令和７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

| 化学プログラム | 専　門　科　目 |
|---|---|

令和６年８月22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） | **11** 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７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

| 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) $Al^{3+}$を $2.0 \times 10^{-2}$ mol dm$^{-3}$ 含む酸性の水溶液に NaOH を加えると，$Al(OH)_3$ の沈殿が生じ，さらに NaOH を加えると，沈殿は$[Al(OH)_4]^-$となり溶解する。以下の問い（ｉ）と（ⅱ）に答えよ。ただし，$Al(OH)_3$ の溶解度積（$K_{sp}$）は，

$$K_{sp} = [Al^{3+}][OH^-]^3 = 2.0 \times 10^{-32}\ (\text{mol dm}^{-3})^4$$

であり，$[Al(OH)_4]^-$の全生成定数（$\beta_4$）は，次の通りであるとする。

$$Al^{3+} + 4OH^- \rightleftarrows [Al(OH)_4]^- \qquad \beta_4 = \frac{[[Al(OH)_4]^-]}{[Al^{3+}][OH^-]^4} = 2.0 \times 10^{33}\ (\text{mol dm}^{-3})^{-4}$$

また，NaOH を加えることによる水溶液の体積変化は無視する。

（ｉ）$Al(OH)_3$ の沈殿が生成し始める pH を求めよ。計算過程も示せ。

（ⅱ）$Al(OH)_3$ の沈殿が，すべて$[Al(OH)_4]^-$となり溶解する pH を求めよ。計算過程も示せ。なお，必要であれば，log 2 = 0.30 を用いよ。

（次ページに続く）

(b) 以下の問い（ｉ）～（ⅳ）に答えよ。

（ｉ）電子の質量はかなり正確に知られている（ $9.1093837 \times 10^{-31}$ kg ）が，正確な直径は知られていない。正確な直径が知られていない理由を簡潔に説明せよ。

（ⅱ） $H_2N{-}NH_2$ の窒素原子同士の結合エネルギーは，$H_2P{-}PH_2$ のリン原子同士の結合エネルギーより小さい。この理由を簡潔に説明せよ。

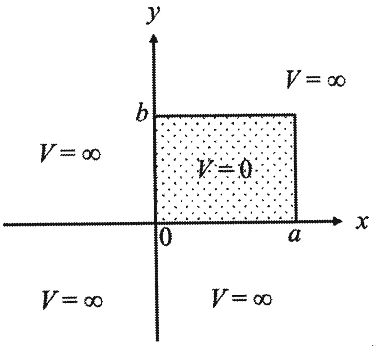
（ⅲ）15 族元素 P では，超原子価化合物または超原子価イオンが存在するが，N では極めてまれである。この理由を簡潔に説明せよ。

（ⅳ）原子番号 30 番の元素は Zn である。また同じ族の 80 番元素は Hg である。この 2 つの元素の単体のイオン化傾向は大きく異なり，Zn >> Hg である。この理由を簡潔に説明せよ。

令和7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

| 化学プログラム | 専 門 科 目 |
|---|---|

〔II〕以下の図1に示した2次元のポテンシャルエネルギー$V(x,y)$中に存在する粒子（質量$m$）のエネルギーを考える。以下の(1)～(5)の問いに答えよ。なお，$\hbar = h/2\pi$であり，$h$はPlanck定数である。




$V = 0\ (0 \le x \le a$かつ$0 \le y \le b)$
$V = \infty$ (上記領域以外)

図1

(1) $0 \le x \le a$, $0 \le y \le b$ に存在する粒子（質量$m$）のシュレーディンガー方程式を記せ。波動関数，エネルギーはそれぞれ$\psi(x,y)$，$E$と表すこと。なお，1次元のシュレーディンガー方程式の一般式は以下の様に表される。

