

2020年10月入学, 2021年4月入学

大学院自然科学研究科 博士前期課程 分子科学専攻

試験問題 <一般入試>

専 門 科 目

化学Ⅰ, 化学Ⅱ, 化学Ⅲ

注意事項

- 1 解答はじめの合図があるまでは, 注意事項を読むだけで, 問題冊子や解答用紙等に触れてはいけません。
- 2 問題冊子は1冊, 解答用紙は3冊, 下書き用紙は3枚です。
- 3 化学Ⅰ, 化学Ⅱ, 化学Ⅲのうち2科目のみを選択して, 解答してください。
なお, 志望する教育研究分野の指定する下記の専門科目を含めて選択すること。
化学Ⅰ: 構造化学, 分光化学, 理論化学, 理論物理化学, 物理化学, 界面化学
化学Ⅱ: 有機化学, 反応有機化学, 機能有機化学, 有機合成化学
化学Ⅲ: 無機化学, 錯体化学, 分析化学
- 4 選択しなかった科目の解答用紙は, 試験開始30分後に回収します。選択しなかった解答用紙の1枚目には大きく×印をしてください。
- 5 選択した科目のすべての解答用紙に受験番号を記入してください。
- 6 各問題の解答は, それぞれ指定された解答用紙に記入してください。
- 7 解答用紙のホッチキスは, 外さないでください。
- 8 試験終了後, 問題冊子と下書き用紙は必ず持ち帰ってください。

2020年10月入学, 2021年4月入学
大学院自然科学研究科 博士前期課程 分子科学専攻
試験問題 <一般入試>

【試験科目：専門科目（化学Ⅰ）】

第1問 次の問題1～3に答えよ。解答はそれぞれ所定の用紙に書け。

問題に現れる記号は特に指定のない限り、以下を意味する。

V : 体積, p : 圧力, T : 絶対温度

問題1 3変数 X, Y, Z がある関係式で結ばれているとき, X を Y, Z の関数, Y を X, Z の関数, Z を X, Y の関数とみなせる。このとき

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_X = -1 \quad \text{または} \quad \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y = -\left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X / \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \quad (1)$$

が成り立つ。

問1 式(1)が成り立つことを関係式 $XY = Z$ の場合について示せ。

問2 式(1)が一般に成り立つことを示せ。 Z の全微分が, $dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y dX + \left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X dY$ と書けることに留意せよ。

問3 閉じた系について, $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\chi}$ が成立することを示せ。ここで, α は熱膨張係数,

χ は等温圧縮率であり, $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, $\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ である。

問4 最初1 bar, 0°Cにある液体の水を定積条件で加熱し, 温度を1°Cにする。このとき, 水の圧力はどう変化するか。1 bar (またはそれに近い一定圧力)のもと, 水は4°Cで密度が最大になるという事実と問3の内容を用いて定性的に説明せよ。等温圧縮率 χ は常に正であることを留意せよ。

問題2 エタノールの沸点は350 K, 蒸発エンタルピーは39 kJ/mol, 液体エタノールの定圧熱容量は120 J/(K mol), 気体エタノールの定圧熱容量は75 J/(K mol)とする。圧力はすべて1 barとする。

問1 エタノールの蒸発エントロピーをJ/(K mol)単位で計算せよ。有効数字は2桁とする。計算過程を記すこと。

問2 300 Kの液体から370 Kの気体に変化させたときのエタノールのエンタルピー変化をkJ/mol単位で計算せよ。有効数字は2桁とする。計算過程を記すこと。

問3 エタノール1 molと水1 molを混合したときのエントロピー変化 ΔS を計算せよ。ただし, 理想混合を仮定して以下の式を用いよ。

$$\Delta S = -nR[x \ln x + (1-x)\ln(1-x)]$$

n は総物質質量, x は混合物中のエタノールのモル分率である。 $R=8.3$ J/(K mol)とせよ。計算過程を記すこと。

問4 密閉容器中にエタノール-水の2成分混合液体とその混合蒸気がある温度で平衡状態にある。液相のエタノールのモル分率を x , 同温度での純エタノールの蒸気圧を p_1 , 純水の蒸気圧を p_2 とする。ラウールの法則が成り立つときの全圧 p を与える式を記せ。計算過程を記すこと。

