

平成 28 年度 広島大学大学院理学研究科入学試験問題

化 学 専 攻

英 語

平成 27 年 8 月 27 日 9 : 00 ~ 11 : 00

注 意 事 項

1. 以下の用紙が配布されている。

問題用紙 (表紙を含む) 4 枚

解答用紙 3 枚

下書用紙 1 枚

2. 問題は全部で 3 問ある。3 問全てに解答せよ。

3. 解答は問題ごとに指定された用紙を用い、それぞれの解答用紙に
受験番号を記入せよ。解答は用紙の枠内に記入せよ。

4. 解答用紙及び下書用紙の全てに受験番号を記入せよ。

5. 試験終了時には、全ての解答用紙及び下書用紙を提出すること。

このページは白紙である

平成 28 年度 広島大学大学院理学研究科入学試験問題

化 学 専 攻

英 語

以下の問題〔I〕～〔III〕に解答せよ。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。

〔I〕以下の問い(1)と(2)に答えよ。

(1) 次の文章を日本語に訳せ。

The differences we observe in the characteristics of the three states of matter – gas, liquid, and solid – depend upon the variation in the condition of aggregation of the molecules of which the matter is composed.

From the properties of the gaseous state of matter, scientists have deduced a model in which the molecules are relatively far apart and are free to move almost independently of one another. This picture is embodied in the kinetic theory, which describes the molecules of a gas as separated particles in continuous motion. Each molecule travels in a straight line until it collides with another molecule or strikes the wall of the vessel in which it is confined.

In a liquid, the molecules are more restricted in their movement: They are able to roll past one another so that the liquid can flow, but it is only with considerable difficulty that they detach themselves from intimate association with other molecules in the bulk of the liquid, as they must do if the liquid is to be vaporized.

In a solid, each molecule has a definitely assigned average position about which it vibrates; movement of the molecule away from its own small compartment, formed by neighboring molecules, is a comparatively unusual event. A crystalline solid is characterized by a relatively high degree of order in the arrangement of the atoms, ions, or molecules of which it is composed.

(W. S. Brey, *Physical Chemistry and Its Biological Applications*, Academic Press, New York, 1978. より抜粋)

(2) 次の文章を日本語に訳せ。

This time it's chemistry's turn. After a series of scientific misconduct cases in biology and physics, an Indian chemistry professor has been punished by his university for committing unethical practices involving what appear to be dozens of recent papers, including plagiarizing data in an article submitted last year to an analytical chemistry journal.

(R. F. Service, *Science*, **319**, 1170 (2008)より抜粋, 改変)

misconduct : 不正 ; unethical : 非倫理的な ; plagiarize : 盗む

平成 28 年度 広島大学大学院理学研究科入学試験問題

化 学 専 攻

英 語

〔Ⅱ〕 次の文章(1)～(5)を英語に訳せ。

- (1) 科学研究は、科学者が互いの研究を信頼できるという仮定のもとに成り立っている。
- (2) 科学による新たな発見は、一般社会の人々の関心をひく。
- (3) 今日、科学研究と産業は密接に結びついている。
- (4) 科学者は、他の科学者の研究成果を正当に評価し尊重することが必要である。
- (5) 科学と社会の関係を考えてみよう。

〔Ⅲ〕 現代社会で科学者が果たすべき役割について、あなたの意見を 100 語(words)程度の英語で記述せよ。

平成 28 年度 広島大学大学院理学研究科入学試験問題

化 学 専 攻	専 門 科 目
---------	---------

平成 27 年 8 月 27 日 13 : 30 ~ 16 : 30

注 意 事 項

1. 以下の用紙が配布されている。

問題用紙 (表紙を含む) 8 枚

解答用紙 8 枚

選択問題指定用紙 1 枚

下書用紙 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。

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用紙を提出すること。

このページは白紙である

平成 28 年度 広島大学大学院理学研究科入学試験問題

化学専攻	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) 分子やイオンの電子構造と性質に関する以下の問い (i) ～ (iv) に答えよ。

(i) H_2 と H_2^+ の H-H 結合距離はどちらが長いか理由とともに答えよ。

(ii) N_2 , O_2 , F_2 それぞれの基底状態の電子配置を軌道のエネルギー準位を含めて図示せよ。また、磁性を答えよ。

(iii) ClF_3 (三フッ化塩素) の立体構造を VSEPR 則を用いて推定し、立体構造がわかるように図示せよ。中心原子が非共有電子対をもつときは、図に書き加えよ。