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

(2) 変数分離法により，$\psi(x,y) = X(x) \times Y(y)$と表され，$X(x)$の一般形が

$$X(x) = A\sin kx + B\cos kx$$

と表されるものとする。$A$, $B$, $k$を求めよ。量子数を$n_x$とし，とりうる値を記せ。なお，$X(x)$，$Y(y)$はそれぞれ規格化されているものとする。必要であれば，以下の積分公式を用いてもよい。

$$\int \sin^2 kx\,\mathrm{d}x = \frac{1}{2}x - \frac{\sin 2kx}{4k} + \text{定数}$$

(3) 波動関数$\psi(x,y)$を，$a$，$b$を用いて表せ。$x$方向，$y$方向の量子数をそれぞれ$n_x$，$n_y$とし，とりうる値を記せ。

(4) エネルギー$E$を，$a$，$b$，$m$，$h$を用いて表せ。$x$方向，$y$方向の量子数をそれぞれ$n_x$，$n_y$とせよ。

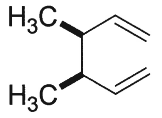
(5) 基底状態のエネルギーを，$a$，$b$，$m$，$h$を用いて表せ。

# 令和７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

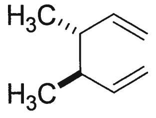
| 化学プログラム | 専　門　科　目 |
|---|---|

〔Ⅲ〕以下の問い（ⅰ）～（ⅲ）に答えよ。

（ⅰ）以下の二つの基質 **A**, **B** の 3,3-シグマトロピー転位反応のどちらの反応が速いか。その理由を説明せよ。またそれぞれの生成物の構造を記せ。




**A**

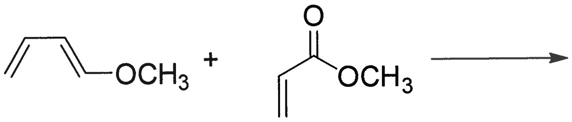



**B**

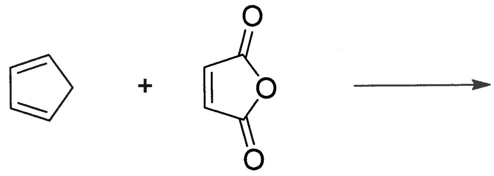
（ⅱ）次の (1) – (4) の反応で得られるそれぞれの主生成物の構造を記し，それらの生成物が主に生じる理由を説明せよ。

(1)

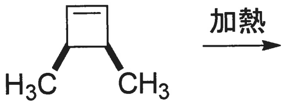
(2)



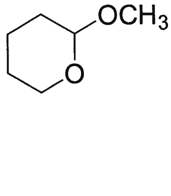

(3)




(4)




（ⅲ）以下の化合物の最も安定な立体配座を記し，その理由を説明せよ。



# 令和７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

| 化学プログラム | 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）クロマトグラフィーにおいて，ピークの幅は，カラムの理論段高さ（$H$）に依存し，$H$ の値が小さいほどピークの幅は狭くなる。移動相の流速（$u$）と $H$ の関係は，次の van Deemter の式により表される。

$$H = \mathrm{A} + \frac{\mathrm{B}}{u} + \mathrm{C} \cdot u$$

A，B，C は，ピーク幅の拡がりに関連する定数である。定数 A，B，C は，それぞれどのような現象に起因するかを，簡潔に説明せよ。

（ⅱ）溶質 **X** を，水と有機溶媒を用いて溶媒抽出した場合，平衡状態で，水相の **X** のモル濃度$[\mathbf{X}]_{aq}$と，有機相の **X** のモル濃度$[\mathbf{X}]_{org}$の比（$K_d$）は一定となる。$K_d$は分配係数と呼ばれ，式①で表される。以下の問い(1)と(2)に答えよ。ただし，水と有機溶媒は混じり合わず，抽出操作によって各相の体積は変化しないものとする。

$$K_d = \frac{[\mathbf{X}]_{org}}{[\mathbf{X}]_{aq}} \qquad ①$$

(1) 分液漏斗に，溶質 **X** を $1.0 \times 10^{-3}$ mol dm$^{-3}$ 含む水溶液 100 mL を入れる。そこに，有機溶媒 50 mL を加えて抽出操作を一回行う。溶質 **X** の分配係数 $K_d$ が 4.0 であるとき，抽出後の水相に残る溶質 **X** の物質量（mol）を有効数字２桁で求めよ。計算過程も示せ。

(2) (1)の抽出操作で，加える有機溶媒を 25 mL ずつ二回にわけて抽出する場合を考える。二回抽出操作を行ったあとに，水相に残る溶質 **X** の物質量（mol）を有効数字２桁で求めよ。計算過程も示せ。