問5 問4の液相と気相において等しい値をとる示強性の熱力学変数4つを挙げよ。

問題3 系の微視的状態が出現する確率 P_i はボルツマン分布則

$$P_i = \frac{e^{-E_i/kT}}{\sum_l e^{-E_l/kT}}$$

によって与えられる。 E_i は状態 i における系のエネルギー、 k はボルツマン定数である。

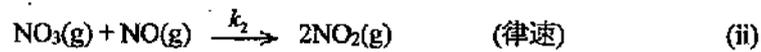
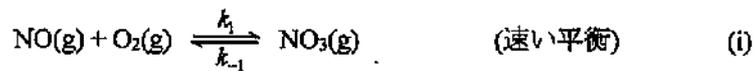
問1 状態0, 1しかなく、 $E_0 = 0$ 、 $E_1 = \varepsilon (> 0)$ のとき、2つの状態の出現確率の比 P_1/P_0 を求め、低温極限 $T \rightarrow 0$ と高温極限 $T \rightarrow \infty$ における P_1/P_0 を記せ。

問2 平均エネルギー $\langle E \rangle$ は一般に次式で与えられる。

$$\langle E \rangle = \sum_l E_l P_l = \frac{\sum_l E_l e^{-E_l/kT}}{\sum_l e^{-E_l/kT}}$$

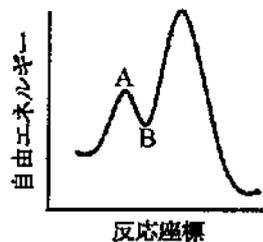
問1の場合の $\langle E \rangle$ を式で示し、低温極限 $T \rightarrow 0$ と高温極限 $T \rightarrow \infty$ における $\langle E \rangle$ を計算せよ。

第2問 一酸化窒素の酸化から二酸化窒素が生じる反応は次の反応機構にしたがって進行するものとする。



以下の問題1～3に答えよ。

問題1 複合反応において、右図のA, Bは何とよばれるか。



問題2 上記の反応機構に対応する二酸化窒素の生成速度式 ($d[\text{NO}_2]/dt$) を導け。

問題3 反応速度定数 (k_f) は、アレニウスの式より次のように表される。

$$k_f = A_f \exp(-E_f/RT)$$

ここで、 E_f は活性化エネルギー、 A_f は前指数因子である。

上記反応速度定数 k_1, k_{-1}, k_2 の3つの過程の活性化エネルギーをそれぞれ

E_1, E_{-1}, E_2 とする。二酸化窒素が生成する反応の見かけの活性化エネルギー (E_0) を E_1, E_{-1}, E_2 を用いて表せ。

第3問 次の問題1～2に答えよ。(解答用紙が複数枚あることに注意せよ。)

問題1 半径 a の円の円周上を運動する、質量 m の粒子についてのシュレーディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2\psi(\theta)}{d\theta^2} = E \psi(\theta) \quad (0 \leq \theta \leq 2\pi)$$

で与えられる。ここで $I = ma^2$ は慣性モーメント、 θ は円周上の粒子の位置を表す角度である。なお、 $\hbar = h/2\pi$ (h : プランク定数) である。

問1 このシュレーディンガー方程式の解が

$$\psi(\theta) = A e^{in\theta} \quad (i \text{ は虚数単位})$$

の形で表わされることを示せ。周期境界条件 $\psi(0) = \psi(2\pi)$ およびオイラーの公式より、 n は整数 ($n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) となることを示せ。

問2 解より導かれる各波動関数が表わす状態のエネルギー E を求めよ。

問3 シュレーディンガー方程式の解の規格化定数 A を求めよ。

問題2 1,3-ブタジエンの π 電子エネルギーを計算する。

4つの炭素原子の $2p_z$ ($j: 1 \sim 4$ の炭素原子) 軌道より以下の分子軌道

$$\psi_i = \sum_{j=1}^4 c_{ij} 2p_{zj}$$

が形成されるとき、このブタジエン分子の π 電子軌道についての永年行列式は次式のように示すことができる。

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} & H_{14} - ES_{14} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - ES_{22} & H_{23} - ES_{23} & H_{24} - ES_{24} \\ H_{13} - ES_{13} & H_{23} - ES_{23} & H_{33} - ES_{33} & H_{34} - ES_{34} \\ H_{14} - ES_{14} & H_{24} - ES_{24} & H_{34} - ES_{34} & H_{44} - ES_{44} \end{vmatrix} = 0$$

