

平成 29 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 28 年 8 月 25 日 9 : 00 ~ 11 : 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) 4 枚

解答用紙 3 枚

下書き用紙 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. 解答用紙及び下書き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き用紙を提出すること。

このページは白紙である

平成 29 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〕 次の文章を日本語に訳せ。

The chemical sciences provide understanding of the physical and chemical properties of atoms and molecules and practical methods for creating new molecular structures with useful applications. Chemistry is a ‘platform’ or ‘central’ science, underpinning fundamental aspects of a range of established and emerging sciences including biochemistry, nanoscience, molecular biology, and physics; as well as many major practical advances seen in such fields as agriculture, biotechnology, energy, ecology, the environment, genetics, information technology, materials and medicine.

Chemistry must also accept responsibility as one of the sources of many of the processes and products that have inadvertently contributed to a range of emerging global problems. The extent to which the activities of human beings are having a major effect on the physical characteristics of the planet is reflected in the adoption of the term ‘Anthropocene Age’ to describe the current period. Changes to Earth’s environment—air, land and sea—occasioned by human activity have accelerated in the past 200 years resulting in global warming, damage to the protective ozone layer and depletion of natural resources. Increasing energy consumption, industrial activity, population growth and urbanization add pressure to the planetary system and it is clear that major changes are now needed if multiple crises (relating to food, water, climate and energy) are to be avoided and humanity is to move to a path of sustainability.

Chemistry can re-imagine itself as a champion and driver of sustainable development, transforming its image from often being seen as the source of environmental pollution and degradation to being recognized as the core sustainability science—a key driver of practical, sustainable and ethical solutions to many of the world’s greatest challenges in the twenty-first century.

(S. A. Matlin, G. Mehta, H. Hopf, A. Krief, “The role of chemistry in inventing a sustainable future,” *Nature Chemistry*, 7, 941 (2015)より抜粋, 改変)

underpin : 補強する ; inadvertently : 不注意に ; anthropocene age : 人の時代 ;  
occasion : 引き起こす ; depletion : 枯渇 ; urbanization : 都会化 ; crises : 危機 ;  
humanity : 人類 ; degradation : 変質

平成 29 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〕 第 48 回国際化学オリンピックに関する次の文章(1)～(5)を英語に訳せ。

- (1) 第 48 回国際化学オリンピックは、2016 年 7 月 23 日から 8 月 1 日にアメリカで開催された。
- (2) 今年は 67 か国が参加し、それぞれの国から 4 名の高校生が派遣された。
- (3) 競技は、5 時間の筆記試験と 5 時間の実技試験で行われた。
- (4) 日本チームは、金メダル 1 個、銀メダル 3 個を獲得した。
- (5) 一位は中国で、4 人のメンバー全員が金メダルだった。

〔Ⅲ〕 国際大会や国際学会に参加することにより、学生は何を得るだろうか。あなたの意見を 100 語程度で、英語で記述せよ。

平成 29 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 28 年 8 月 25 日

13 : 30 ~ 16 : 30

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)                      8 枚

解答用紙    9 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**。

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

平成 29 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) 以下の問い (i) と (ii) に答えよ。

(i) 電子親和力に関する以下の問い(1)～(3)に答えよ。

- (1) 電子親和力はエネルギーの単位で表される。どのようなエネルギーに相当するのか、説明せよ。
- (2) 貴ガスを除く第4周期の元素の中で電子親和力が負になる元素があれば、その元素名を答え、負になる理由を説明せよ。負になる元素がない場合は、なし、と答えよ。
- (3) Au と Ag の電子親和力は、どちらが大きいと考えられるか、理由とともに答えよ。また、Au と Ag のうち、電子親和力の大きい方の元素はどのような化学的性質をもつか、予想せよ。