（次ページに続く）

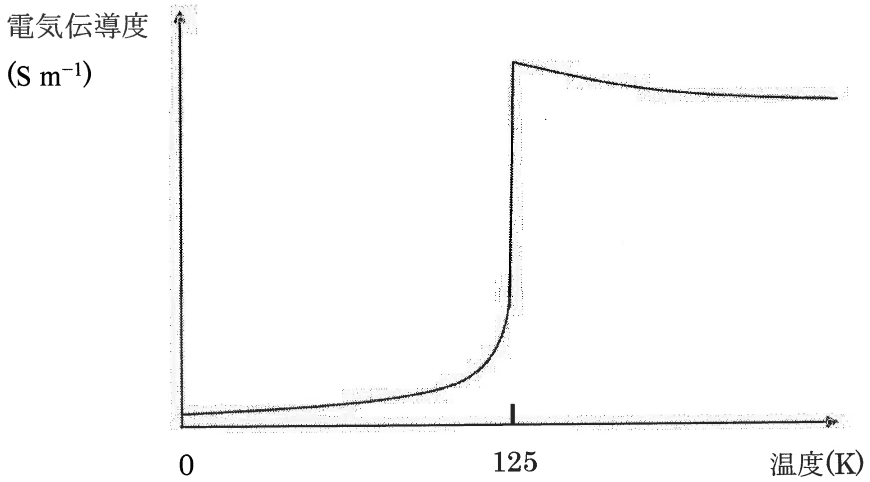
(b) 以下の問い（ⅰ）～（ⅲ）に答えよ。

（ⅰ）1族アルカリ金属の融点は，周期（原子番号）が大きくなるに従って低くなっていくが，希ガスの融点は周期が大きくなるに従って高くなる。なぜ，アルカリ金属と希ガスでは，傾向が反対になるのか，理由を簡潔に説明せよ。

（ⅱ）酸化バナジウム（組成式VO）の電気伝導度は，極低温から125 K付近にかけて温度の上昇とともに増加して $1 \times 10^{-4}$ S $m^{-1}$ になる。125 Kにおいて電気伝導度が $1 \times 10^{2}$ S $m^{-1}$ まで急激に上昇し，その後400 Kで $5 \times 10^{1}$ S $m^{-1}$ まで緩やかに減少する（下図参照）。以下の問い(1)と(2)に答えよ。

(1) 125 K以下の低温領域，125 K以上の高温領域それぞれの電気伝導性は金属，半導体，超伝導体，絶縁体のうち，それぞれどれに相当するかを答えよ。

(2) 125 Kの変化について，何が起こったのかを理由とともに説明せよ。




（ⅲ）単体の結晶構造で，金属元素と希ガスの結晶では，単位格子内の対称性が高い立方晶系（bcc，hcp，fcc等）が多く，その他の非金属元素では，単位格子内の対称性が低い複雑な結晶構造をしていることが多い。なぜこのような違いを示すのかについて，理由を簡潔に説明せよ。

# 令和７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

| 化学プログラム | 専 門 科 目 |
|---|---|

〔２〕以下の問い（ｉ）～（iii）に答えよ。

（ｉ）次の(1)－(4)の単位にもとづき，それぞれの物理量の意味を説明せよ。

(1) モル吸光係数 [$mol^{-1}$ $dm^3$ $cm^{-1}$]　(2) van der Waals 状態方程式の定数 $a$ [atm $mol^2$ $m^{-6}$]

(3) モル定圧熱容量 [J $K^{-1}$ $mol^{-1}$]　(4) 水素分子の電子状態を示す波動関数 [$m^{-3/2}$]

（ii）次の文章を読み，以下の問い(1)～(5)に答えよ。

以下の化学反応では，反応物 **A** から中間体 **B** を経て **C** を生成する。

$$\mathbf{A} \xrightarrow{k_1} \mathbf{B} \xrightarrow{k_2} \mathbf{C}$$

この反応では，反応開始時には **A** のみが存在し，時間 $t = 0$ での初期濃度を$[\mathbf{A}]_0$とする。また，**A** → **B** は $k_1$，**B** → **C** は $k_2$ を速度定数とする 1 次反応で進行し，それぞれの濃度を[**A**]，[**B**]，[**C**]とする。このとき **A** の分解速度，**B** の生成速度，**C** の生成速度は，それぞれ式①，②，③で記述できる。

$$\frac{d[\mathbf{A}]}{dt} = \boxed{\text{あ}}\,[\mathbf{A}] \qquad ①$$

$$\frac{d[\mathbf{B}]}{dt} = \boxed{\text{い}} \qquad ②$$

$$\frac{d[\mathbf{C}]}{dt} = \boxed{\text{う}}\,[\mathbf{B}] \qquad ③$$

[**C**]を求める際に，式②に定常状態近似を用いると式④と表せ，[**B**]を[**A**]で記述した式⑤が得られる。最終的に，[**C**]は式⑥と書ける。

