

2022年10月入学, 2023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, 回答してください。

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: 理論計算化学, 理論化学, 分光化学, 理論物理化学, 表面物理化学, 界面化学

有機化学: 有機化学, 反応有機化学, 機能有機化学

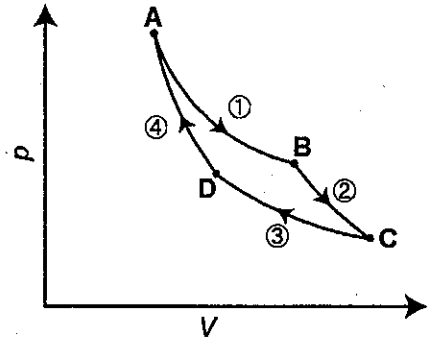
無機・分析化学: 無機化学, 錯体化学, 分析化学, ナノ化学

- 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。

2022年10月入学, 2023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 n モルの理想気体が右下の圧力-体積図 (p - V 図) の①から④のように、状態Aから状態B, 状態C, 状態Dを経て、元の状態Aに準静的変化をして戻るときのサイクルを考える。①では理想気体を温度 T_H の高温熱源に接触させながら等温膨張させて体積を V_A から V_B に変化させる。②では気体を断熱膨張させ、温度が低温熱源と同じ T_L になるまで膨張させる。このときの体積を V_C とする。③では気体を温度 T_L の低温熱源に接触させ、等温圧縮して体積を V_C から V_D に変化させる。④では断熱圧縮して体積を V_D から V_A に変化させる。気体定数を R , この理想気体の定容熱容量を C_V とするとき、次の問題1~5に答えよ。なお、導出の問題においては、途中の式を省略せずに書くこと。



- 問題1 ①の等温膨張過程において、体積が V_A から V_B に変化するとき、系に加えられた熱 q_1 と系になされる仕事 w_1 , 系の内部エネルギー変化 ΔU_1 , 系のエントロピー変化 ΔS_1 を表す式を求めよ。
- 問題2 ②の断熱膨張過程において、体積が V_B から V_C に変化するとき、系に加えられた熱 q_2 と系になされる仕事 w_2 , 系の内部エネルギー変化 ΔU_2 , 系のエントロピー変化 ΔS_2 を表す式を求めよ。
- 問題3 ③の等温圧縮過程において、体積が V_C から V_D に変化するとき、系に加えられた熱 q_3 と系になされる仕事 w_3 , 系の内部エネルギー変化 ΔU_3 , 系のエントロピー変化 ΔS_3 を表す式を求めよ。
- 問題4 ④の断熱圧縮過程において、体積が V_D から V_A に変化するとき、系に加えられた熱 q_4 と系になされる仕事 w_4 , 系の内部エネルギー変化 ΔU_4 , 系のエントロピー変化 ΔS_4 を表す式を求めよ。
- 問題5 この①から④の1サイクルにおいて、系が外部に行う仕事の総和 W_{total} を求め、加えた熱に対する仕事の熱効率 η を表す式を求めよ。

第2問 物質 A が反応して物質 P が生成する不可逆的な化学反応 $A \rightarrow P$ において、時刻 t (s) における A の濃度を $[A]$ (mol dm^{-3}) と表現する。反応速度定数を k 、反応次数を n とし、 $[A]$ の時間変化が式 (1) で表されるとき、次の問題 1 ~ 6 に答えよ。

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n \quad (1)$$

なお、初期条件として時刻 $t = 0$ における A の濃度を $[A]_0$ とし、導出の問題においては、途中の式を省略せずに書くこと。

問題 1 $n = 1$ のとき、式 (1) を解いて $[A]$ を $[A]_0$ と k 、 t を用いた式で表せ。

問題 2 $n = 1$ のとき、物質 A が反応開始 100 秒後に 50.0%消費されたとする。このとき、反応速度定数 k を有効数字 3 桁で求めよ。なお、 k の単位も示すこと。