ここで、 $H_{ij} = \int 2p_{zi} \hat{H} 2p_{zj} d\tau$ (\hat{H} : ハミルトニアン), $S_{ij} = \int 2p_{zi} 2p_{zj} d\tau$ である。

問1 ヒュッケル近似を行い、永年方程式の解を求めよ。また、4つのエネルギー準位の値 E_i ($i: 1 \sim 4$) を求めよ。ただし、 $H_{ij} = \alpha$ ($i = j$), β (i, j が隣接原子), 0 (それ以外), $S_{ij} = 1$ ($i = j$), 0 ($i \neq j$)とする。

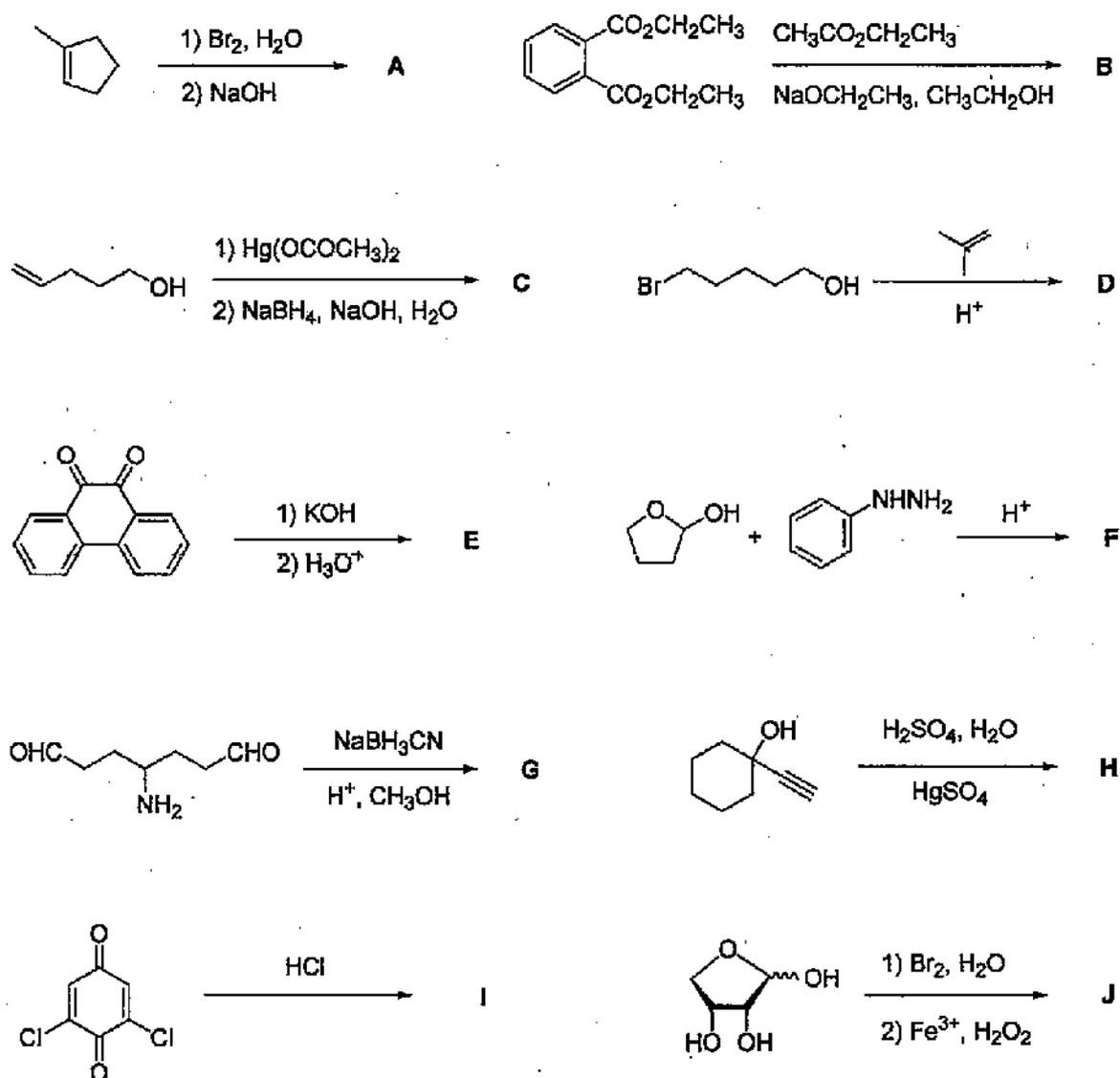
問2 1,3-ブタジエンの全 π 電子エネルギーを求めよ。

問3 HOMO (最高被占有分子軌道) である $\psi_2 = c_{21} 2p_{z1} + c_{22} 2p_{z2} + c_{23} 2p_{z3} + c_{24} 2p_{z4}$ について、係数 $c_{21}, c_{22}, c_{23}, c_{24}$ の値を求めよ。この関数は規格化されているものとする。

2020年10月入学, 2021年4月入学
 大学院自然科学研究科 博士前期課程 分子科学専攻
 試験問題 <一般入試>

【試験科目: 専門科目 (化学Ⅱ)】

第1問 以下の反応の主生成物A~Jの構造式を書け。必要な場合は立体化学も示せ。



第2問 次の問題1～4に答えよ。

問題1 3-hexene の立体異性体の一つ (A) に四塩化炭素中で Br_2 を反応させるとメソ化合物 B が得られた。用いた A および生成物 B の構造式を記せ。これらの構造式は、立体化学が明確にわかるように記すこと。

