

2021年10月入学, 2022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

物理化学, 有機化学, 無機・分析化学

### 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 物理化学, 有機化学, 無機・分析化学のうち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。

物理化学: 構造化学, 分光化学, 理論化学, 理論物理化学, 界面化学

有機化学: 有機化学, 反応有機化学, 機能有機化学, 有機合成化学

無機・分析化学: 無機化学, 錯体化学, 分析化学, ナノ化学

- 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。同一問題の解答欄が複数に渡っている場合もあります。
- 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。

2021年10月入学, 2022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（物理化学）】

第1問 次の問題1～5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。

$U$ : 内部エネルギー,  $q$ : 系に吸収される熱,  $w$ : 系になされる仕事,  $p$ : 圧力,  $V$ : 体積,  $H$ : エンタルピー,  $S$ : エントロピー,  $A$ : ヘルムホルツ自由エネルギー (ヘルムホルツエネルギー),  $G$ : ギブズ自由エネルギー (ギブズエネルギー),  $\Delta X$ : 熱力学量  $X$  の変化量,  $R$ : 気体定数,  $n$ : 物質質量

問題1 密閉容器の内部を系とし、それ以外を周囲とする。系は周囲から断熱されており、系の体積は一定に保たれている。容器内部には物質が存在し、当初準安定状態にあったが、自発的に化学反応を起こし、やがて平衡に達した。この変化に伴う系の(1)エネルギー変化  $\Delta U$  および(2)エントロピー変化  $\Delta S$  について、熱力学の法則から結論できることを理由とともに記せ。

問題2 系が周囲から断熱されていない場合を考える。系と周囲からなる合成系は孤立系である。系の中で、問題1と同じく自発的に化学反応が起こり、平衡に達した。以下の問1～2に答えよ。

問1 このとき、 $\Delta S - q/T \geq 0$  であることを示せ。ここで  $T$  は周囲の温度であり、系は断熱されていないため、反応前後の系の温度でもある。

問2 問1の条件に加え、系の体積  $V$  が一定のとき、問1の不等式から出発し、 $\Delta A$  について結論できることをその理由とともに述べよ。

問題3 1気圧に保たれた1molのベンゼンについて、以下の問1～2に答えよ。必要に応じて、下記に示したベンゼンの物性データを用いよ。

ベンゼンの物性値

融点：279 K, 沸点：353 K, 融解エンタルピー：10 kJ/mol,  
蒸発エンタルピー：34 kJ/mol.

ベンゼンの定圧熱容量（温度に依存しないと考える）

固体：100 J/(mol K), 液体：135 J/(mol K), 気体：100 J/(mol K).

問1  $H(T) - H(273\text{ K})$  を温度の関数として、温度範囲 273 K から 373 K でグラフにせよ。概略でよいが、グラフの傾きや相転移温度における挙動は定性的に正しく描くこと。

問2  $H(373\text{ K}) - H(273\text{ K})$  を計算し、その値を有効数字2桁で記せ。

問題4 1molの理想気体について状態1（圧力  $p_1$ , 温度  $T_1$ ）, 状態2（圧力  $p_2$ , 温度  $T_1$ ）, 状態3（圧力  $p_2$ , 温度  $T_2$ ）を考える。以下の問1～2に答えよ。導出過程も記すこと。

問1 状態1から状態2への変化に伴う  $\Delta G$  を記せ。

問2 状態1から状態3への変化に伴う  $\Delta S$  を記せ。定圧熱容量は  $C_p$  とし、一定とする。

問題5 以下の問1～2に答えよ。

問1  $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$  を導け。

問2  $p = \frac{nRT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$  ( $a, b$ は定数) であるとき、 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  を求めよ。導出過程も記すこと。

第2問 次の問題1～2に答えよ。解答はそれぞれ所定の用紙に書け。なお必要ならば、以下の積分公式を使ってよい。

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-qx^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n-1)}{(2q)^n} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{q}} \quad (q > 0) \quad (n \text{は正の整数})$$

$$\int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-qx^2} dx = \frac{n!}{2q^{n+1}} \quad (q > 0) \quad (n \text{は正の整数})$$

$$\int_0^{\infty} e^{-qx^2} dx = \left(\frac{\pi}{4q}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (q > 0)$$

