令和９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８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）	**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９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

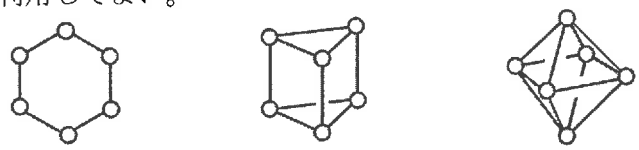
次の必須問題〔Ⅰ〕～〔Ⅲ〕の3問と，選択問題〔1〕～〔3〕のうちから2問を選んで計5問に解答せよ。必須問題および選択問題の1問あたりの配点は同じである。解答には問題ごとに指定された用紙を使用せよ。解答は用紙の枠内に記入せよ。

必須問題

〔Ⅰ〕以下の問い(a)と(b)に答えよ。

(a)　中心金属が Co^{3+}である金属錯体に関する以下の問い（ⅰ）～（ⅳ）に答えよ。

（ⅰ）Werner（ウェルナー）は，錯体化学の先駆的研究を行ったことにより1913年にノーベル賞を受賞した。彼は，$[CoCl_2(NH_3)_4]^+$に二つの異性体が存在することから，この錯体の構造は，正六角形，正三角柱（底面が正三角形で側面は合同な長方形），正八面体のうち，正八面体であると結論した。どのような立体化学的根拠により正八面体と結論したのか説明せよ。立体異性体の構造を図示する際は，下に例示した各構造の図を利用してよい。



正六角形　　正三角柱　　正八面体

図1. 錯体の構造の模式図。構造の中心にある金属は省略してある。

（ⅱ）$[CoCl_3(NH_3)_3]$の立体異性体の構造を，すべて図示せよ。

（ⅲ）π供与性配位子およびπ受容性配位子が，八面体錯体の d 軌道の分裂に及ぼす効果を，それぞれ d 軌道の分裂の変化を図示して説明せよ。

（ⅳ）Co^{3+}錯体$[Co(NH_3)_5(L)]^{n+}$ ($L = NH_3, Cl^-, NO_2^-$)のそれぞれの水溶液の紫外可視吸収スペクトルを測定した。スペクトルの第一吸収帯の極大波長が短いものから順に三種の金属錯体を並べよ。また，σ供与性，π供与性，π受容性の観点から，順序を推定した根拠を説明せよ。

（次ページに続く）

(b) 以下の問い（ｉ）と（ii）に答えよ。

（ｉ）表は同じ元素同士の単結合（共有結合）エネルギーの平均的な値を $kJ\,mol^{-1}$ で表したものである。以下の問い(1)～(3)に答えよ。

C-C:347	N-N:159
Si-Si:226	P-P:239
Ge-Ge:188	As-As:180

(1) 14 族元素で C-C > Si-Si > Ge-Ge の順に単結合エネルギーが低下する理由を，原子軌道の観点から簡潔に説明せよ。

(2) 15 族元素で N-N < P-P > As-As のように単結合エネルギーが変化する理由を，原子軌道の観点から簡潔に説明せよ。

(3) 15 族元素で窒素 N の単体は，常温・常圧で気体であるのに対し，リン P の安定な単体は，固体である。この理由を化学結合の観点から簡潔に説明せよ。

（ii）水素を除く 1 族元素のアルカリ金属単体の融点は，周期が大きくなるにしたがい低くなる。一方，ヘリウムを除く 18 族の希ガス元素単体の融点は，周期が大きくなるにしたがい高くなる。これらの理由を簡潔に説明せよ。

化学プログラム	専　門　科　目

〔Ⅱ〕以下の問い（ｉ）と（ii）に答えよ。

（ｉ）二原子分子では，結合長と平衡核間距離の差をrとすると，結合伸縮のポテンシャルエネルギー関数$V(r)$は，調和関数（二次関数）でよく近似される。そのため，分子振動の記述には調和振動子モデルが用いられる。調和振動子モデルでは，振動量子数をvとすると，各振動準位のエネルギーE_vは，次式で表される。

$$E_v = hc\tilde{\nu}\left(v+\frac{1}{2}\right) \qquad (v = 0, 1, 2\cdots)$$

ここでhはPlanck定数，cは光速，$\tilde{\nu}$はcm^{-1}（波数）を単位としたときの分子固有の振動数である。一次元調和振動子モデルに関する以下の問い(1)〜(4)に答えよ。

(1) ポテンシャルエネルギーの基準（$V(r=0)=0$）を全エネルギーの基準とする（図1）。振動基底状態（$v=0$）のエネルギー値$E_{v=0}$は，ポテンシャルエネルギーの基準よりエネルギーが高いことに由来する名称をもつ。この名称を記せ。