問題2 光学活性なアルコール C をクロム酸酸化すると化合物 D が得られた。化合物 D を LiAlH_4 と反応させ、希酸で処理するとアルコール C のラセミ体を得られた。化合物 D のスペクトルデータは以下の通りである。アルコール C および化合物 D の構造式を記せ (立体化学は示さなくてよい)。

質量スペクトル: $m/z = 86 (M^+)$

IR: 1716 cm^{-1}

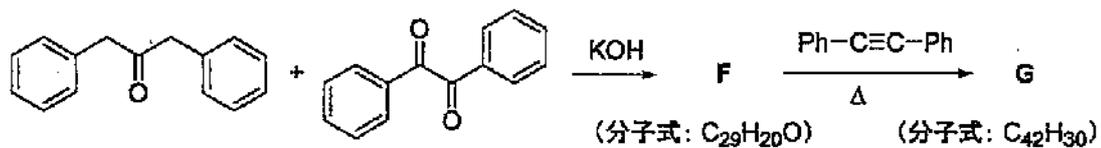
$^1\text{H NMR}$: δ 1.11 (二重線, 6H), 2.14 (一重線, 3H), 2.58 (七重線, 1H)

問題3 3-methyl-1-pentene に対して 50% H_2SO_4 中で水和反応を行うと以下の NMR スペクトルを示すアルコール E が得られた。生成物 E の構造式を記し、その生成の反応機構を記せ。電子の移動を「曲がった矢印」で示すこと。

$^1\text{H NMR}$: δ 0.90 (三重線, 6H), 1.13 (一重線, 3H), 1.49 (四重線, 4H), 1.53 (一重線, 1H)

$^{13}\text{C NMR}$: δ 8.2, 25.8, 33.7, 73.1

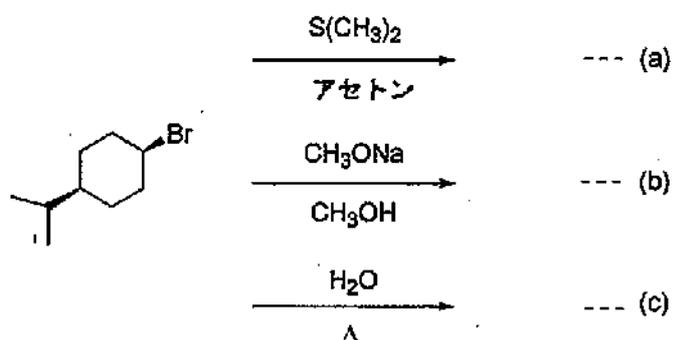
問題4 以下の反応の生成物 F, G の構造式を記せ。



第3問 次の問題1～3に答えよ。

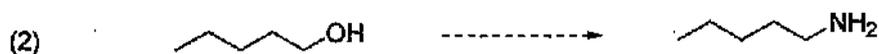
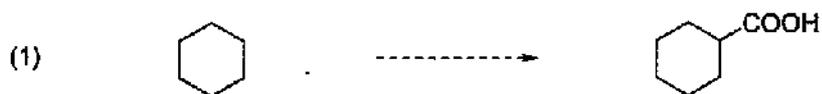
問題1 以下の問1～2に答えよ。