問題 3 問題 2 で求めた k を使って物質 A の濃度が初期濃度の 10.0%になるのに要する時間 t_1 とその後、10.0%から 1.00%になるのに要する時間 t_2 をそれぞれ計算せよ。有効数字は 3 桁とする。

問題 4 $n = 2$ のとき、式 (1) を解いて $[A]$ を $[A]_0$ と k 、 t を用いた式で表せ。

問題 5 $n = 2$ のとき、物質 A が反応開始 100 秒後に 50.0%消費されたとする。このとき、反応速度定数 k を表す式を求めよ。なお、 k の単位も示すこと。

問題 6 問題 5 で求めた k を使って物質 A の濃度が初期濃度の 10.0%になるのに要する時間 t_1 とその後、10.0%から 1.00%になるのに要する時間 t_2 をそれぞれ計算せよ。有効数字は 3 桁とする。

第3問 一次元の箱($0 \leq x \leq a$)に閉じ込められた自由粒子について、シュレーディンガー方程式は

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + k^2\psi(x) = 0$$

のように書ける。ここで、 $k^2 = 2mE/\hbar^2$ であり、 m は粒子の質量、 E はエネルギー、 \hbar はプランク定数 h を 2π で割ったものである。上式の一般解として波動関数 $\psi(x)$ は、

$$\psi(x) = A \cos kx + B \sin kx$$

と書ける。ここで A と B は任意の係数である。以下の問題1～6に答えよ。

なお、導出の問題においては途中の式を省略せず書くこと。また、必要に応じて以下の積分公式を用いてよい。

$$\int x \sin^2 qx \, dx = \frac{x^2}{4} - \frac{x \sin 2qx}{4q} - \frac{\cos 2qx}{8q^2} \quad (q \neq 0)$$

$$\int x^2 \sin^2 qx \, dx = \frac{x^3}{6} - \left(\frac{x^2}{4q} - \frac{1}{8q^3} \right) \sin 2qx - \frac{x \cos 2qx}{4q^2} \quad (q \neq 0)$$

- 問題1 一次元の箱に閉じ込められた粒子の問題では、箱の外、つまり $x < 0$ 及び $x > a$ において、粒子が無限大のポテンシャルエネルギーを感じることから、 $x = 0$ 及び $x = a$ において、 $\psi(x)$ に境界条件が生じる。その境界条件を式で表せ。また、なぜこのような境界条件が生じるのかを、波動関数に対する数学的要件から説明せよ。その際、波動関数に対するボルの解釈についても言及せよ。
- 問題2 問題1の境界条件を用いて波動関数の未定係数の一部を決定し、エネルギー E が量子化されることを示せ。また、量子数 n は $n = 0$ とならない理由を述べよ。
- 問題3 問題2の結果を用いてさらに波動関数を規格化し、任意の係数を含まない波動関数を導け。
- 問題4 粒子の位置 x に関する期待値 $\langle x \rangle$ 及びその二乗に対する期待値 $\langle x^2 \rangle$ をそれぞれ導出せよ。
- 問題5 粒子の運動量 p に対する期待値 $\langle p \rangle$ 及びその二乗に対する期待値 $\langle p^2 \rangle$ をそれぞれ導出せよ。
- 問題6 問題4及び5の結果を用いて x 及び p の標準偏差 σ_x 及び σ_p をそれぞれ導出し、 $\sigma_x \sigma_p > \hbar/2$ が成り立つことを示せ。

第4問 回転する二原子分子は剛体回転子で近似され、剛体回転子のシュレーディンガー方程式から以下のようなエネルギーをもった一組の定常エネルギー準位 E_J が得られる。