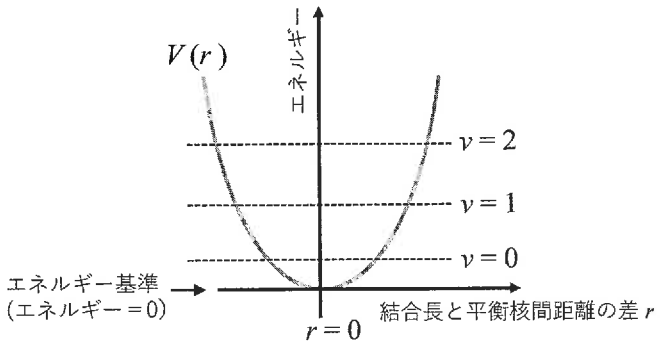


図1. 調和振動子モデルのポテンシャルエネルギー関数とエネルギー準位

(2) 振動基底状態（$v=0$）と振動第一励起状態（$v=1$）の波動関数（$\Psi_{v=0}$，$\Psi_{v=1}$）の形状をそれぞれ図示せよ。解答用紙には上図と同じようにポテンシャルエネルギー関数$V(r)$を実線で示し，また，$v=0$と$v=1$のエネルギー準位を点線で示し，それぞれ点線の上に$\Psi_{v=0}$と$\Psi_{v=1}$を図示すること。

(3) 一次元調和振動子モデルでは，各振動状態の縮重度は等しい。その値を記せ。

(4) 振動基底状態と振動第一励起状態の波動関数の重なり積分の値を記せ。

（次ページに続く）

（ii）温度 T における N 個の二原子分子気体の熱力学量を考える。ここでは振動自由度だけに着目して，（i）の一次元調和振動子モデルを適用する。ここでhは Planck 定数，k は Boltzmann 定数，cは光速であり，$\tilde{\nu}$は cm^{-1}（波数）を単位としたときの分子固有の振動数である。以下の問い(1)〜(3)に答えよ。

(1) 分配関数qの一般式は以下で示される。ここでg_iはエネルギーE_iをもつ i 番目の準位の縮重度である。振動数$\tilde{\nu}$をもつ二原子分子の振動の分子分配関数を，h，k，c，$\tilde{\nu}$，T を用いた式で記せ。ただし，振動の分配関数を求めるときは，振動基底状態（$v = 0$）のエネルギーを，エネルギーの基準（エネルギー =0）とすることに注意せよ。また，等比級数の和の公式を利用せよ。

$$\text{分配関数の一般式:}\quad q = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$$

$$\text{等比級数の和}\ (x < 1):\quad 1 + x + x^2 + x^3 + \cdots = \frac{1}{1-x}$$

(2) 気体の内部エネルギーUは，分子分配関数 q と以下の式で関係づけられる。ここで$\beta = 1/kT$である。(1)で求めた振動の分配関数の表式を用いて，U を N，h，c，β，$\tilde{\nu}$を用いた式で記せ。導出過程も記せ。

$$\text{内部エネルギーの式:}\quad U = -\frac{N}{q}\frac{\partial q}{\partial \beta}$$

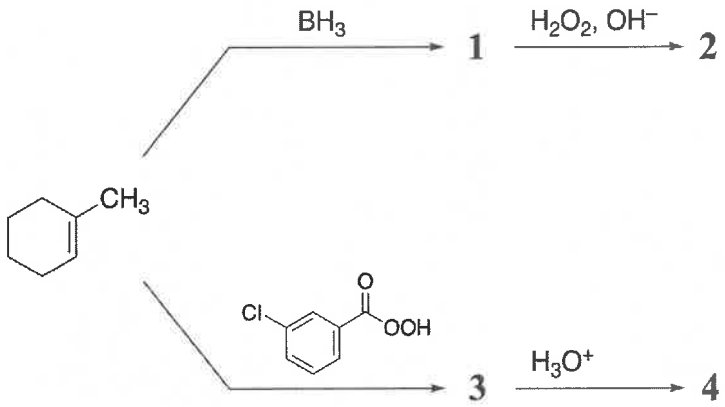
(3) 二原子分子気体では，分子振動以外の自由度による運動も内部エネルギーU に寄与する。(1)と(2)で考慮しなかった二原子分子気体の自由度を二つ記せ。