$$\frac{d[\mathbf{B}]}{dt} \approx \boxed{\text{え}} \qquad ④$$

$$[\mathbf{B}] \approx \boxed{\text{お}}\,[\mathbf{A}] \qquad ⑤$$

$$\frac{d[\mathbf{C}]}{dt} = \boxed{\text{か}}\,[\mathbf{A}] \qquad ⑥$$

(1) $\boxed{\text{あ}}$～$\boxed{\text{か}}$を $k_1$，$k_2$，[**A**]，[**B**]，[**C**]を用いた式，または数値で記せ。

（次ページに続く）

(2) [**A**]を時間 $t$ の関数として求めよ。

(3) 定常状態近似のもとで，生成物の濃度[**C**]を $t$ の関数として求めよ。

(4) [**A**]，[**B**]，[**C**]の時間変化のグラフを描け。ただし，[**B**]は反応のほとんどの時間で[**A**]に比べて，小さいものとする。

(5) 以下の[ き ]と[ く ]に，**A** → **B** または **B** → **C** を入れよ。

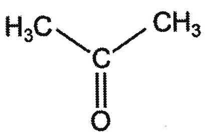
律速段階は[ き ]の反応であり，活性化エネルギーは[ く ]の反応の方が大きい。

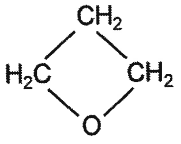
(iii) 次の(1)－(3)における二つの分子の標準モルエントロピー，(4)における二つの反応の標準反応エントロピーは，いずれが大きいと考えられるか，理由とともに答えよ。温度は 298.15 K とする。ただし(2)においては，大小関係の理由のみを答えよ。

(1) He(g),　Xe(g)　　(2) $C_2H_2$(g),　$C_2H_4$(g)

$S°(C_2H_2(g)) < S°(C_2H_4(g))$

(3) アセトン(g),　　トリメチレンオキシド(g)





(4) $NH_3(g) + HCl(g) \rightarrow NH_4Cl(s)$,　　$C(s) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + H_2(g)$

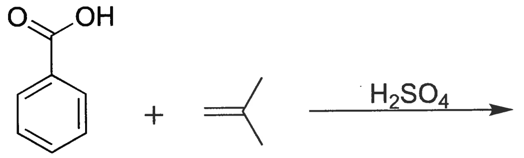
## 令和７年度　広島大学大学院先進理工系科学研究科入学試験問題

| 化学プログラム | 専　門　科　目 |
|---|---|

〔３〕以下の問い（ｉ）～（iii）に答えよ。

（ｉ）次の反応に関する以下の問い(1)と(2)に答えよ。

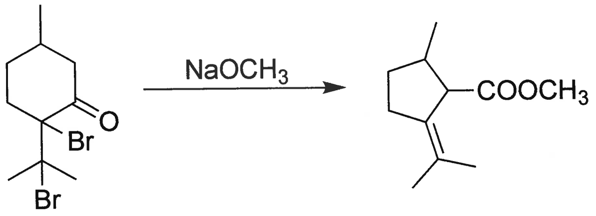
(1) 安息香酸と2-メチルプロペンを硫酸存在下で反応させたときに生じる化合物**1**の構造を記せ。また，反応機構を記せ。



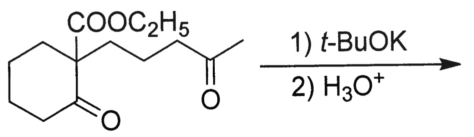

**1**

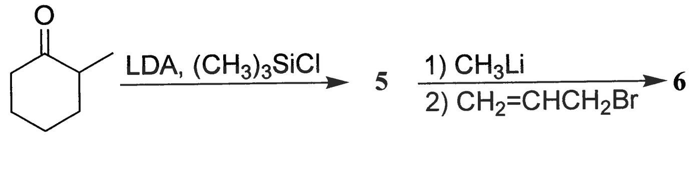
(2) 以下の反応で生じる化合物**2**と**3**の構造を記せ。また，**2**から**3**の反応機構を記せ。

（ii）以下の反応の反応機構を記せ。




（iii）以下の反応で生じる化合物**4 – 6**の構造を記せ。




**4**