

令和 8 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 7 年 8 月 28 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 8 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

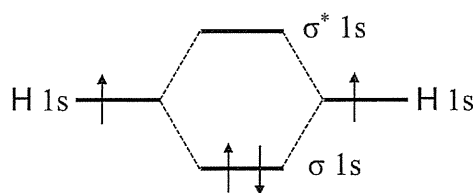
化学プログラム	専 門 科 目
---------	---------

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)～(d)に答えよ。

- (a) 次の水素分子の例にならって、以下の(1)と(2)の分子について、分子軌道エネルギー準位図と電子基底状態の電子配置を記せ。また、それぞれの結合次数を記せ。



(1) 窒素分子

(2) 酸素分子

- (b) 次の(1)～(3)の立体構造を描き、それぞれの形の名称を記せ。

(1) BeCl_2

(2) XeO_3

(3) ClO_4^-

- (c) 濃度が未知のアンモニア水 100 mL に、 0.10 mol L^{-1} の硫酸水溶液を 100 mL 加えた。これを 0.10 mol L^{-1} の水酸化ナトリウム水溶液で中和したところ、中和反応に 80 mL を要した。アンモニア水の濃度を求めよ。

- (d) Ag^+ を含む水溶液から Ag^+ を沈殿として効率よく回収するためには、飽和 NaCl 水溶液を少し過剰に加えるのが良い。なぜ飽和 NaCl 水溶液を加えることで Ag^+ を回収できるのかについて説明せよ。

化学プログラム

専 門 科 目

〔Ⅱ〕分子の共役結合を，分子平面から垂直方向に広がった各原子の p 原子軌道 (p_z 軌道) の線形結合で表す π 電子近似は，広く用いられている。アリルラジカル (C_3H_5) の π 分子軌道 (Ψ_π) は，3 つの炭素原子 ($C_1 \sim C_3$) を中心として同じ方向を向いている p_z 軌道 ($p_z(C_1) \sim p_z(C_3)$) の線形結合として，以下のように表される。

$$\Psi_\pi = u_1 p_z(C_1) + u_2 p_z(C_2) + u_3 p_z(C_3)$$

ヒュッケル近似を適用すると，各 p_z 軌道の係数 (u_1, u_2, u_3) と π 分子軌道エネルギー E が満たすべき永年行列式は，以下の行列を含む式で示される。

$$\begin{pmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

ここで α はクーロン積分， β は共鳴積分を示し，いずれもエネルギーの次元をもつ負の値である。 (u_1, u_2, u_3) が物理的に意味のある解をもつ条件として，以下の永年行列式が導かれる。行列式 $(| \quad |)$ の第 1 行，第 2 行，第 3 行および第 1 列，第 2 列，第 3 列は，それぞれ $p_z(C_1)$ ， $p_z(C_2)$ ， $p_z(C_3)$ に対応している。

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

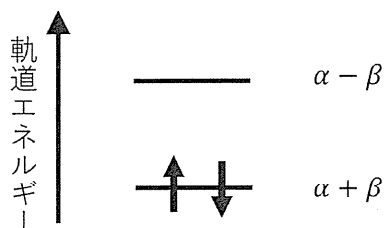
上記の表記法にもとづき，以下の(1)～(5)の問いに答えよ。

- (1) $X = (E - \alpha)/\beta$ として，上記の永年行列式を X に関する方程式として記せ。このとき，行列式に関する以下の性質と公式を使用できる。

$$\begin{vmatrix} ca_{11} & ca_{12} & ca_{13} \\ ca_{21} & ca_{22} & ca_{23} \\ ca_{31} & ca_{32} & ca_{33} \end{vmatrix} = c^3 \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}$$

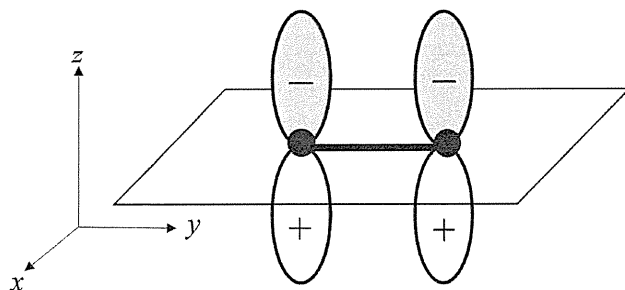
$$\begin{vmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & i \end{vmatrix} = aei + dhc + bfg - gec - afh - dbi$$