令和９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

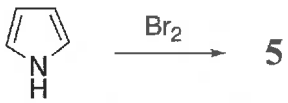
化学プログラム	専　門　科　目

〔Ⅲ〕以下の問い（ｉ）～（iii）に答えよ。

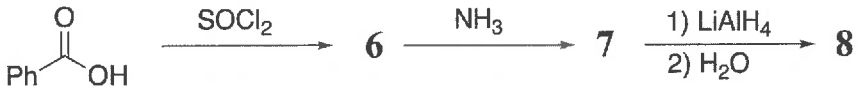
（ｉ）1-メチルシクロヘキセンを出発原料として次の反応を行った。主生成物 **1**～**4** の構造を立体化学がわかるように記せ。



（ii）次に示した反応で得られる主生成物 **5** の構造を記し，その位置選択性が発現する理由を説明せよ。



（iii）安息香酸を出発原料として次の反応を行った。主生成物 **6**～**8** の構造を記せ。



令和９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

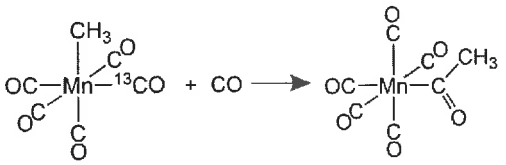
化学プログラム	専　門　科　目

選択問題

〔１〕以下の問い(a)と(b)に答えよ。

(a) アルキル配位子とカルボニル(CO)配位子をもつ金属錯体の反応について，以下の問い（ｉ）と（ii）に答えよ。

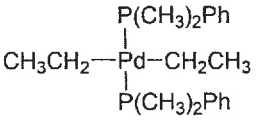
（ｉ）アルキル配位子とカルボニル配位子からアシル配位子が生成する移動挿入反応には，(あ)アルキル配位子が金属上のカルボニル配位子に移動する反応機構と，(い)金属上のカルボニル配位子が移動して金属-アルキル結合に挿入する反応機構の二つが考えられる。$[Mn(CH_3)(CO)_5]$のカルボニル配位子の一つを ^{13}C でラベルした錯体 **1** を用いて，下記の反応(1)を行う。生成物の ^{13}C NMR を解析することで，反応(1)が(あ)と(い)のどちらの機構で進行したかを判別できる。どのようにして判別できるのか，(あ)と(い)の機構で生成する錯体の構造を図示して説明せよ。なお，反応(1)の逆反応およびカルボニル配位子の交換反応は起こらないものとする。



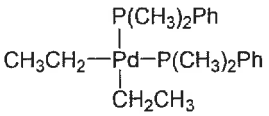
(1)

錯体 **1**　　C の一つは ^{13}C である

（ii）下記の *trans* 体の Pd 錯体 **2** と *cis* 体の Pd 錯体 **3** を CO と反応させると，錯体 **2** からはジエチルケトンが生じ，錯体 **3** からはプロピオンアルデヒドとエチレンが生じる。両反応とも，まず CO がリン配位子を置換し，その後アルキル配位子がカルボニル配位子に移動することで開始されるものとする。錯体 **2** と錯体 **3** の反応について，それぞれ反応過程を図示せよ。



錯体 **2**　*trans* 体



錯体 **3**　*cis* 体

（次ページに続く）

(b) 以下の問い（ｉ）～（iii）に答えよ。

（ｉ）6 族金属の融点（Cr : 2133 K, Mo : 2895 K, W : 3895 K）は，周期が大きくなるにしたがい高くなる。この理由を原子間の結合の観点から簡潔に説明せよ。

（ii）半導体は，バンドギャップの大きさによって吸収する光の波長が異なるため，さまざまな色を呈する。例えば， CdS は黄色，CdSe は赤色， PbS は黒色を呈する。これらの半導体を，バンドギャップが大きい化合物から順に並べよ。

（iii）14 族元素であるケイ素には，SiF_5^-など多様な超原子価イオンや超原子価化合物が存在するが，同じ 14 族元素である炭素では超原子価化合物は極めて稀である。この相違の理由を簡潔に説明せよ。

令和９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）～（ⅳ）に答えよ。

（ｉ）次の(あ)～(え)の波動関数に関する以下の問い(1)と(2)に答えよ。A, B, C, D, k, ω は定数である。

(あ) $A \sin 2kx$　(い) Be^{-x^2}　(う) $Ce^{-i(kx-\omega t)}$　(え) $D(\sin kx + \cos 2kx)$

(1) 運動量演算子$-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$の固有関数をすべて選べ。また，各固有関数に対応する運動量の固有値を求めよ。

(2) 運動エネルギー演算子$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$の固有関数をすべて選べ。また，各固有関数に対応する運動エネルギーの固有値を求めよ。