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

ここで、 I は慣性モーメント、 \hbar はプランク定数 h を 2π で割ったものである。剛体回転子の選択律によれば、状態遷移は隣接準位間でのみ許される。

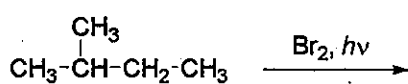
問題1 電磁放射の吸収を考え、量子数 J から $J+1$ の状態への変化におけるエネルギー差($\Delta E = E_{J+1} - E_J$)を導き、さらにボーアの振動数条件を用いて吸収遷移が起こる波数を与える式を導出せよ。その際、光速を c として表せ。

問題2 H^{79}Br の遠赤外線スペクトルに、 16.72 cm^{-1} の間隔で一連の線が観測されたことをもとに、 H^{79}Br の核間距離を計算せよ。 H と ^{79}Br の原子量はそれぞれ1.00及び79.0とし、 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$ 、 $c = 2.998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$ 、アボガドロ定数 $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ として計算し、有効数字3桁で答えよ。

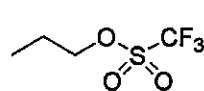
2022年10月入学, 2023年4月入学
 大学院自然科学研究科 博士前期課程 分子科学専攻
 試験問題 <一般入試>

【試験科目：専門科目（有機化学）】

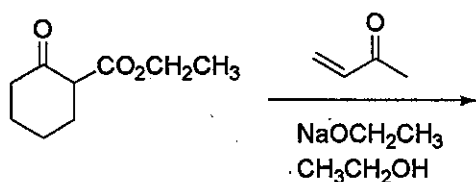
第1問 以下の反応の主生成物 A~J の構造を書け。必要な場合は立体化学も示せ。



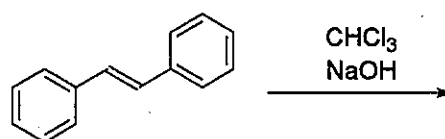
A



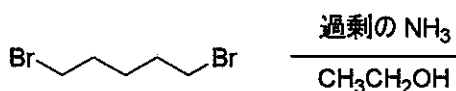
B



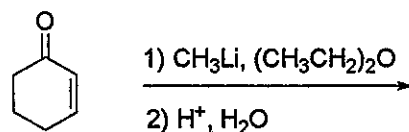
C



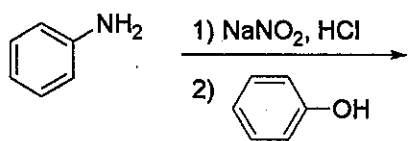
D



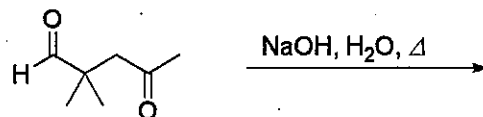
E



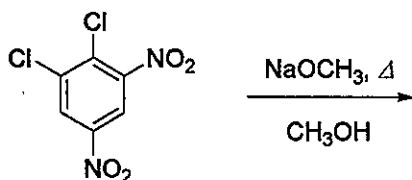
F



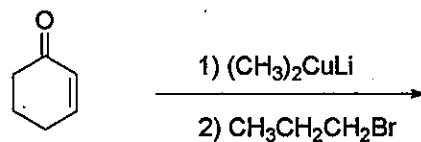
G



H



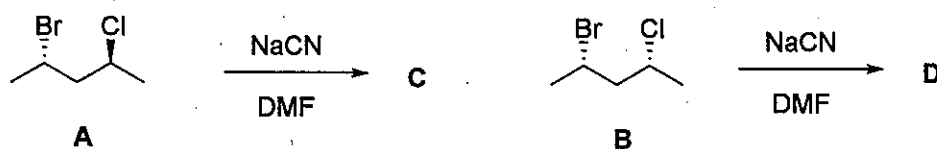
I



J

第2問 次の問題1～3に答えよ。

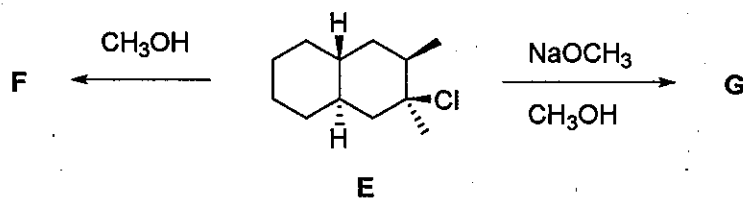
問題1 光学活性な化合物 **A** および **B** に対して DMF 中で過剰量のシアン化ナトリウムを反応させると、それぞれ化合物 **C** と **D** が生成した。以下の問1～2に答えよ。