問1 以下の (a)～(c) の各反応において、主として生成する化合物の構造式を記せ。ただし、2種類の異性体を与える場合もある。立体化学がわかるように記すこと。



問2 (a)～(c) の各反応において、2種類の異性体を与える場合、異性体間の関係を答えよ。

問題2 次の式(1)～(2)に示す変換反応について、それぞれの目的物を与えられた出発物質から合成する方法（合成経路）を示せ。



問題3 以下の問1～6に答えよ。ただし、立体化学は無視してよい。

問1 化合物 **B** の構造式を記せ。

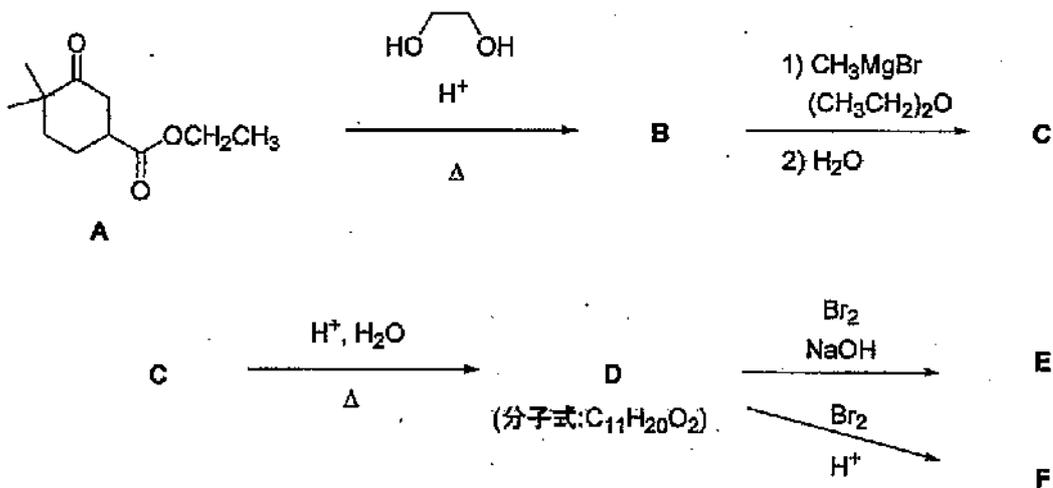
問2 化合物 **B** に対して、「過剰量の」 CH_3MgBr を反応させた際に生じる化合物 **C** の構造式を記せ。

問3 化合物 **A** に対して、「過剰量の」 CH_3MgBr を反応させた際に生じる化合物の構造式を記せ。

問4 化合物 **D** の構造式を記せ。

問5 化合物 **D** に対して、「塩基性条件」で臭素化を行うと生じる化合物 **E** の構造式を記せ。

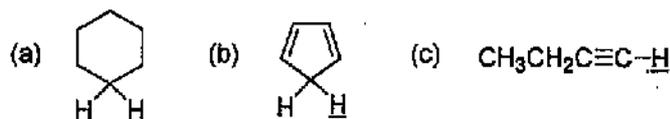
問6 化合物 **D** に対して、「酸性条件」で臭素化を行うと生じる化合物 **F** の構造式を記せ。