(ii) 常温・常圧下で気体の水素化ホウ素（ホウ素と水素の化合物）のうち、主に存在する分子の構造を立体的に描け。

(b) 酸と塩基に関する以下の問い (i) ～ (iv) に答えよ。

- (i) ハロゲン化スズ(Ⅳ)はルイス酸であり、ハロゲン化物イオンと反応して  $\text{SnX}_6^{2-}$  を生成する。 $\text{SnF}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnBr}_4$  のルイス酸性度の強さを、不等号 (>または<) を用いて表し、その理由を答えよ。
- (ii) トリメチルアミンを塩基としたときの  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{BBr}_3$  のルイス酸性度の強さを、不等号 (>または<) を用いて表し、その理由を答えよ。
- (iii)  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$  と  $\text{F}^{-}(\text{aq})$ ,  $\text{Cl}^{-}(\text{aq})$ ,  $\text{Br}^{-}(\text{aq})$  から生成する  $[\text{FeX}]^{2+}(\text{aq})$  の安定度定数の大きさを、不等号 (>または<) を用いて表し、その理由を答えよ。
- (iv)  $\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$  と  $\text{F}^{-}(\text{aq})$ ,  $\text{Cl}^{-}(\text{aq})$ ,  $\text{Br}^{-}(\text{aq})$  から生成する  $[\text{HgX}]^{+}(\text{aq})$  の安定度定数の大きさを、不等号 (>または<) を用いて表し、その理由を答えよ。

平成 29 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) 以下の問い (i) と (ii) に答えよ。なお、解答の単位には  $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$  を使用し、有効数字 2 桁の数値で答えよ。また、気体定数は  $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$  であり、気体はすべて理想気体として扱えるものとする。

(i) 温度  $300.0 \text{ K}$ 、圧力  $300.0 \text{ hPa}$  の気体酸素のモル体積と部分モル体積を求めよ。

(ii) 温度  $300.0 \text{ K}$ 、全圧  $300.0 \text{ hPa}$  の混合気体 (物質質量  $0.20 \text{ mol}$  の気体酸素と物質質量  $0.80 \text{ mol}$  の気体窒素の混合物) 中の気体酸素のモル体積と部分モル体積を求めよ。

(b) 以下の (i) ~ (iii) に記された現象を、相律にもとづいてそれぞれ説明せよ。

(i)  $\text{H}_2\text{O}$  の三重点の温度および圧力は変えることができない。

(ii) ベンゼンとトルエンの混合溶液に一定温度のもとでベンゼンを加えると、蒸気中のトルエンの分圧が減少する。ただし、混合溶液は体積一定の容器に入っているものとする。

(iii) 固体の塩化ナトリウムが溶けきれずに残っている塩化ナトリウム水溶液に一定温度のもとで水を加えても、塩化ナトリウムが溶けきらない限り水蒸気の圧力は変化しない。ただし、固体の塩化ナトリウムを含む水溶液は体積一定の容器に入っているものとする。

(c) 鉄原子 Fe の基底電子状態の項  $^5\text{D}$  に関する以下の問い (i) ~ (iii) に答えよ。

(i) 項  $^5\text{D}$  の全電子スピン量子数はいくらか。

(ii) 項  $^5\text{D}$  に含まれている全電子軌道角運動量の状態の数はいくらか。

(iii) 項  $^5\text{D}$  から Russell-Saunders カップリングにより生じる全角運動量量子数をすべて答えよ。



平成 29 年度 広島大学大学院理学研究科入学試験問題

化 学 専 攻

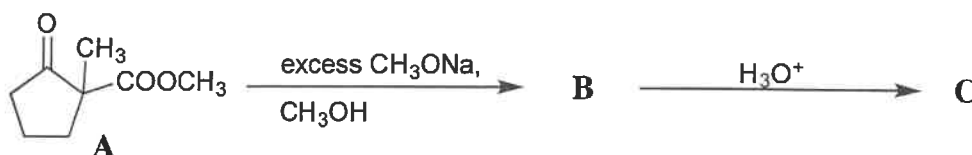
専 門 科 目

〔Ⅲ〕 以下の問い(a)と(b)に答えよ。

(a) 以下の反応において、化合物 **A** は中間体 **B** を経て異性体 **C** になる。この際、化合物 **A** から中間体 **B** への反応はナトリウムメトキシドが触媒としてはたらく可逆反応である。この反応系に酸を添加すると化合物 **C** が収率よく得られる。以下の問い (i) と (ii) に答えよ。