(iv) BH_3 と B_2H_6 の構造を立体構造がわかるように図示せよ。

(b) 水溶液中の Cu^{2+} の酸化還元反応について以下の問い (i) ～ (iii) に答えよ。ただし、酸化還元電位はすべて Nernst の式に従うものとし、熱力学温度を T 、Faraday 定数を F 、気体定数を R 、 $2.30RT/F = 0.059 V$ とする。また、溶液中の化学種の活量係数はすべて 1 とする。 Cu^{2+}/Cu 系と Cu^+/Cu 系の標準酸化還元電位は、それぞれ $E^\circ_{(Cu^{2+}/Cu)} = 0.34 V$ と $E^\circ_{(Cu^+/Cu)} = 0.53 V$ とする。

(i) Cu^+ は不均化反応 ($2 Cu^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + Cu$) を起こす。このため、 $Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$ の標準酸化還元電位 $E^\circ_{(Cu^{2+}/Cu^+)}$ を直接測定することができない。そこで、計算により $E^\circ_{(Cu^{2+}/Cu^+)}$ を有効数字 2 桁で求めよ。

(ii) 上問 (i) の系に過剰の KI を加え、 CuI が沈殿生成するとした場合、 Cu^{2+}/CuI 系の標準酸化還元電位は何 V になるか。有効数字 2 桁で求めよ。また、このとき不均化反応が抑制されるが、その理由を、得られた標準電位を用いて簡潔に述べよ。ただし、 CuI の溶解度積は $K_{sp}(CuI) = 10^{-12} mol^2 dm^{-6}$ とする。

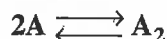
(iii) Cu^{2+} がアンモニアと錯体 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ を生成するとした場合、 Cu^{2+}/Cu 系の条件標準酸化還元電位は何 V になるか。有効数字 2 桁で求めよ。また、銅(II)の酸化力は錯形成していない場合に比較してどうなるかを、得られた標準電位を用いて簡潔に述べよ。ただし、 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ のみが生成するとし、その錯体の全生成定数は $\beta = 10^{12.6} mol^{-4} dm^{12}$ とする。

平成 28 年度 広島大学大学院理学研究科入学試験問題

化学専攻	専門科目
------	------

〔Ⅱ〕以下の問い(a)~(c)に答えよ。

(a) 次の化学反応式で表される化学種 A の会合反応に関する以下の問いに答えよ。



化学反応の標準反応 Gibbs エネルギー $\Delta_r G^\circ$ は標準状態を規定する物理量の単位に依存する。標準状態を濃度 1 mol dm^{-3} で規定するとき、温度 300.0 K での上記の化学反応の $\Delta_r G^\circ$ が 3.0 kJ mol^{-1} であるとする。標準状態を規定する濃度を 1 mol cm^{-3} に変えると、同じ温度での $\Delta_r G^\circ$ (単位: kJ mol^{-1}) はいくらになるか。有効数字 2 桁で求めよ。なお、気体定数は $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であり、数値 x の自然対数 $\ln x$ と常用対数 $\log x$ の関係は $\ln x = (2.303) \log x$ である。

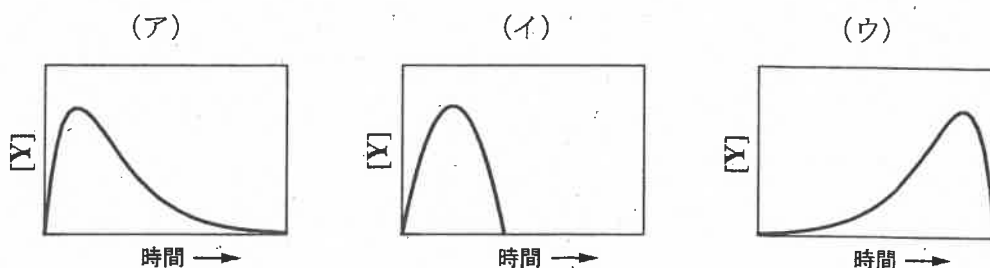
(b) 次の逐次素反応について以下の問い (i) と (ii) に答えよ。



反応式中に書かれている k_1 および k_2 はそれぞれ第 1 段階および第 2 段階の反応速度定数である。なお、反応開始時に化学種 X のみが濃度 $[X]_0$ で存在するとき、化学種 Y の濃度の時間変化は次式で与えられる。

$$[Y] = \frac{k_1 [X]_0}{k_1 - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t})$$

- (i) $k_1 < k_2$ である場合の化学種 Y の濃度の時間変化を表している図として正しいものを下の三つの図 (ア) ~ (ウ) から選び、理由とともに記号で答えよ。
- (ii) 化学種 Y の濃度に定常状態近似を適用し、化学種 Y の定常濃度を表す式を化学種 X の濃度 $[X]$ を用いて記せ。