問1 化合物 **C** は光学活性であったが、**D** は光学活性を示さなかった。それぞれの構造式を立体化学がわかるように書け。

問2 化合物 **D** の構造的特徴を立体化学の観点から一般に何と呼ぶか。

問題2 以下に示す化合物 **E** に対してメタノールを作用させると化合物 **F** が、一方メタノール中でナトリウムメトキシドを作用させると化合物 **G** が生成した。以下の問1～3に答えよ。

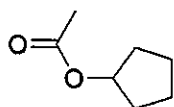


問1 化合物 **F** の構造式と、それが生成する反応機構を示せ。

問2 化合物 **G** の構造式と、それが生成する反応機構を示せ。

問3 問1および問2の反応様式は、それぞれ S_N1 , S_N2 , $E1$, $E2$ のうちどれか。

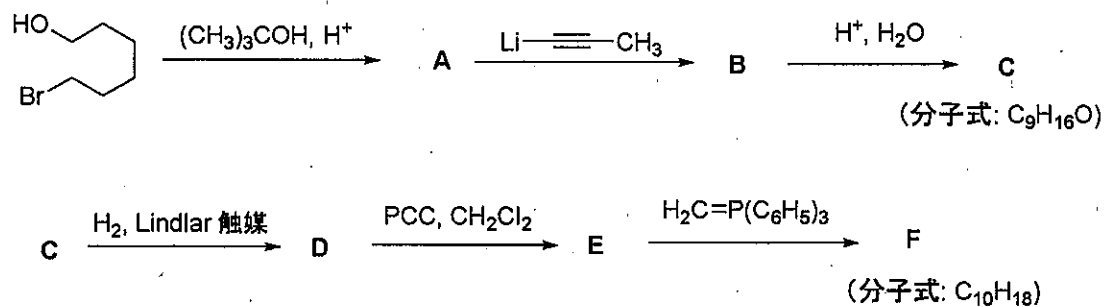
問題3 下に示す化合物 H を，酢酸エチルから出発し，炭素数 4 個以下の有機化合物を用いて合成する反応スキームを書け。