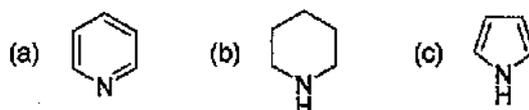
第4問 次の問題1～3に答えよ。

問題1 以下の(1)～(3)の各化合物を、それぞれ指示された順に記号で並べよ。

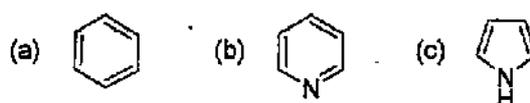
(1) 下線を引いたHの酸性度の高い順



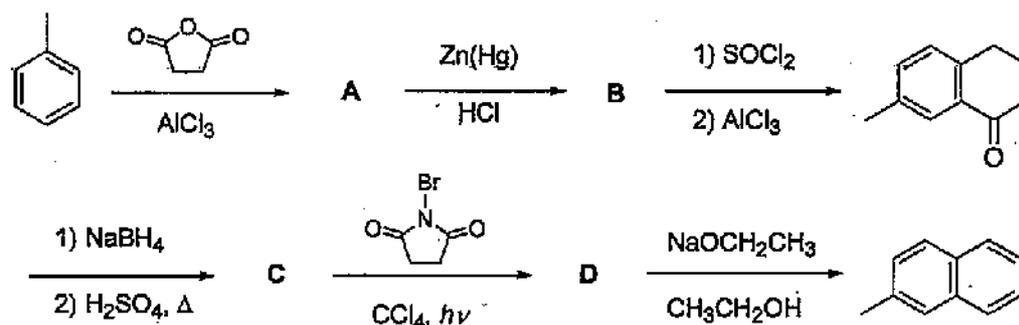
(2) 塩基性の強い順



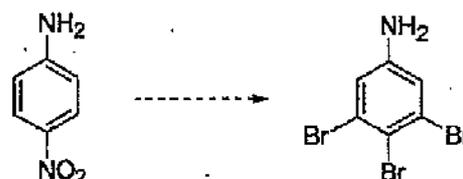
(3) 求電子置換反応における反応性の高い順



問題2 トルエンから2-メチルナフタレンを合成する以下の反応経路において、A～Dに適切な化合物の構造式を書け。



問題3 右に示す変換について、生成物を与えられた出発物質から合成する方法(合成経路)を書け。



2020年10月入学, 2021年4月入学
 大学院自然科学研究科 博士前期課程 分子科学専攻
 試験問題 <一般入試>

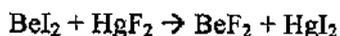
【試験科目：専門科目（化学Ⅲ）】

第1問 次の問題1～2に答えよ。

問題1 以下の問1～3に答えよ。

問1 原子価殻電子対反発（VSEPR）モデルにより、 I_3^+ と I_3^- との構造の違いを説明せよ。

問2 以下に示す化学反応は発熱的か吸熱的かを指摘し、その理由を説明せよ。



問3 14族元素のうち、ケイ素、ゲルマニウム、スズは四ハロゲン化物を生成するが、鉛は二ハロゲン化物のみ生成する。この理由を説明せよ。

問題2 水分子（ H_2O ）に関する以下の問1～3に答えよ。

問1 H_2O の属する点群を指摘せよ。

問2 H_2O の3種類の基準振動モードの違いがわかるように図示し、以下に示す H_2O が属する点群の指標表を参考にそれぞれの対称種に分類されるか指摘せよ。また、指摘した対称種のうち、赤外活性な対称種とラマン活性な対称種をそれぞれ指摘せよ。

問3 H_2O のO-H伸縮振動が 3550 cm^{-1} に観測されるとき、Hを重水素（D）で置換した D_2O のO-D伸縮振動が観測される波数を計算し、小数点以下を四捨五入して整数で答えよ。ただし、H, D, Oの質量数をそれぞれ1, 2, 16とし、計算の過程も記すこと。

H_2O が属する点群の指標表
 （問題の都合上、省いている箇所がある）

	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	$h=4$	
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	zx
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

第2問 以下の問題1～2に答えよ。全ての溶存化学種の活量係数は1とし、水のイオン積 (K_w) は $1.0 \times 10^{-14} \text{ M}^2$ とする。

問題1 0.50 M NH_3 水 400 mL と 0.50 M NH_4Cl 水溶液 600 mL を混合して調製した緩衝液について、以下の問1～2に答えよ。ただし、 NH_4^+ の酸解離定数 (K_a) は $5.70 \times 10^{-10} \text{ M}$ であり、混合による体積変化はないものとする。解答は、小数点第2位まで求めること。また、計算の過程も記すこと。