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-qx} dx = \frac{n!}{q^{n+1}} \quad (q > 0) \quad (n \text{は正の整数})$$

$$\int_0^u x^n e^{-qx} dx = \frac{n!}{q^{n+1}} - e^{-uq} \sum_{k=0}^n \frac{n!}{k!} \frac{u^k}{q^{n-k+1}} \quad (u > 0, q > 0) \quad (n \text{は正の整数})$$

問題1 1次元の波動関数が $\psi(x) = \exp\left[\frac{-x^2}{2a^2} + ikx\right]$ の形で与えられるときに、以下の問1～3に答えよ。なお、 $a$ ならびに $k$ はそれぞれ実定数である。

問1 規格化された波動関数を示せ。

問2 問1で求めた規格化された波動関数を使って、 $x$ の平均値 $\langle x \rangle$ ならびに $x^2$ の平均値 $\langle x^2 \rangle$ を求めよ。

問3 問1で求めた規格化された波動関数を使って、運動量 $p$ の平均値 $\langle p \rangle$ を求めよ。

問題 2 水素原子のハミルトン演算子は、 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ である。ここで $m$ は電子の質量、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率、 $e$ はプロトンの電荷であつて、 $r$ は電子と原子核の間の距離である。また、 $\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$ と極座標表示で与えられる。以下の問 1～4 に答えよ。なお、ボーア半径 $a_0 = \frac{\epsilon_0\hbar^2}{\pi m e^2}$ である。

問 1 水素原子の基底状態にある電子の波動関数は $\psi = e^{-r/a_0}$ の形で表される。この関数を規格化して、規格化された波動関数を示せ。規格化された波動関数においては、 $a_0$ はそのまま使ってよい。

問 2 問 1 で求めた規格化された波動関数を使って、電子と原子核の距離の平均値 $\langle r \rangle$ を $a_0$ を使って表せ。

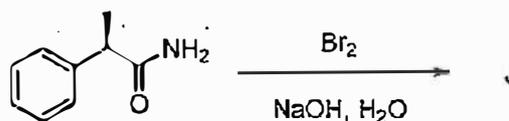
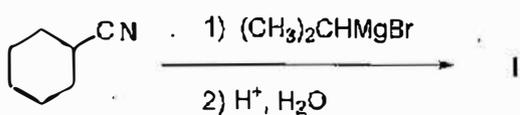
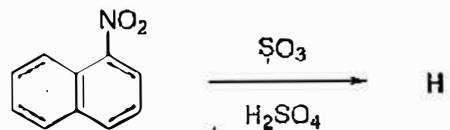
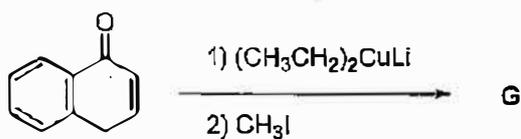
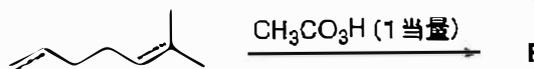
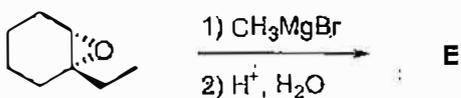
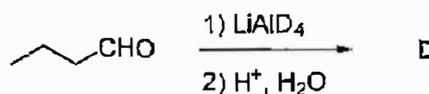
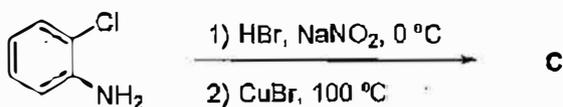
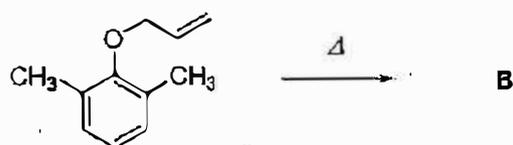
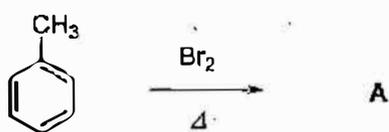
問 3 問 1 で求めた規格化された波動関数を使って、電子が原子核から 1 ボーア半径（すなわち  $1 a_0$ ）の範囲内にいる確率を有効数字 3 桁で求めよ。

