

$$A = -NkT \ln Q \quad \text{[II] (C)(ii)}$$

$$A = -kT \ln Q$$

Helmholtz	$A$	$A = -NkT \ln Q$	$k$ Boltzmann	$T$
Helmholtz			Helmholtz	$A^T$ $N, k, T, q^T$
		Stirling	$\ln x! = x \ln x - x$	

令和2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

令和元年8月22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） 10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。

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2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) 13族元素の共有結合半径と金属結合半径を以下の表に示す。以下の問い(1)と(2)に答えよ。

(1) AlおよびGaではいずれも共有結合半径より金属結合半径が大きい。理由を述べよ。

(2) 共有結合半径は  $B < Ga < Al$  の順番で大きくなっている。理由を述べよ。

元素	B	Al	Ga
共有結合半径 (pm)	90	130	120
金属結合半径 (pm)	-	143	141

(ii) 同種原子間の結合エネルギーを以下の表に示す。以下の問い(1)と(2)に答えよ。

(1) N, O, Fの単結合の結合エネルギーは、Cの半分程度である。理由を述べよ。

(2) N同士の三重結合はC同士の三重結合より結合エネルギーが大きい。理由を述べよ。

元素	C	N	O	F
単結合 ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	317	159	142	158
二重結合 ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	598	418	495	-
三重結合 ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	813	946	-	-

多重結合エネルギーは、 $\sigma$ 結合、 $\pi$ 結合のエネルギーを含む。

(問い(b)は次ページ)

令和2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

- (b) Cu 電極と Ag 電極を組み合わせた次の電池について、以下の問い (i) と (ii) に答えよ。なお、 $a$  は活量を表す。



- (i) 半反応と標準電極電位 (25 °C) を以下に示す。



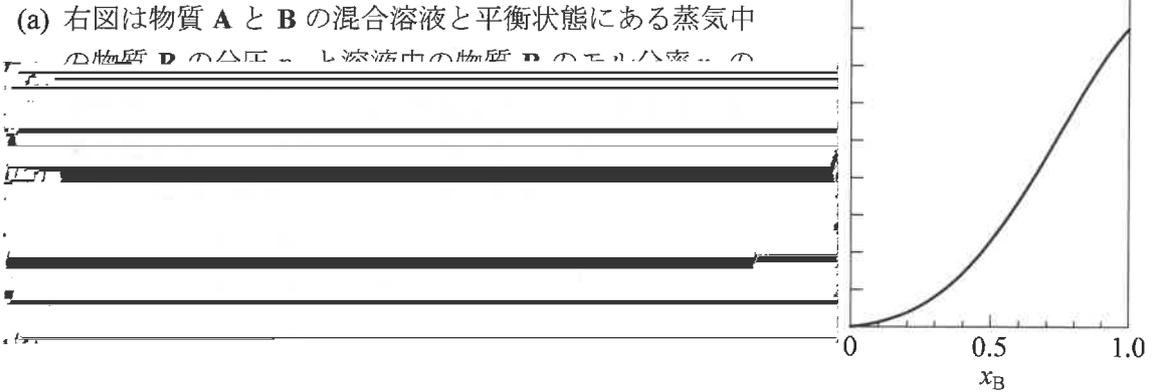
電池の全反応式を書け。また、標準セル電圧 ( $E_{\text{cell}}^\circ$ ) を有効数字 2 桁で求めよ。計算過程も示せ。

- (ii) 25 °C におけるセル電圧 ( $E_{\text{cell}}$ ) を有効数字 2 桁で求めよ。計算過程も示せ。気体定数は  $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、Faraday 定数は  $96500 \text{ C mol}^{-1}$ 、 $\ln x = (2.30)\log x$  とする。

令和2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)~(d)に答えよ。



(b) 温度 470 K において、二つの 1 次反応(1)と(2)の活性化エネルギーの差  $E_1 - E_2$  は 3.9  $\text{kJ mol}^{-1}$  である。二つの化学反応の速度定数を表す Arrhenius 式の前指数因子が同じであるとき、470 K における化学反応速度定数の比  $k_1/k_2$  を有効数字 2 桁で答えよ。なお、必要であれば、気体定数  $R = 8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  および自然対数の底  $e = 2.7$  を用いよ。

(c) 理想気体分子  $N$  個について、以下の問い (i) と (ii) に答えよ。

- (i) この理想気体のカノニカル分配関数 (正準分配関数)  $Q$  を、並進分子分配関数  $q^T$ 、回転分子分配関数  $q^R$ 、振動分子分配関数  $q^V$  および  $N$  を用いて表せ。
- (ii) Helmholtz エネルギー  $A$  は  $A = -NkT \ln Q$  で与えられる。 $k$  は Boltzmann 定数、 $T$  は温度である。全 Helmholtz エネルギーのうち、並進運動にもとづく Helmholtz エネルギー  $A^T$  を  $N, k, T, q^T$  を用いて表せ。なお、必要であれば、Stirling の近似  $\ln x! = x \ln x - x$  を用いよ。