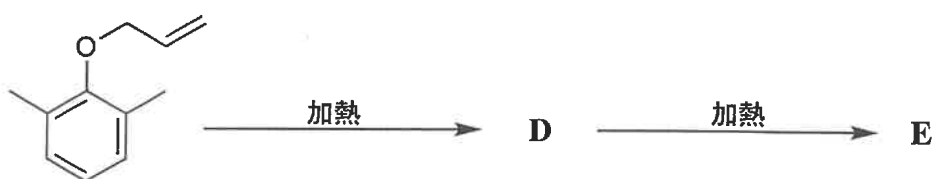
(i) 中間体 **B** と化合物 **C** の構造を示せ。

(ii) 化合物 **A** と中間体 **B** の平衡は、中間体 **B** に大きく偏っている。その理由を記せ。

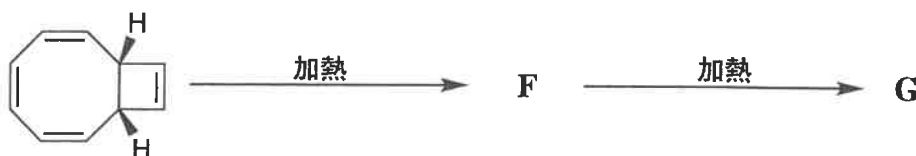


(b) 以下のペリ環状反応はいくつかの中間体を経て最終生成物を与える。以下の問い (i) と (ii) に答えよ。

(i) 生成物 **E** は連続する二段階の転位反応を経て生成する。中間体 **D** と生成物 **E** の構造を記せ。また、中間体 **D** が最終生成物とならずに、**E** が最終生成物となる理由を記せ。



(ii) 生成物 **G** は連続する二段階の電子環状反応を経て生成する。中間体 **F** と生成物 **G** の構造を立体化学がわかるように記せ。また、**G** が立体選択的に生成する理由を記せ。



平成 29 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

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) 窒素原子間の結合エネルギーは、 $\text{N-N}$  (単結合)  $159 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\text{N}=\text{N}$  (二重結合)  $418 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\text{N}\equiv\text{N}$  (三重結合)  $946 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。2 本目の $\pi$ 結合の結合エネルギー ( $\text{N}\equiv\text{N}$  結合エネルギーと  $\text{N}=\text{N}$  結合エネルギーの差分) は、 $\text{N-N}$  (単結合) の結合エネルギー  $159 \text{ kJ mol}^{-1}$  に比べてきわめて大きい。この理由を説明せよ。

(ii) 1 族元素の酸化物である  $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{Li}_2\text{O}$  は、それぞれ気体状態で直線型か、屈曲型か、理由とともに答えよ。

(b) 金属錯体の電子構造と性質に関する以下の問い (i) ~ (v) に答えよ。なお、 $\Delta_{\text{oct}}$  は八面体の結晶場における d 軌道の分裂の大きさを表す。

(i) 八面体型錯体の  $d^6$  高スピン配置に対する電子配置を図示せよ。また、結晶場安定化エネルギーの値を  $\Delta_{\text{oct}}$  を用いて表せ。

(ii) 八面体型錯体の  $d^6$  低スピン配置に対する電子配置を図示せよ。また、結晶場安定化エネルギーの値を、 $\Delta_{\text{oct}}$  および電子対形成エネルギー  $P$  を用いて表せ。

(iii)  $d^6$  八面体型錯体において低スピン配置となる条件を、 $\Delta_{\text{oct}}$  と  $P$  を用いて示せ。

(iv)  $d^8$  錯体である  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  と  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  は、それぞれ平面正方形と四面体の構造をもつ。これらの錯体は常磁性か、反磁性か、d 軌道の分裂を描いて答えよ。