- (2) アリルラジカルのすべての π 分子軌道のエネルギーを, α と β を用いた式で記せ。
- (3) アリルラジカルのすべての π 分子軌道のエネルギー準位と, 電子基底状態の π 電子配置を示す図を, 例 1 の図にならって示せ。



例 1 エチレン (CH_2CH_2) の π 分子軌道のエネルギー準位と電子基底状態の電子配置。軌道エネルギー準位を示す横棒と, 対応するエネルギーを記している。また, 電子スピンの向きを矢印で記している。

- (4) アリルラジカルの電子基底状態の半占軌道 (Singly Occupied Molecular Orbital: SOMO) の u_1, u_2, u_3 の値を, それぞれ求めよ。ただし, ここで用いているヒュッケル近似では, 同じ炭素原子の p_z 軌道の重なり積分は 1, 異なる炭素原子の p_z 軌道の重なり積分は 0 とされる。また, Ψ_π は規格化されているとせよ。
- (5) アリルラジカルの電子基底状態の SOMO の形状を, 例 2 の図にならって記せ。



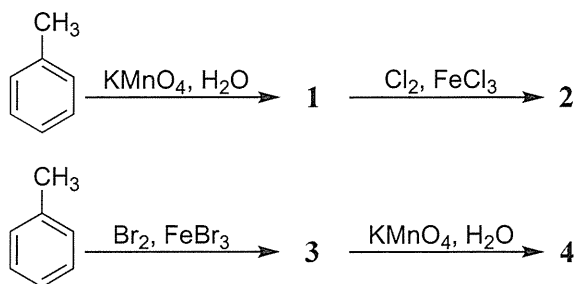
例 2 エチレン (CH_2CH_2) の最高被占軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital: HOMO) の図。平行四辺形で斜め上方から見た分子平面 (xy 平面) を表し, ●で炭素原子の中心の位置を示している。また, π 分子軌道の正負 (+, -) を色の違いで示している。

令和 8 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

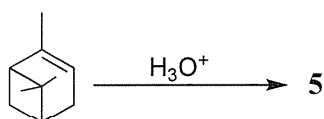
化学プログラム	専 門 科 目
---------	---------

〔Ⅲ〕以下の問い (i) ～ (iii) に答えよ。

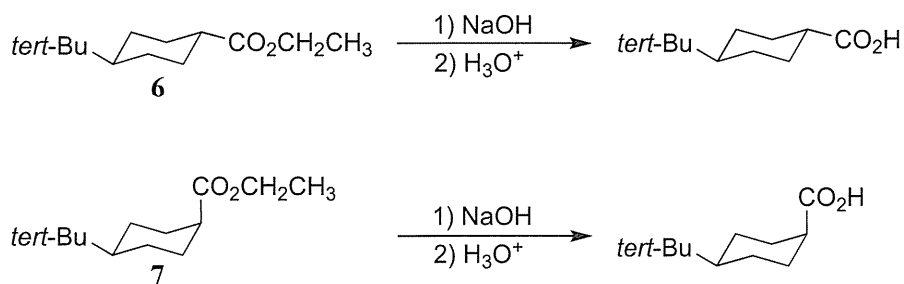
(i) トルエンを出発原料として次の反応を行った。生成物 **1**, **2**, **3**, **4** の構造を記せ。



(ii) 次に示した転位反応から得られる $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ の分子式をもつ主生成物 **5** の構造を記し、反応機構を曲がった矢印を用いて示せ。



(iii) 次のエステル **6** の加水分解反応は、**7** よりも 20 倍速い。それぞれの反応中間体の立体配座を描き、**6** の加水分解反応が速い理由を説明せよ。



令和 8 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)～(c)に答えよ。

(a) 以下の問い (i) ～ (iii) に答えよ。

- (i) 吸光分析を行うにあたって、光路長 d cm の石英セルに c mol L⁻¹ の溶液を充填した。ある波長の強度 I_0 の光をこの石英セルに通したところ、透過した光の強度は I であった。モル吸光係数を ε L mol⁻¹ cm⁻¹ としたとき、 I を I_0 , d , c , ε の式で示せ。

自然対数で定義した

- (ii) 入射光に対する透過光の強度の常用対数をとったもの ($-\log_{10}(I/I_0)$) は吸光度と定義される。 Fe^{3+} 水溶液の 304 nm のモル吸光係数は 2.17×10^3 L mol⁻¹ cm⁻¹ である。光路長を 1.0 cm のセルを用いて、濃度 4.6×10^{-4} mol L⁻¹ の Fe^{3+} 水溶液の吸光分析を行ったとき、波長 304 nm の光の吸光度を有効数字 2 桁で計算せよ。必要に応じて $\log_e x = 2.303 \log_{10} x$ を用いよ。

