Al (143 pm), Ga (153 pm) のように増加し、Al と Ga の差が小さい。その理由を電子配置の観点から説明せよ。

(b) ブレンステッド酸の酸性度に関する問い(i)～(iii)に答えよ。

(i)  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HClO}_2$  の  $\text{p}K_{\text{a}}$  値はそれぞれ -10, -1.0, 2.0 である。 $\text{p}K_{\text{a}}$  がこのような順番となる理由を説明せよ。

(ii)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  と  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  の酸性度はどちらが大きいかに答えよ。その理由を説明せよ。

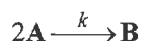
(iii) 水溶液中の  $\text{Fe}^{3+}$  アクア酸と  $\text{Al}^{3+}$  アクア酸の酸性度はどちらが大きいかに、理由とともに答えよ。なお、対アニオンの影響は無視できるものとする。また、それぞれの水溶液に  $\text{NaOH}$  水溶液を加えていくとどのような変化が生じるかに説明せよ。

令和3年度 広島大学大学院先進理工系科学研究科入学試験問題

|           |         |
|-----------|---------|
| 基礎化学プログラム | 専 門 科 目 |
|-----------|---------|

〔Ⅱ〕以下の問い(a)~(c)に答えよ。

(a) 次の化学反応について以下の問い (i) ~ (iii) に答えよ。



なお、 $k$ は反応速度定数であり、この化学反応の物質 **A** に関する反応次数は1次である。また、反応開始時( $t=0$ )の物質 **A** と **B** の濃度は、それぞれ $[\text{A}]_0$ と0である。

- (i) 時刻  $t$  における、物質 **A** の濃度 $[\text{A}]_t$ と物質 **B** の濃度 $[\text{B}]_t$ を表す式を答えよ。また、導出過程も記せ。
- (ii) 縦軸を濃度、横軸を時間にとり、 $[\text{A}]_t$ と $[\text{B}]_t$ の時間変化を示すグラフを一つの図に描け。
- (iii) 温度が200 Kから250 Kに上昇すると反応速度定数が10倍になった。この化学反応の活性化エネルギーを有効数字2桁(単位： $\text{kJ mol}^{-1}$ )で答えよ。なお、反応速度定数はArrhenius式に従い、頻度因子および活性化エネルギーは温度に依存しないものとする。また、必要であれば、気体定数 $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $\ln(10) = 2.30$ を用いよ。

(b) 図1に示すエネルギー準位をもつ気体分子が200個ある。三つの準位の縮重度(縮退度)は1である。以下の問い (i) ~ (iii) に答えよ。なお、 $k_B$ はBoltzmann定数である。また、気体は理想気体であるとし、必要であれば、 $\ln(10) = 2.30$ を用いよ。

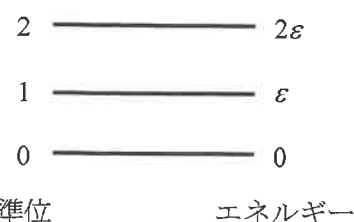


図1. エネルギー準位図

- (i) 温度 $T = \epsilon / (2.30k_B)$ での分子分配関数の値を有効数字3桁で答えよ。
- (ii) 温度 $T = \epsilon / (2.30k_B)$ でのBoltzmann分布における、各準位上の分子数を整数で答えよ。
- (iii) 温度 $T = \epsilon / (2.30k_B)$ での1分子あたりの平均エネルギーとして正しいものを、次の(あ) ~ (う)の中から選び、理由とともに記号で答えよ。
  - (あ)  $0.11\epsilon$                       (い)  $0.22\epsilon$                       (う)  $0.33\epsilon$

(次ページに続く)