問1 この緩衝液のpHを求めよ。

問2 この緩衝液400 mL に 50 mM HCl 100 mL を加えたときのpHを求めよ。

問題2 $\text{Cd}-\text{Cd}^{2+}-\text{Cd}(\text{OH})_2$ 系の電位とpHの関係について、以下の問1～2に答えよ。 Cd^{2+}/Cd の標準電位* (E°) は -0.403 V 、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ の溶解度積 (K_{sp}) は $2.5 \times 10^{-14} \text{ M}^3$ 、温度 (T) は 298 K 、気体定数 (R) は $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、ファラデー定数 (F) は $9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ とする。また、電位 (E) はすべて対標準水素電極電位とする。

問1 次の文章中 (a) ～ (f) にあてはまる数値を有効数字2桁で答えよ。また、(ア) ～ (エ) にあてはまる化学式を、 Cd 、 Cd^{2+} 、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ の中から選べ。

Cd^{2+} 濃度が 1.0 M のとき、水溶液中の水酸化物イオン濃度が (a) M 、つまりpHが (b) より大きい値で Cd^{2+} は $\text{Cd}(\text{OH})_2$ の沈殿を生じ、pHが (b) より小さい値では Cd^{2+} として存在する。 Cd^{2+} と $\text{Cd}(\text{OH})_2$ の境界を与えるpHは、 Cd^{2+} 濃度が $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ のとき (c)、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ のとき (d) である。一方、 Cd^{2+} 濃度が 1.0 M のとき、 Cd^{2+}/Cd の E° は平衡にある溶存イオン種： Cd^{2+} と固体化学種： Cd との境界を与え、 E° よりも高い電位においては (ア) として、低い電位においては (イ) として存在する。その境界は、 Cd^{2+} 濃度が $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ のとき (e) V 、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ のとき (f) V となる。求めた各 Cd^{2+} 濃度におけるpH (横軸) と E (縦軸) をグラフに描くと、それらが与える3つの交点は直線上にのる。①この直線は、(ウ) と (エ) との間の平衡について境界を与える。

問2 下線①の E とpH との関係式を示せ。

*標準酸化還元電位ともいう。

第3問 次の問1～4に答えよ。

問1 右図に示したO₂の分子軌道エネルギー準位図を参考にして、COの分子軌道エネルギー準位図を示せ。また、COの最高被占分子軌道(HOMO)の模式図をその符号がわかるように工夫して図示せよ。

問2 マンガン(原子番号25)および鉄(原子番号26)は、どちらも金属とCOの比が1:5の分子性金属カルボニル錯体を生成する。各々の化合物の構造を、18電子則をもとに推定し図示せよ。

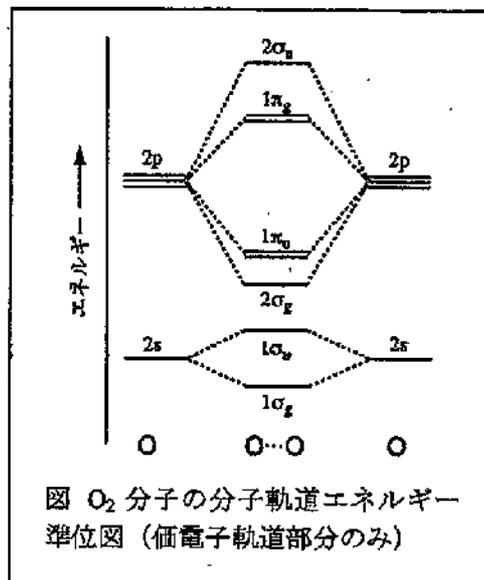


図 O₂分子の分子軌道エネルギー準位図(価電子軌道部分のみ)

問3 COは分光化学系列で上位にある配位子である。すなわち、結合する金属(イオン)に対して大きな配位子場を与える。その理由を、金属(イオン)と配位原子の間の結合様式に注目して説明せよ。

問4 [Ni(CO)₄]のCOを種々のホスフィン配位子(L)で置換し、[Ni(CO)₃L]を得る反応の反応速度は、ホスフィン配位子の種類によってあまり大きく変化しない。この事実から、この配位子置換反応の律速段階は解離的活性化と会合的活性化のどちらと考えられるか。そう考えた理由も記すこと。

第4問 次の問1～2に答えよ。

問1 Write the outer electron configurations for (1) the alkaline earth metals, (2) the halogens, and (3) the noble gases.

問2 Hydrogen peroxide can be prepared by treating barium peroxide with sulfuric acid. Write a balanced equation for this reaction.