(c) 塩素原子の基底電子配置は $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ である。以下の問い (i) と (ii) に答えよ。

- (i) 塩素原子の基底電子配置から生じる項を例にならってすべて記せ。例: 1D_2
- (ii) 上問 (i) で得た項をエネルギーの高い順に不等号を用いて並べよ。また、その理由を記せ。

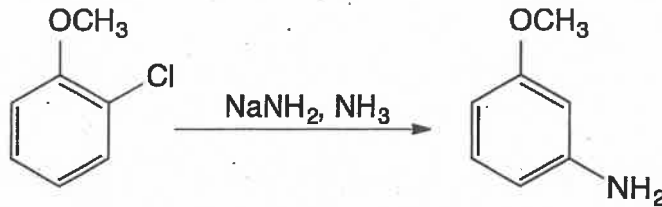
平成 28 年度 広島大学大学院理学研究科入学試験問題

化学 専攻

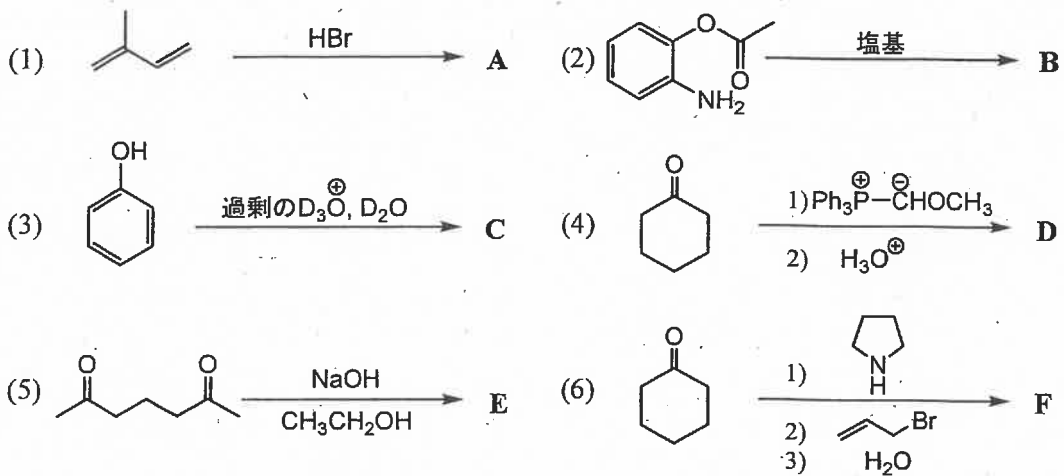
専門科目

〔Ⅲ〕 以下の問い (i) と (ii) に答えよ。

(i) *o*-クロロフェニルメチルエーテルを *o*-アミノフェニルメチルエーテルに変換しようと考え、液体アンモニア中でナトリウムアミドを作用させた。すると、*m*-アミノフェニルメチルエーテルが選択的に生成した。反応中間体の構造を示し、位置選択的にアミノ基が導入された理由を説明せよ。



(ii) 以下の反応(1)~(6)の主生成物 A~F の構造を記せ。



化 学 専 攻	専 門 科 目
---------	---------

選択問題

[1] 以下の問い(a)と(b)に答えよ。

(a) 金属イオンの電子構造と性質に関する以下の問い (i) ~ (iv) に答えよ。

- (i) 同じ配位数の $\text{Ca}^{2+}(\text{d}^0)$, $\text{Mn}^{2+}(\text{高スピン } \text{d}^5)$, $\text{Zn}^{2+}(\text{d}^{10})$ のイオン半径の大きさを, 不等号 (> または <) を用いて表し, その理由を答えよ。なお, 金属 M のイオン半径は, 金属酸化物の M-O 結合距離から見積られるものとする。
- (ii) 八面体錯体における 2 価高スピン状態の第一遷移金属 M^{2+} のイオン半径は, 周期表を右に進むにつれてどのように変化するか, Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} のイオン半径の大きさを不等号 (> または <) を用いて表し, その理由を答えよ。
- (iii) Fe_3O_4 は正スピネル構造か, 逆スピネル構造か, 理由とともに答えよ。どのような磁気的な性質を示すかについても, 理由とともに答えよ。
- (iv) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ と $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ (en: エチレンジアミン) ではどちらが還元されやすいか, 理由とともに答えよ。

(b) 一塩基酸の色素 HA について, 以下の問い(i)と(ii)に答えよ。ただし, HA の酸解離定数を $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ とする。