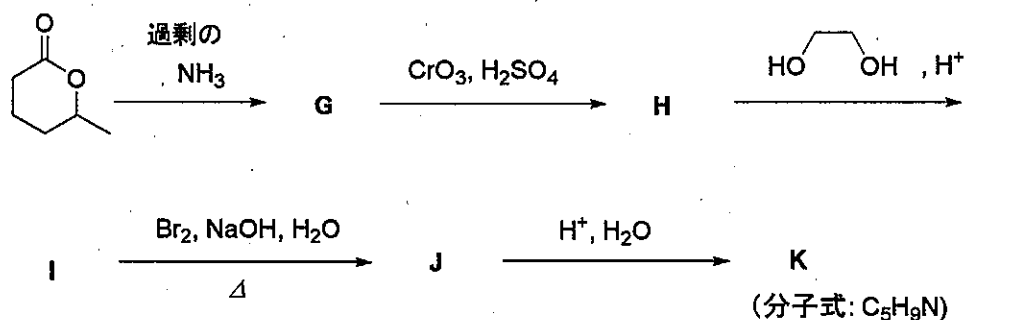
H

第3問 次の問題1～3に答えよ。

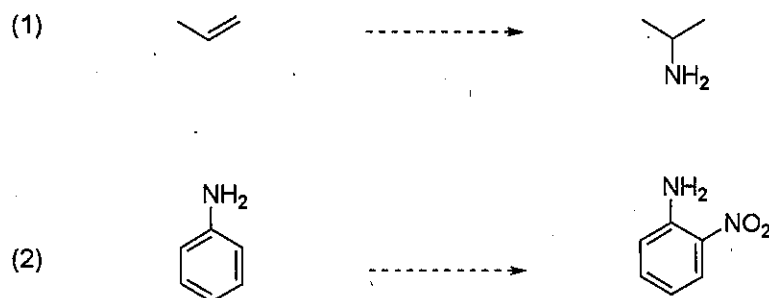
問題1 以下の反応スキームにおいて、主として生成する化合物 A～F の構造式を書け。



問題2 以下の反応スキームにおいて、主として生成する化合物 G～K の構造式を書け。ただし、立体化学は無視してよい。



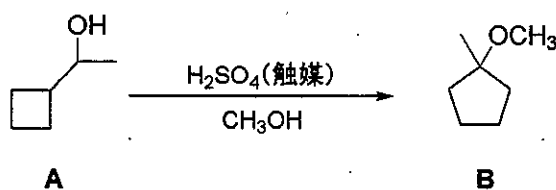
問題3 次の式 (1)～(2) に示す変換反応について、それぞれの目的物を与えられた出発物質から合成する方法（合成経路）を示せ。



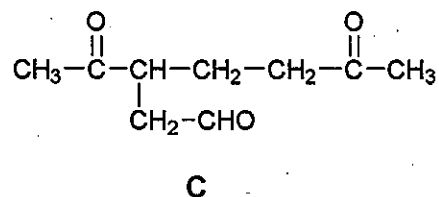
第4問 以下の問題1～3に答えよ。

問題1 1-ヘキサノールを2-ヘキサノールへ変換する方法を反応式で記せ。

問題2 以下の化合物 A から化合物 B を与える反応機構を電子の移動を示す「曲がった矢印」を用いて記せ。



問題3 (R)-リモネンはオレンジオイルに含まれるモノテルペンであり、PtO₂ と過剰の水素の存在下で *cis*- および *trans*-1-メチル-4-(1-メチルエチル)シクロヘキサンを与える。また、(R)-リモネンを低温でオゾンと反応させ、続いてジメチルスルフィドで処理すると、ホルムアルデヒドと下に示す生成物 C が 1:1 の生成比で得られる。(R)-リモネンの構造式を立体化学がわかるように記せ。



2022年10月入学, 2023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1～5に答えよ。計算が必要な箇所は計算過程を記すこと。

問1 ${}_{21}\text{Sc}$ の基底状態の電子配置を $[\text{Ar}]3d^1 4s^2$ と表記する。この表記にしたがい、 ${}_{19}\text{K}$, ${}_{22}\text{Ti}^{3+}$, ${}_{24}\text{Cr}$ の基底状態の電子配置を記せ。

問2 Li_2 の基底状態の価電子に対する電子配置を $1\sigma_g^2$ と表記する。この表記にしたがい、 Li_2 から F_2 までの第二周期元素がつくる等核二原子分子のうち、基底状態で常磁性を示すすべての分子の価電子に対する電子配置を記し、それらの結合次数を求めよ。

問3 二元系化合物の結合を分類するために用いられるケテラーの三角形を描き、頂点を占める物質とその結合性を記せ。頂点の座標を記す必要はないが、軸の意味を明記すること。

問4 $\text{KCl}(\text{s})$ の格子エンタルピーの絶対値 $|\Delta_f H^\circ|$ と標準生成エンタルピーの絶対値 $|\Delta_f H^\circ|$ を比べると、どちらがどれだけ大きいか。以下の情報から答えよ。