(d) 以下の問い (i) ~ (iii) に答えよ。なお、 $H$  はエンタルピー、 $G$  は Gibbs エネルギー、 $S$  はエントロピー、 $C_p$  は定圧熱容量、 $p$  は圧力、 $V$  は体積、 $T$  は温度である。

- (i) Gibbs エネルギーの変化を表す式  $dG = Vdp - SdT$  を導出せよ。
- (ii) 上問 (i) で導出した式にもとづいて次式を導け。

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

(iii) 上問 (ii) で導出した式にもとづいて、エンタルピーの変化を表す次式

$$dH = C_p dT + \boxed{\phantom{0000}} dp$$

の空欄  $\boxed{\phantom{0000}}$  に入る式を、 $p, V, T$  のみを用いて表せ。

令和2年度 広島大学大学院理学研究科入学試験問題

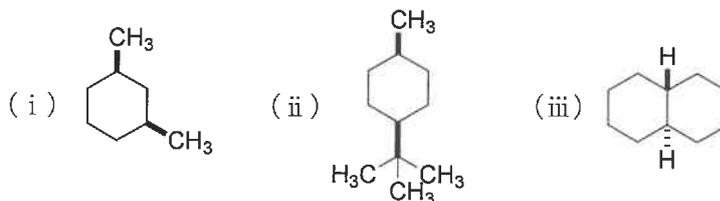
化学専攻

専門科目

〔Ⅲ〕以下の問い(a)~(f)に答えよ。

(a) メタンの燃焼反応 ( $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) は、標準反応エンタルピー ( $\Delta_r H^\circ$ ) が  $-891 \text{ kJ mol}^{-1}$  の発熱反応である。しかしながら、メタンガスを室温で空気と混合しても燃焼しない。その理由を答えよ。

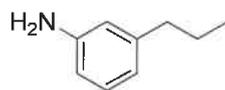
(b) 次の化合物 (i) ~ (iii) それぞれの熱力学的に最も安定な立体配座を記せ。



(c) ジクロロシクロブタンのすべての異性体を描き、それぞれについてキラルかアキラルかを示せ。アキラルなものについては対称面(鏡面)をすべて示せ。

(d) ナフタレンのスルホン化反応を  $80^\circ\text{C}$  と  $160^\circ\text{C}$  で行った場合、それぞれの反応で生じる主生成物の構造とそれらの構造が優先して生じる理由を記せ。

(e) 以下の化合物をベンゼンから最も効率よく合成する手法を記せ。各段階で使用する試薬等も記せ。



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) 以下の問い (i) と (ii) に答えよ。

(i) 第3周期の元素である Na, Mg, Al, Si の各無水塩化物に関する以下の問い(1)と(2)に答えよ。

(1) 塩化物が室温で液体であるものを組成式で記せ。

(2) 融点が最も高い塩化物を組成式で記せ。

(ii) 炭素の単体であるグラファイトおよびダイヤモンドと、六方晶窒化ホウ素 (BN) および正方晶 BN (ともに組成式 BN) に関する以下の問い(1)と(2)に答えよ。なお、炭素の単体, BN ともに不純物や欠陥を含まないものと仮定する。

(1) 六方晶 BN はグラファイトと同様な構造をもつ。六方晶 BN とグラファイトに共通する物性を一つ, 異なる物性を二つ以上挙げ, それらの原因を簡潔に説明せよ。

(2) 六方晶 BN は高温高圧条件下で, ダイヤモンド構造をもつ正方晶 BN に変化する。正方晶 BN の全体の構造がわかるように構造の一部を描け。なお, 結合の種類 (二重結合等) もわかるように描くこと。また, 正方晶 BN の色を理由とともに答えよ。

(問い(b)は次ページ)

令和2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

(b) 以下の問い (i) と (ii) に答えよ。

(i) 緩衝液の性質を 60 字程度で説明せよ。

(ii) リン酸二水素カリウム ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) 水溶液  $0.50 \text{ dm}^3$  とリン酸水素二ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) 水溶液  $0.50 \text{ dm}^3$  を混合し、 $\text{pH}=7.7$  でイオン強度が  $0.10 \text{ mol dm}^{-3}$  の緩衝液を  $1.00 \text{ dm}^3$  調製するためには、混合前の  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  と  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  のモル濃度をそれぞれいくらにすればよいか。有効数字 2 桁で求めよ。酸解離定数 ( $\text{p}K_a$ ) は次式の値を用い、計算過程も示せ。