- (c) 水素原子の角度波動関数は球面調和関数  $Y_{l,m}(\theta, \phi)$  で表される。 $l$  は軌道角運動量子数（方位量子数）、 $m$  は磁気量子数である。

$$Y_{0,0}(\theta, \phi) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$$

$$Y_{1,0}(\theta, \phi) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$$

$$Y_{1,\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$$

また、図2は直交座標  $(x, y, z)$  と極座標  $(r, \theta, \phi)$  の関係を示している。以下の問い(i)～(iii)に答えよ。

- (i) 座標  $x, y, z$  それぞれを  $r, \theta, \phi$  で表せ。  
 (ii) 水素原子の  $2p_z$  軌道の角度波動関数を  $r$  と  $z$  を用いて表せ。  
 (iii) 水素原子の  $2p_x$  と  $2p_y$  軌道の角度波動関数を、球面調和関数  $Y_{1,1}(\theta, \phi)$  と  $Y_{1,-1}(\theta, \phi)$  にもとづき、 $r, x, y$  を用いて表せ。

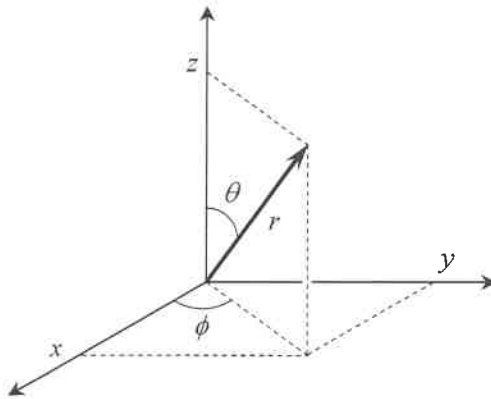
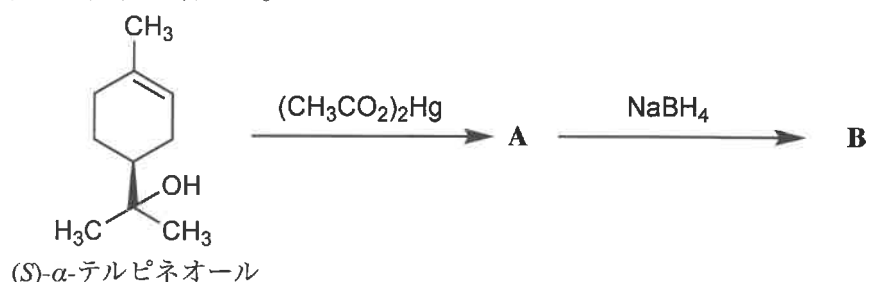


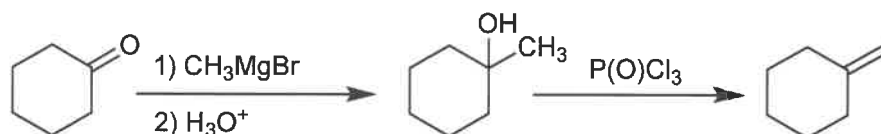
図2. 直交座標  $(x, y, z)$  と極座標  $(r, \theta, \phi)$  の関係

〔Ⅲ〕 以下の問い(a)~(c)に答えよ。

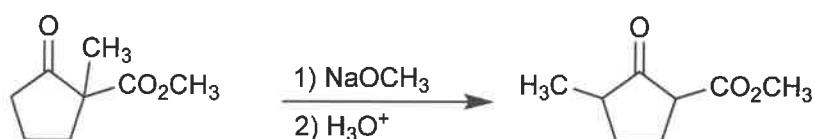
- (a) (*S*)- $\alpha$ -テルピネオールに酢酸水銀を作用させると化合物 **A** が位置および立体選択的に生成する。**A** を水素化ホウ素ナトリウムで還元すると化合物 **B** が生成する。以下の問い (i) と (ii) に答えよ。