問 4 水素原子の基底状態の電子の波動関数にガウス型の試行関数 $\psi = e^{-\alpha r^2}$ を使い、変分法によってパラメーター  $\alpha$  を求め、基底状態のエネルギーを導出せよ。

2021年10月入学, 2022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>

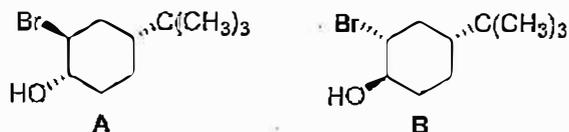
【試験科目：専門科目（有機化学）】

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



第2問 次の問題1～3に答えよ。

問題1 化合物AおよびBについて以下の問1～2に答えよ。

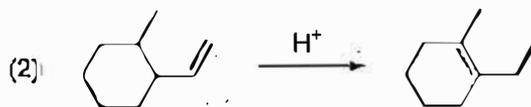
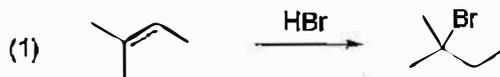


問1 化合物AとBの関係を何と呼ぶか、次の3つから選べ。

ジアステレオマー、構造異性体、エナンチオマー

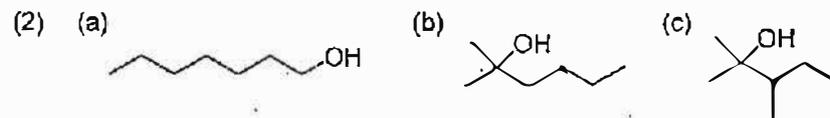
問2 化合物AおよびBに水酸化ナトリウムを反応させると、一方の化合物からのみオキサシクロプロパンCが速やかに生成する。オキサシクロプロパンCを与えるのは化合物AおよびBのうちどちらか。両化合物の配座を示しながら理由とともに答えよ。また、オキサシクロプロパンCの構造を答えよ。なお、立体化学が分かるように示せ。

問題2 次の反応(1)と(2)について、それぞれ反応機構を示せ。



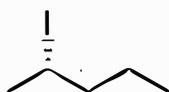
問題3 次の(1)と(2)に示す各化合物(a)~(c)を、それぞれ沸点の高い順に不等号 (>) を用いて並べよ。

(1) (a)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$  . (b)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (c)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$



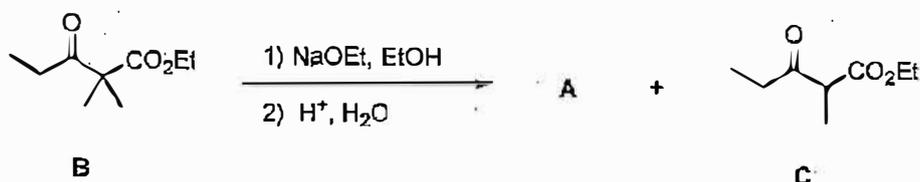
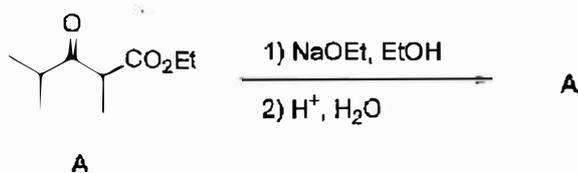
第3問 次の問題1～3に答えよ。

問題1 以下に示す(S)-2-ヨードペンタンの反応(1)および(2)に関し、それぞれ反応機構に基づいて説明せよ。

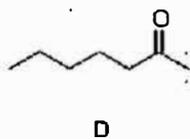


- (1) アセトン中でヨウ化ナトリウムを作用させると生成物はラセミ体となる。
- (2) メタノールと反応させると、生成物はラセミ体となる。

問題2 化合物Aに対してエタノール中ナトリウムエトキシドを作用させた後、酸処理を行うと化合物Aが回収された。一方、化合物Bに対して同様の操作を行うと、化合物AとCの混合物が生成した。これらの化合物が生成する反応機構を示すとともに、化合物AとBでこのような違いが生じる理由を示せ。

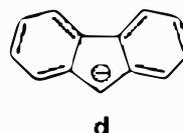
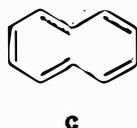
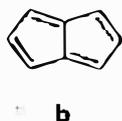