(v)  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  は  $d^8$  錯体であるが、この錯体は常磁性か、反磁性か、理由とともに答えよ。

平成 29 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(a)~(d)に答えよ。

(a) 次の (i) ~ (iii) の分子の立体構造を図示し、それぞれの分子についてすべての対称要素および属する点群を記述せよ。

(i) クロロフルオロメタン (ii) ピリジン (iii) アレン  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$

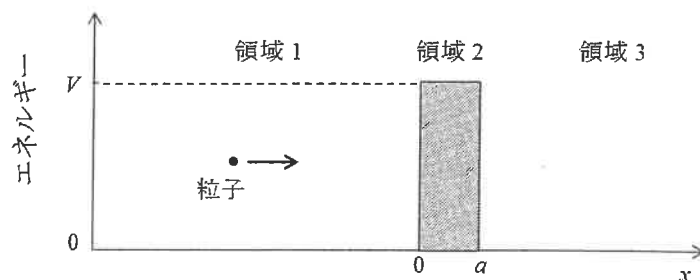
(b) 次の (i) ~ (iii) の気体について、温度 300 K における定圧モル熱容量と定容モル熱容量の比を、有効数字 3 桁で計算せよ。ただし、すべて理想気体とみなし、振動は熱容量に寄与しないとする。

(i) キセノン (ii) アンモニア (iii) 一酸化二窒素

(c) 吸着は触媒反応における最初の過程である。次の固体 (基質) への原子・分子 (吸着質) の吸着に関する問いに答えよ。

銅表面への水素 ( $\text{H}_2$ ) の吸着において、物理吸着の吸着エンタルピーを  $-10 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、化学吸着の吸着エンタルピーを  $-300 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、物理吸着から化学吸着への活性化エネルギーを  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\text{H}_2$  の解離エネルギーを  $430 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、物理吸着における基質-吸着質間の距離を 0.5 nm、化学吸着における基質-吸着質間の距離を 0.1 nm とする。吸着のポテンシャルエネルギー曲線の概略図を示せ。

(d) 量子力学的トンネル現象は、電子移動反応、水素結合、電荷輸送などの過程で重要である。下図のように、質量  $m$ 、運動エネルギー  $E$  の粒子が高さ  $V$  ( $V > E$ )、厚さ  $a$  の障壁に向かって進む場合、以下の問い (i) と (ii) に答えよ。



(i) 領域 1~3 におけるシュレーディンガー方程式をそれぞれ解き、各領域での波動関数の一般解を求めよ。ただし、規格化定数は計算しなくてよい。

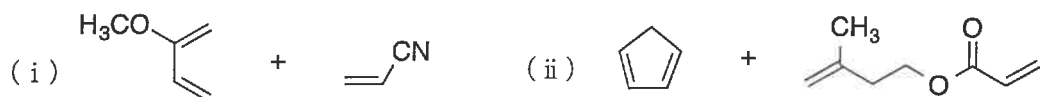
(ii) 粒子が障壁を透過する確率が 0.25 のとき、領域 1~3 の各領域における波動関数の概略図を示せ。ただし、波動関数の振幅と波長がわかるように示すこと。

平成 29 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(a)~(c)に答えよ。

- (a)  $S_N2$ 型の求核置換反応では反応中心で立体配置の反転が起こることが知られている。  
*(S)*-2-ブロモブタンと水酸化物イオン $\text{OH}^-$ との反応を例にして、反応中心で立体反転する理由をフロンティア軌道法により説明せよ。
- (b) 次の (i) と (ii) の環化付加反応の主生成物の構造をそれぞれ記し、それらの生成物が生じる理由を記述せよ。



- (c) *trans*-スチルベン (*trans*-1,2-ジフェニルエテン) を110 °Cで加熱しても、*cis*-スチルベンに異性化しない。ところが、25 °Cで*trans*-スチルベンに313 nmの光を照射すると、*cis*-スチルベンの生成が観測される。この光異性化反応の機構を説明せよ。