- (i) 化合物 **A** と **B** の構造を立体化学がわかるように記せ。
- (ii) 化合物 **A** が立体選択的に生成する理由を、中間体の構造を示し、説明せよ。
- (b) シクロヘキサノンからメチレンシクロヘキサンを合成しようと考え、以下の合成計画を立案した。メチルマグネシウムブロミドの付加反応は、1-メチルシクロヘキサン-1-オールを与えたが、オキシ塩化リンを用いた脱水反応はメチレンシクロヘキサンの異性体 **C** を与えた。以下の問い (i) と (ii) に答えよ。



- (i) 異性体 **C** の構造を示し、メチレンシクロヘキサンが生成しなかった理由を述べよ。
- (ii) シクロヘキサノンからメチレンシクロヘキサンを合成する方法を示せ。
- (c) 以下の反応の反応機構を（電子の移動を曲がった矢印を用いて）記せ。



## 選択問題

〔1〕次の文章は、点電荷の静電モデルにもとづいた NaCl 結晶の格子エネルギーについて述べたものである。以下の問い(a)～(e)に答えよ。

二つの電荷  $q_1$ ,  $q_2$  が距離  $r$  離れて置かれているとき、静電ポテンシャルエネルギー  $U$  は次式で表すことができる。 $\epsilon_0$  は真空の誘電率である。

$$U = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

今、 $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  が交互に距離  $r_1$  の間隔で 1 次元に並んでいるとする。このとき、ある一つのイオンに注目すると、第一近接イオンから生じる静電ポテンシャルエネルギー  $U_1$ 、第二近接イオンから生じる静電ポテンシャルエネルギー  $U_2$ 、第三近接イオンから生じる静電ポテンシャルエネルギー  $U_3$ 、第四近接、第五近接・・・を計算することができる。この結果を用いると、1 次元 NaCl 結晶 1 mol あたりの静電ポテンシャルエネルギー  $U_{1D}$  は、Avogadro 定数  $N_A$ 、Madelung 定数  $L_{1D}$  を用いて

$$U_{1D} = N_A L_{1D} ( \text{ア} )$$

と表すことができる。このとき、 $L_{1D}$  は  $2\ln(2)$  と近似することができる。

実際には、NaCl 結晶は 3 次元に配列しているので、1 次元 NaCl 結晶の場合と同様に考えると、3 次元 NaCl 結晶 1 mol あたりの静電ポテンシャルエネルギー  $U_{3D}$  を求めることができる。隣接する  $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  の距離が  $r_1$  であるとする、 $U_{3D}$  は、Avogadro 定数  $N_A$ 、Madelung 定数  $L_{3D}$  を用いて

$$U_{3D} = N_A L_{3D} ( \text{ア} )$$

と表すことができる。

- 文章中の  $U_1 \sim U_3$  を  $r_1$ ,  $\epsilon_0$ , および電気素量  $e$  を用いてそれぞれ表せ。
- (ア) に入る数式を  $r_1$ ,  $\epsilon_0$ , および電気素量  $e$  を用いて表せ。
- 多項式である  $L_{1D}$  を第三項まで計算し、有効数字 2 桁で求めよ。
- 3 次元 NaCl 結晶において、第一近接、第二近接、第三近接イオンから生じる静電ポテンシャルエネルギーを、 $r_1$ ,  $\epsilon_0$ , および電気素量  $e$  を用いてそれぞれ表せ。
- 3 次元 NaCl 結晶の単位格子の一边を  $R$  とすると、静電ポテンシャルエネルギー  $U_{3D}$  を  $R$ ,  $\epsilon_0$ ,  $N_A$  および電気素量  $e$  を用いて第三項まで表せ。

|           |         |
|-----------|---------|
| 基礎化学プログラム | 専 門 科 目 |
|-----------|---------|