- (iii) Fe^{2+} の水溶液に放射線を当てると、放射線によるエネルギーを吸収することにより 1.6×10^{-6} mol J⁻¹ の効率で Fe^{2+} が Fe^{3+} に酸化される。 Fe^{2+} 水溶液に、放射線で合計 576 J のエネルギーを与えると、(ii) と同じ条件で波長 304 nm の光の吸収を調べた場合の吸光度を有効数字 2 桁で答えよ。なお、 Fe^{2+} は生成した Fe^{3+} に対して十分多い量存在しており、放射線の照射により溶液の温度上昇は起こらないものとする。また、 Fe^{2+} 水溶液は 304 nm に全く吸収をもたず、 Fe^{3+} の生成は放射線によってのみ生じるとする。

(b) ウランを含む鉱石から化学分離することでラジウム ($_{88}\text{Ra}$) は発見された。この研究において、 $_{88}\text{Ra}$ と $_{56}\text{Ba}$ の分離が困難であったと言われているが、分離が困難な理由を答えよ。

試験時間中に、上記(a)の(i)、(ii)それぞれの矢印の箇所に「自然対数で定義した」を追記する問題訂正を行い、受験者へ板書及び口頭により周知を行った。

(c) 立方晶系をもつ **NaCl** 結晶の粉末 X 線回折実験により、 $\text{CuK}\alpha$ 線（波長 $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ）を用いたところ、 $2\theta = 27.4^\circ$ に (1 1 1) 回折ピークが観測された。以下の問い (i) ~ (iii) に答えよ。必要であれば、以下の数値を用いよ。

原子量 Na : 23.0, Cl : 35.5

$\sin 13.7^\circ = 0.237$

Avogadro 定数 : $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$\sqrt{3} = 1.73$

(i) (1 1 1) 面に対応する最近接の面間隔($\text{\AA}$)を、有効数字 2 桁で求めよ。

(ii) **NaCl** の単位格子における一辺の長さ($\text{\AA}$)を、有効数字 2 桁で求めよ。

(iii) **NaCl** 結晶の理論密度(g cm^{-3})を、有効数字 2 桁で求めよ。

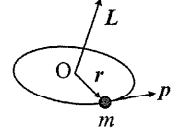
令和 8 年度 広島大学大学院先進理工系科学研究科入学試験問題

化学プログラム

専 門 科 目

〔2〕角運動量に関する以下の文章を読み、(1)～(7)の問いに答えよ。

右の図に示すように、質量 m をもつ粒子が原点 O から r の距離を回転運動しているとき、その粒子の角運動量ベクトル $\mathbf{L}$ は次の式で定義される。



$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$$

$\mathbf{r}$ および $\mathbf{p}$ は粒子の位置ベクトル、運動量ベクトルを表す。 $\mathbf{r}$ および $\mathbf{p}$ の x , y , z 成分をそれぞれ (x, y, z) , (p_x, p_y, p_z) とすると、 $\mathbf{L}$ の x , y , z 成分 (L_x, L_y, L_z) は次の通りとなる。

$$L_x = y \cdot p_z - z \cdot p_y$$

$$L_y = z \cdot p_x - x \cdot p_z$$

$$L_z = x \cdot p_y - y \cdot p_x$$

- (1) 運動量演算子が次の式で与えられるとき、角運動量の x , y , z 成分を求める演算子 $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$, $\hat{L}_z$ をそれぞれ求めよ。

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \quad \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$$

- (2) $\hat{L}_x$ と $\hat{L}_y$ の交換子 $[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = \hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_x$ を $\hat{L}_z$ を用いて表せ。 $\hat{L}_x$ と $\hat{L}_y$ は交換可能か、述べよ。