問題3 酢酸エチルを出発原料とし、炭素数4以下の有機化合物とその他必要な試薬を用いて、下記に示す化合物Dを合成する方法を示せ。

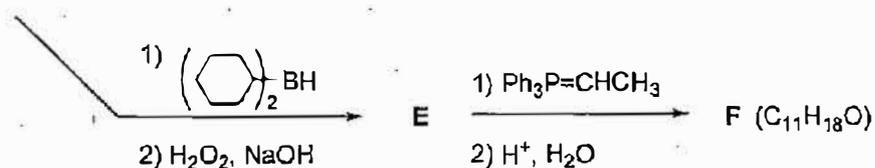
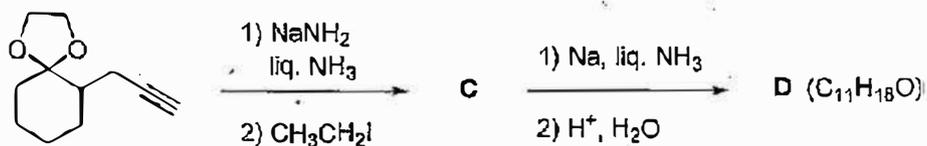
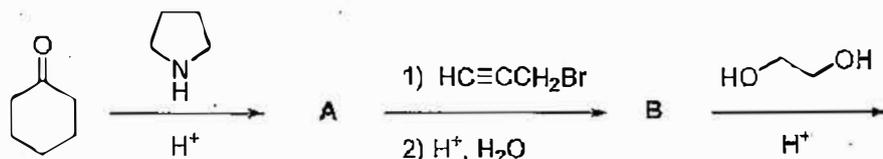


第4問 次の問題1～3に答えよ。

問題1 以下に示す化合物 a～d に関して、それぞれ芳香族 (○)、反芳香族 (×)、非芳香族 (△) のいずれであるか、記号で示せ。



問題2 以下の合成経路において、A～F に適切な化合物の構造を書け。



問題3 次の(1)および(2)に示す変換について、各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。



2021年10月入学, 2022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（無機・分析化学）】

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。ただし、元素Aの第一イオン化エネルギーを $I(A)$ と表す。

問1 LiとFの最外殻電子について有効核電荷 $Z_{\text{eff}}$ を求め、有効数字2桁で答えよ。第二周期元素については、2sと2p軌道の電子は1個あたり0.35、1s軌道の電子は1個あたり0.85が遮蔽定数に寄与すると仮定せよ。

問2 第一イオン化エネルギーを  $I = CZ_{\text{eff}}^2/n^2$  ( $C$ は定数、 $n$ は主量子数)で近似するとき、 $I(H)$ ,  $I(Li)$ ,  $I(F)$ を小さい順に並べよ。計算過程も示すこと。

問3 有効核電荷 $Z_{\text{eff}}$ だけを考慮すると、第二周期元素について、 $I(C) < I(N) < I(O) < I(F)$ になると予測されるが、実際には  $I(N) > I(O)$ である。OとO<sup>+</sup>の電子配置を考慮し、 $I(O)$ を減少させる効果を2点あげよ。

問題2 以下の問1～3に答えよ。

問1 図1はCOの分子軌道エネルギー準位を示し、基底状態の電子配置は $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 3\sigma^2$ である。これにならって、H原子の1s軌道とF原子の2s、2p軌道からHFの分子軌道を構成し、そのエネルギー準位を図示せよ。さらに、HF分子の基底状態の電子配置を記せ。

問2 問1で図示したHF分子のそれぞれの分子軌道が主としてHとFのどちらの原子軌道に由来するかを示し、HF分子の極性を議論せよ。

問3 HF分子の結合軸をz軸とすると、F原子の2p<sub>x</sub>、2p<sub>y</sub>軌道の電子、および2s軌道の電子はHFの結合に大きくは寄与しない。その理由を説明せよ。