（ⅱ）次の(1)～(3)の 1 mol の気体について，温度 300 K における定圧モル熱容量 $C_{p,\mathrm{m}}$ と定容モル熱容量 $C_{V,\mathrm{m}}$ の比 $C_{p,\mathrm{m}}/C_{V,\mathrm{m}}$ を，それぞれ有効数字 2 桁で答えよ。ただし，すべて理想気体とみなし，振動は熱容量に寄与しないものとする。

(1) アルゴン　　(2) アンモニア　　(3) 二酸化炭素

（ⅲ）次の化学反応に関する以下の問い(1)～(3)に有効数字 2 桁で答えよ。

$$2\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightarrow 2\mathrm{C} + 3\mathrm{D}$$

(1) C の生成速度が 1.00 mol dm^{-3} s^{-1} である。反応速度を求めよ。

(2) A, B の消費速度と D の生成速度を，それぞれ求めよ。

(3) この反応が Arrhenius 型で活性化エネルギーが 155 kJ mol^{-1} のとき，温度を 300 K から 310 K に変えると反応速度は e^x 倍となった。x の値を求めよ。なお，気体定数は $R = 8.31$ J K^{-1} mol^{-1}，頻度因子は温度に依存しないものとする。

（ⅳ）図 1 は，水素原子の各軌道の動径分布関数 $P(r)$ を示したものである。横軸の半径 r は Bohr 半径 a_0 で規格化されている。以下の問い(1)と(2)に答えよ。

(1) 図 1 中の①～⑥に対応する軌道を，1s, 2s, 3s, 4s, 2p, 3p, 3d 軌道よりそれぞれ選べ。

(2) 上記(1)で選んだ①～⑥の各軌道において，主量子数 n, 軌道角運動量量子数 l, とりうる磁気量子数 m_l をそれぞれ記せ。

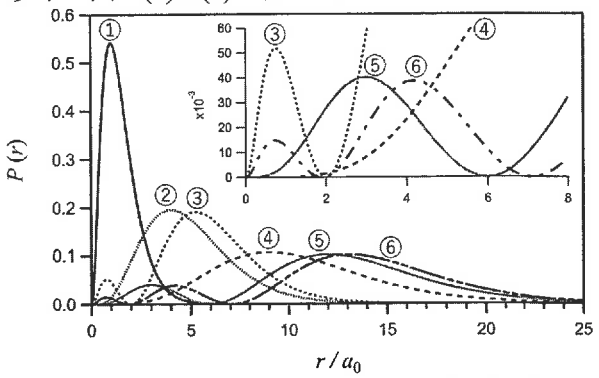
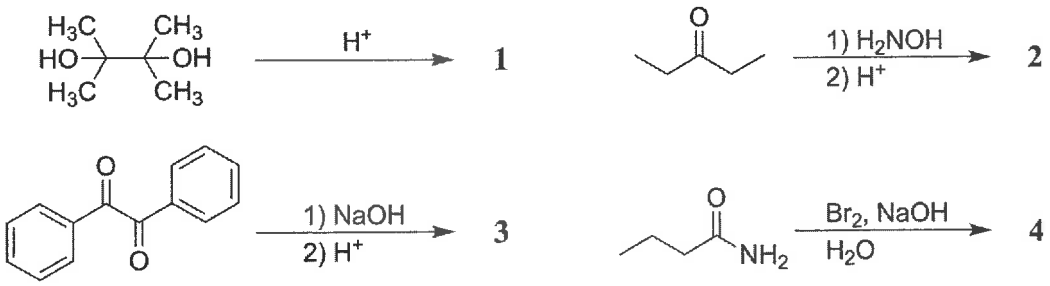


図 1. 水素原子の各軌道の動径分布関数。挿入図は③～⑥の拡大。

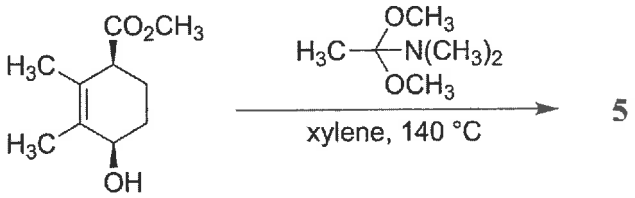
化学プログラム	専　門　科　目

〔３〕以下の問い（ｉ）と（ii）に答えよ。

（ｉ）主生成物 **1**～**4** の構造を記せ。



（ii）次に示した反応について以下の問いに答えよ。



(1) 反応の中間体として生じる *N,O*-ケテンアセタールの構造を立体化学がわかるように記せ。

(2) 主生成物 **5** の構造を立体化学がわかるように記せ。

(3) 主生成物 **5** が立体選択的に生じる理由を，遷移状態の構造を記して説明せよ。