- (i) 濃度 $1.8 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ の色素水溶液の吸光度を, 水を対照に光路長 1.0 cm のセルを用いて測定したところ, ある波長で 0.522 であった。この溶液中の水素イオン濃度を有効数字 2 桁で求めよ。ただし, この測定波長での HA と A^- のモル吸光係数 ($\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$) をそれぞれ 1.9×10^4 と 3.4×10^4 とする。
- (ii) 水溶液の pH をいろいろ変えて HA をある有機溶媒に抽出し, 分配比 D を測定したところ, $\text{pH} < 3$ の領域において D はほぼ一定になり, $D = 1.0 \times 10^3$ であった。また, $\text{pH} > 6$ では $\log D$ と pH の間に傾き -1 の直線関係が得られた。 $D = 1.0$ での水素イオン濃度はいくらか。有効数字 2 桁で求めよ。ただし, $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ とする。また, HA は有機相では解離せず, いずれの相においても HA 同士の会合は起こらないとする。

平成 28 年度 広島大学大学院理学研究科入学試験問題

化 学 専 攻

専 門 科 目

〔2〕 以下の問いに答えよ。

共役系分子の π 電子は、1次元の箱の中に閉じ込められた電子とみなすことができる。ブタジエンでは、 π 電子は炭素原子間の間隔を a とすると、各炭素原子の p 軌道電子が、長さ $3a$ の1次元 (x) の箱の中に閉じ込められていると考える。以下の問い (i) ~ (iv) に答えよ。

- (i) ブタジエンの π 電子の波動関数を $\varphi(x)$ として、長さ $3a$ の1次元の箱の中の電子の状態を表す Schrödinger 方程式を、電子の質量 m 、Planck 定数 h 、電子のエネルギー E を用いて記述せよ。ただし、箱の中 ($0 \leq x \leq 3a$) のポテンシャルエネルギーをゼロ、外側 ($x < 0, x > 3a$) のポテンシャルエネルギーを $+\infty$ とする。
- (ii) (i) の Schrödinger 方程式を解き、規格化された波動関数およびエネルギーを求めよ。
- (iii) ブタジエンの基底状態から第1電子励起状態への遷移は、ブタジエン π 電子の最高被占軌道 $\varphi_{\text{HOMO}}(x)$ から最低空軌道 $\varphi_{\text{LUMO}}(x)$ への遷移である。 $3a = 0.50 \text{ nm}$ としてこの遷移に必要な光の波長 (nm) を有効数字2桁で求めよ。ただし、Planck 定数は $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J s}$ 、電子の質量は $m = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$ とする。
- (iv) 基底状態から第1電子励起状態への電子遷移モーメント ($\mu_{\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}}$) は、双極子モーメント $\mu = -ex$ を用いて、

$$\mu_{\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}} = \int_0^{3a} \varphi_{\text{LUMO}}(x) \mu \varphi_{\text{HOMO}}(x) dx$$

で表される。ここで、 $-e$ は電子の電荷である。基底状態から第1電子励起状態への電子遷移モーメントを a および e を用いて表せ。必要に応じて以下の式を用いよ。

$$\sin x \sin y = \frac{1}{2} [\cos(x-y) - \cos(x+y)], \quad \int x \cos(kx) dx = \frac{1}{k^2} \cos(kx) + \frac{x}{k} \sin(kx)$$

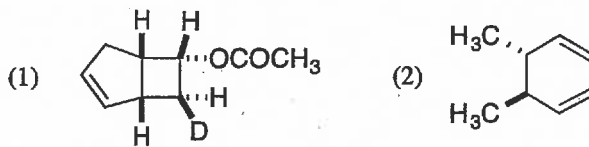
平成 28 年度 広島大学大学院理学研究科入学試験問題

化 学 専 攻	専 門 科 目
---------	---------

[3] 以下の問い (i) ~ (iii) に答えよ。

(i) ホルムアルデヒド(HCHO)のカルボニル基(C=O)の π 結合の結合性軌道(π)と反結合性軌道(π^*)を描け。ただし、各原子上の軌道の相対的な位相と大きさに注意して描き、そのようになる理由を説明せよ。また、その軌道図から各原子の反応性が、それぞれ求電子的か求核的かを予測せよ。

(ii) 次の化合物(1)と(2)の熱的なシグマトロピー転位反応の主生成物の構造をそれぞれ記し、それらの生成物が優先して生じる理由を書け。



(iii) 次の電子環状反応を、加熱条件下で行った場合と、光照射条件下で行った場合の主生成物の構造をそれぞれ記せ。また、それらの生成物が主に得られる理由を、軌道相関図を描いて、Woodward-Hoffmann 則により説明せよ。