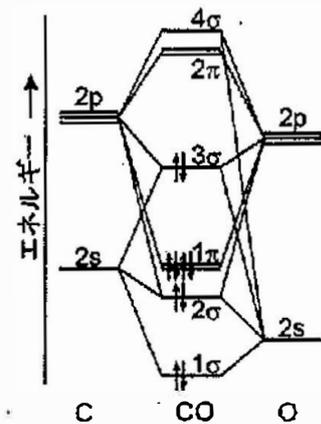


図1 COの分子軌道エネルギー準位図（価電子軌道部分のみ）

第2問 以下の問題1～2に答えよ。溶存化学種の活量係数はすべて1とし、解答の有効数字は2桁とする。解答には計算の過程を記せ。

問題1 エチルアミン ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) に関する以下の問1～3に答えよ。ただし、水のイオン積  $K_w$  は  $1.00 \times 10^{-14} \text{ M}^2$  であり、エチルアミンの塩基解離定数  $K_b$  は  $4.3 \times 10^{-4} \text{ M}$  とする。

問1 エチルアミン、エチルアンモニウムイオンを  $\text{EtNH}_2$ 、 $\text{EtNH}_3^+$  と表すこととする。濃度  $C$  のエチルアミン水溶液におけるエチルアミンの物質収支式、並びに電荷収支式を記せ。

問2 エチルアンモニウムイオンの酸解離定数  $K_a$  の値を求めよ。

問3  $[\text{H}^+]$  が他のイオン種と比較して十分小さく、かつ  $[\text{OH}^-]$  が  $C$  よりも十分小さいとき、

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C}$$

と近似できることを示せ。

問題2  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  系の半反応は以下の式で表され、標準酸化還元電位  $E^\circ$  は  $+0.80 \text{ V}$  である。



以下の問1～2に答えよ。ただし、温度  $T = 300 \text{ K}$  とし、気体定数  $R = 8.31 \text{ V A s K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、ファラデー定数  $F = 96500 \text{ A s mol}^{-1}$ 、 $\ln(X) = 2.303 \times \log(X)$  とする。

問1 銀イオンを含む水溶液中での銀電極の電位  $E$  と  $[\text{Ag}^+]$  の関係式を示せ。

問2 塩化物イオン濃度  $[\text{Cl}^-]$  が  $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$  のとき、銀-塩化銀電極の電位を求めよ。ただし、 $\text{AgCl}$  の溶解度積は  $K_{sp} = 1.8 \times 10^{-10} \text{ M}^2$  とする。

第3問 鉄は原子番号26である。様々な酸化状態の鉄を含むオキソ酸イオン及び錯イオンに関する次の問1～5に答えよ。

問1 塩基性水溶液中で酸化鉄(III)を次亜塩素酸イオンで酸化すると、テトラオキシド鉄(VI)酸イオンが生成する。この生成反応を反応式で示せ。

問2 硝酸鉄(III)九水和物は、 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  の構造式で表される無色あるいは淡紫色の結晶であり、その磁気モーメントの実測値は  $5.82 \mu_{\text{B}}$  である。硝酸鉄(III)中の鉄イオンの d 軌道の分裂の様子と d 電子配置を図示せよ。

問3 硝酸鉄(III)を水に溶かすと、 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  は容易に加水分解され黄褐色の溶液を生じる。この溶液中に存在する化学種は  $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{FeOFe}(\text{H}_2\text{O})_5]^{4+}$  であり、直線状の Fe-O-Fe 架橋構造をもつ。この二核錯体中、架橋オキソ配位子の Fe-O 結合距離とアクア配位子の Fe-O 結合距離は、それぞれ 179 と 209 pm である。架橋 Fe-O 結合の方が短い理由を説明せよ。

問4  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  と  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  間の自己電子交換反応と、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$  (bpy = 2,2'-ビピリジン) と  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  間の自己電子交換反応はどちらが速いと考えられるか。その理由も説明せよ。

問5  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  と  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  ではどちらがより有毒と考えられるか。  
 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  と  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  のシアニド配位子の置換活性度をもとにその理由を説明せよ。

第4問 次の問1～2に答えよ。

問1 The crystal structure of  $\text{ReO}_3$  is cubic with a Re atom at each corner of the unit cell and one O atom at the midpoint on each edge of the unit cell. Sketch this unit cell with indicating Re and O atoms by white ( $\circ$ ) and black circles ( $\bullet$ ), respectively. In addition, determine the coordination number of Re.

問2 The electron configuration of  $\text{H}_2$  molecules is written as  $1\sigma_g^2$  using molecular orbital theory. Write the electron configuration of  $\text{C}_2$  molecules.