なお、計算に必要であれば、 $\sqrt{2} = 1.41$ 、 $\sqrt{5} = 2.24$  を用いよ。

令和2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)と(b)に答えよ。なお、必要に応じて、次の値を用いよ。(Boltzmann 定数  $1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ; Planck 定数  $6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ; 電気素量  $1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$ ; 光速  $3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ ; 電子質量  $9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ ; 真空誘電率  $8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$ )

(a) 1 mW のレーザー (波長 600 nm) に関する以下の問い (i) ~ (iii) に答えよ。

- (i) 1 秒間に放出される光子の数を、有効数字 2 桁で答えよ。
- (ii) 一つの光子のエネルギー (eV) を計算し、有効数字 2 桁で答えよ。
- (iii) このレーザー光の波数 ( $\text{cm}^{-1}$ ) と振動数 ( $\text{s}^{-1}$ ) を計算し、それぞれ有効数字 2 桁で答えよ。

(b) Hückel 近似をベンゼンの  $\pi$  分子軌道に用いることにより、以下のエネルギー  $E$  と波動関数  $\Psi_a \sim \Psi_f$  が得られる。

$$E = \alpha \pm 2\beta, \alpha \pm \beta$$

$$\Psi_a = 1/\sqrt{4} (\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_6)$$

$$\Psi_b = 1/\sqrt{12} (2\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - 2\varphi_4 - \varphi_5 + \varphi_6)$$

$$\Psi_c = 1/\sqrt{6} (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6)$$

$$\Psi_d = 1/\sqrt{12} (2\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 + 2\varphi_4 - \varphi_5 - \varphi_6)$$

$$\Psi_e = 1/\sqrt{4} (-\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 + \varphi_6)$$

$$\Psi_f = 1/\sqrt{6} (\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 - \varphi_6)$$

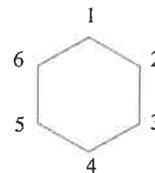


図 1. 炭素原子 1~6 からなるベンゼンの  $\sigma$  結合骨格。z 軸は紙面に垂直。

$\alpha$  はクーロン積分,  $\beta$  は共鳴積分,  $\varphi$  は炭素原子 1~6 における  $2p_z$  軌道の波動関数を示す。以下の問い (i) ~ (iii) に答えよ。

- (i)  $\sigma$  結合骨格上 (図 1 参照) に  $\Psi_a \sim \Psi_f$  の節面と各  $\varphi$  の振幅と符号を描け。また,  $\Psi_a \sim \Psi_f$  がもつエネルギーの大小もわかるように図示せよ。そのように図示できる理由も記せ。
- (ii) 電子基底状態のベンゼンが一電子酸化および一電子還元された化合物の電子配置を軌道エネルギー準位図で示し、それぞれの  $\pi$  電子結合エネルギーを求めよ。
- (iii) ベンゼンの第一イオン化エネルギー, HOMO-LUMO 遷移が、それぞれ 9.4 eV, 4.6 eV のとき、クーロン積分と共鳴積分の値を有効数字 2 桁で求めよ。

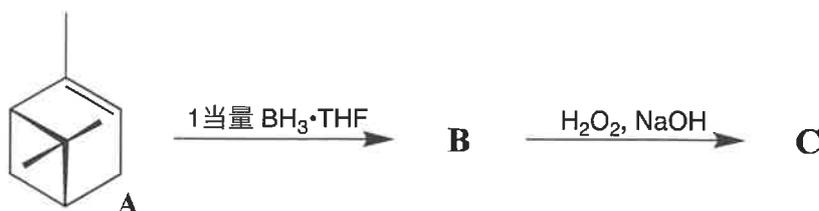
令和2年度 広島大学大学院理学研究科入学試験問題

化学専攻

専門科目

〔3〕以下の問い(a)と(b)に答えよ。

- (a) (+)-(1*R*,5*R*)- $\alpha$ -pinene (**A**)に  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$  (borane tetrahydrofuran complex) 錯体を反応させると化合物 **B** が位置および立体選択的に生成する。これを塩基性過酸化水素水で処理すると立体特異的に化合物 **C** が生成する。これらの反応について、以下の問い (i) と (ii) に答えよ。



- (i) 化合物 **B** の構造を立体化学がわかるように示せ。また、位置および立体選択的に **B** が生じる理由を述べよ。
- (ii) 化合物 **C** の構造を立体化学がわかるように示せ。また、曲がった矢印 (  $\curvearrowright$  ) を用いて **B** から **C** への化学反応の反応機構を示せ。

- (b) *cis*-phenylsulfonylvinylbenzene (**D**)に過酸化水素水と水酸化ナトリウムを作用させると *trans*-epoxide (**E**)が立体選択的に生成する。曲がった矢印 (  $\curvearrowright$  ) を用いて反応機構を