[2] 以下の問い(a)と(b)に答えよ。

(a) 図1に仮想的な正三角形分子（灰色斜線）からなる2次元結晶を示す。以下の問い(i)と(ii)に答えよ。

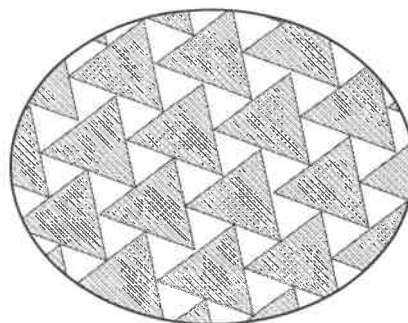


図1. 2次元結晶の部分構造

(i) 解答用紙の図に単位格子を図示せよ。また、そう描いた理由を記せ。

(ii) 充填率を有効数字2桁で求めよ。

(b) 3次元における質量  $m$  の粒子の Schrödinger 方程式を式(1)に示す。

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x,y,z) \right\} \psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z) \quad (1)$$

$\psi(x,y,z)$ は波動関数,  $E$ はエネルギー,  $\hbar = h/2\pi$ ,  $h$ は Planck 定数,  $V(x,y,z)$ はポテンシャルエネルギー,  $a, b, c$ は図2に示す箱の辺の長さである。ここで  $V(x,y,z) = 0$  ( $0 \leq x \leq a, 0 \leq y \leq b, 0 \leq z \leq c$ ),  $V(x,y,z) = \infty$  (箱の外) である。以下の問い(i) ~ (iv)に答えよ。

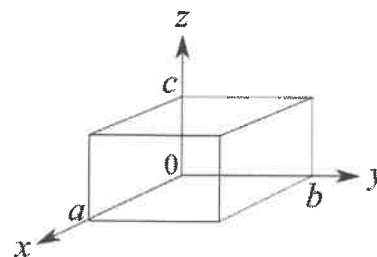


図2. 辺の長さ  $a, b, c$  の箱

(i)  $\psi(x,y,z)$ が式(2)で書けるとき  $E$ を求めよ。

$$\psi(x,y,z) = A \sin \frac{n_x \pi x}{a} \sin \frac{n_y \pi y}{b} \sin \frac{n_z \pi z}{c} \quad (2)$$

なお,  $A$ は規格化定数,  $n_x, n_y, n_z$ は量子数である。

(ii) 式(2)の規格化定数  $A$ を求めよ。必要であれば式(3)を用いよ ( $k$ は定数である)。

$$\int \sin^2 kx \, dx = \frac{x}{2} - \frac{1}{4k} \sin 2kx \quad (3)$$

(iii)  $a = b = c$  のとき, 第1, 第2, 第3エネルギー準位を図示し, それぞれの量子数, エネルギー値, 縮重度 (縮退度) を記せ。

(iv)  $a = b = 2c$  のとき, 第1, 第2, 第3エネルギー準位を図示し, それぞれの量子数, エネルギー値, 縮重度 (縮退度) を記せ。



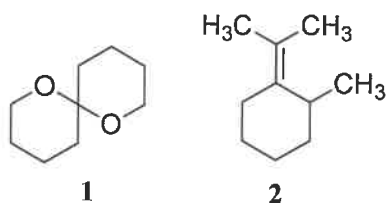
令和3年度 広島大学大学院先進理工系科学研究科入学試験問題

基礎化学プログラム

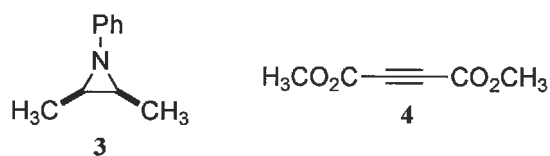
専 門 科 目

〔3〕 以下の問い(a)~(c)に答えよ。

- (a) 化合物 **1** と **2** の最も安定な立体配座を描き、それらの配座が最も安定である理由を記せ。



- (b) アジリジン誘導体 **3** をアルキン **4** の存在下で加熱して得られる主生成物の構造を記せ。また、その生成物が生じる反応経路を説明せよ。



- (c) ジエン(*R*)-**5** から加熱によって得られる転位生成物の構造を立体化学がわかるように記し、その転位生成物が生じる機構を説明せよ。