$\text{K}(\text{s})$ の標準昇華エンタルピー：	$+89 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{K}(\text{g})$ のイオン化エンタルピー：	$+425 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{Cl}_2(\text{g})$ の標準解離エンタルピー：	$+244 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{Cl}(\text{g})$ の電子取得エンタルピー：	-355 kJ mol^{-1}

問5 RbCl は室温で塩化ナトリウム型構造をとるが、低温で塩化セシウム型構造に変化する。塩化ナトリウム型構造と塩化セシウム型構造における各イオンの配位数を答えよ。また、最近接イオン間距離が変わらないと仮定すると、塩化ナトリウム型構造から塩化セシウム型構造への構造変化によって密度が何倍になるか、有効数字3桁で答えよ。

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も示すこと。

問題1 0.20 mol dm^{-3} アンモニア水 50 cm^3 と 0.20 mol dm^{-3} 塩化アンモニウム水溶液 50 cm^3 を混合して緩衝液を調製した。アンモニウムイオンの $\text{p}K_a$ は 9.3 とする。以下の問1～3に答えよ。

問1 アンモニウムイオンの酸解離定数 K_a と溶液の pH との関係を示せ。

問2 この緩衝液の pH を求めよ。

問3 この緩衝液に 0.20 mol dm^{-3} 塩酸を 20 cm^3 加えたときの pH を求めよ。

問題2 0.10 mol dm^{-3} の Fe^{2+} 硫酸酸性溶液 100 cm^3 を 0.10 mol dm^{-3} の Ce^{4+} 硫酸酸性溶液で酸化還元滴定した。硫酸酸性条件での条件酸化還元電位（式量電位）は、 $E^{\circ'}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.68 \text{ V}$ 、 $E^{\circ'}(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1.44 \text{ V}$ である。以下の問1～2に答えよ。ただし、温度は 298 K 、気体定数は $8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、ファラデー定数は 96500 C mol^{-1} とする。

問1 この滴定の全反応式を示せ。

問2 Ce^{4+} 溶液を 20 cm^3 滴下したときの溶液の電位を求めよ。

第3問 白金は原子番号78で10族に属する元素である。次の問題1～4に答えよ。

問題1 次の(1)～(3)の化学種の名称を答えよ。解答は日本語でも英語でも良い。



問題2 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ は平面正方形構造である。この錯イオンに関する以下の問1～4に答えよ。

問1 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ が有する対称要素のうち、 C_4 および σ_h は錯イオン内のどこに存在するかを図示せよ。

問2 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 中のPtが有する5d軌道のエネルギー準位図の概略を示せ。各軌道には対称記号を付すこと。

問3 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 中の4つのCl σ 軌道を $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ とし、これらの軌道の対称適合線形結合 (SALC) を作成した際、 A_{1g} の対称性をもつ SALC, $\phi(A_{1g})$ は数式でどのように表されるか。

問4 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ とエチレンから合成される $[\text{PtCl}_3(\text{CH}_2=\text{CH}_2)]^-$ 中で、 Pt^{II} イオンと $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ の間の結合が安定化される理由を、Ptの原子軌道と $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ の分子軌道の模式図を使って説明せよ。

問題3 $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ には2種類の幾何異性体が存在する。X線結晶構造解析以外の方法で、この異性体を区別する方法を一つ示せ。各々の異性体に対して予想される測定結果も示すこと。

問題4 $[\text{Pt}(\text{dien})\text{Cl}]^+$ (dien = $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) の H_2O による配位子置換反応の活性化パラメーターを測定したところ、 $\Delta H^\ddagger = +84 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -63 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\Delta V^\ddagger = -10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ であった。この置換反応に対して予想される反応機構の名称を示せ。そのように予想した根拠も示すこと。

第4問 次の問1～2に答えよ。問2の解答は日本語でも英語でも良い（説明のために図を用いても良い）。

問1 Identify the point groups of (1) H_2O and (2) XeF_4 .

問2 Explain why the ^{19}F NMR spectrum of SF_4 consists of two 1:2:1 triplets of equal intensity.