- (3) $\hat{L}^2 (= \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2)$ と $\hat{L}_z$ は交換可能である。 $\hat{L}^2$ と $\hat{L}_z$ に共通した固有関数を $Y_{l,m}$ とし、次の固有値方程式が成り立っているものとする。

$$\hat{L}^2 Y_{l,m} = c_l Y_{l,m}$$

$$\hat{L}_z Y_{l,m} = c_m Y_{l,m}$$

このとき、 $(\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2)Y_{l,m}$ を c_l , c_m , $Y_{l,m}$ を用いて表せ。得られる式から、 c_l と c_m が満たすべき次の条件式を導出せよ。

$$c_l \geq c_m^2$$

(4) 次の演算子（昇降演算子）を考える。

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y$$

$$\hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y$$

これらの昇降演算子と $\hat{L}_z$ を組み合わせると、次の演算子が得られる。

$$\hat{L}_z\hat{L}_+ = \hat{L}_+(\hat{L}_z + \hbar)$$

$$\hat{L}_z\hat{L}_- = \hat{L}_-(\hat{L}_z - \hbar)$$

これらの演算子を用いて、 $Y_{l,m}$ に $\hat{L}_+$ を作用させた波動関数 $(\hat{L}_+Y_{l,m})$ の $\hat{L}_z$ の固有値を、 c_m を用いて表せ。また、 $Y_{l,m}$ に $\hat{L}_-$ を作用させた波動関数 $(\hat{L}_-Y_{l,m})$ の $\hat{L}_z$ の固有値を、 c_m を用いて表せ。

(5) 前ページ(3)の条件式から、 c_m には、ある c_l の値に対して最大値と最小値が存在する。これをそれぞれ $c_{\max}$ 、 $c_{\min}$ と表すことにする。 $\hat{L}_z$ の固有値が $c_{\max}$ 、 $c_{\min}$ となる固有関数をそれぞれ $Y_{l,\max}$ 、 $Y_{l,\min}$ とすると、次の関係式が得られる。

$$\hat{L}_-\hat{L}_+Y_{l,\max} = 0$$

$$\hat{L}_+\hat{L}_-Y_{l,\min} = 0$$

これらの式を用いて、 c_l と $c_{\max}$ および c_l と $c_{\min}$ に関する次の関係式が得られることを示せ。

$$c_l = c_{\max}(c_{\max} + \hbar)$$

$$c_l = c_{\min}(c_{\min} - \hbar)$$

(6) $c_{\max}$ と $c_{\min}$ には次の関係がある。

$$c_{\max} = c_{\min} + n\hbar$$

ここで n は正の整数である。(5)の関係式および上式を用いることにより、

$$c_{\max} = -c_{\min} = \frac{n}{2}\hbar$$

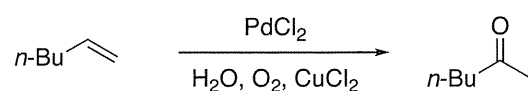
が得られることを示せ。また $l = n/2$ として c_l を、 l を用いて表せ。

(7) c_m がとりうる値を、 l を用いて記せ。

化学プログラム	専 門 科 目
---------	---------

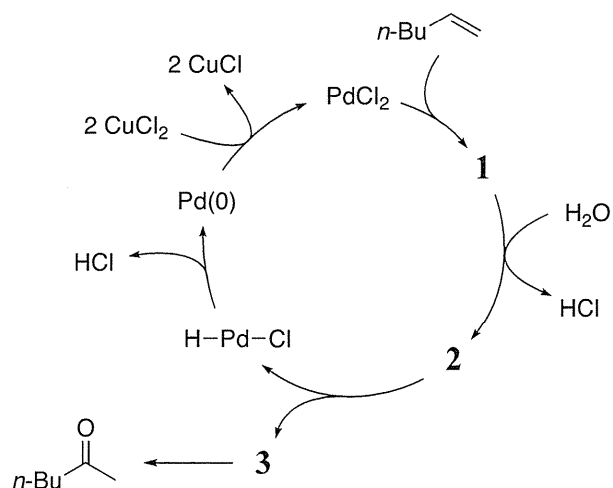
〔3〕以下の問い (i) ～ (iii) に答えよ。

(i) パラジウム触媒による次の末端アルケンの反応について、以下の問い(1)と(2)に答えよ。

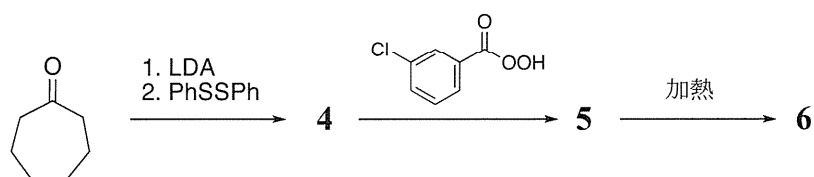


(1) この反応名を答えよ。

(2) 中間体 **1-3** の構造を描き、反応の触媒サイクルを完成させよ。



(ii) 次の反応で生じる化合物 **4-6** の構造を記せ。



(iii) 次の反応で生じる化合物 **7** の構造を記せ。

