

2023年10月入学, 2024年4月入学

大学院環境生命自然科学研究科 博士前期課程

物質基礎科学コース

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: 分光化学, 理論化学, 理論物理化学, 界面物性化学, 表面物理化学,
理論計算化学
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, 配位化学, 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。同一問題の解答用紙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。

2023年10月入学, 2024年4月入学

大学院環境生命自然科学研究科

博士前期課程 物質基礎科学コース

試験問題 <一般入試>

【試験科目：専門科目（物理化学）】

第1問 圧力 p_A , 体積 V_A の状態 A にある 1 mol の理想気体が, 自由断熱膨張し, 圧力 p_B , 体積 V_B の状態 B になった。自由膨張過程では系になされる仕事は 0 である。次に定圧可逆圧縮過程により, 圧力 p_B , 体積 V_A の状態 C になった。そして定積可逆過程を経て状態 A に戻った。この理想気体の定圧および定積熱容量 C_p, C_V は一定である。A→B→C→A の循環過程について問題 1~5 に答えよ。R は気体定数とする。

問題 1 物質量一定の理想気体の (内部) エネルギー U は温度のみの関数であることを証明せよ。そのためにはマクスウェルの関係式および状態方程式を用いて, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ を示せばよい。マクスウェルの関係式を用いる場合は, それも導出すること。

問題 2 過程 B→C のエネルギー変化 ΔU_{BC} を C_p, R, p_B, V_A, V_B を用いて表せ (系になされる仕事 w_{BC} と系が吸収する熱 q_{BC} を計算し, ΔU_{BC} を得ればよい)。結果だけではなく, 導出過程を記すこと。導出過程において状態 A, B, C の温度 T_A, T_B, T_C を用いても構わないが, 最終的な式には温度が現れないように注意せよ。

問題 3 問題 2 と同様に ΔU_{CA} を計算し, 循環過程全体では $\Delta U = 0$ であることを用いて, マイヤーの関係式 $C_p - C_V = R$ を示せ。

問題 4 熱力学のある法則を用いれば, 過程 A→B のエントロピー変化 ΔS_{AB} が正, 負, 0 のいずれであるかは具体的な計算をせずにわかる。その法則の内容を簡潔に説明した上で, ΔS_{AB} について得られる結論を述べよ。

問題 5 循環過程全体では $\Delta S = 0$ であることを用いて, ΔS_{AB} を与える式を導き, 問題 4 の結論と矛盾していないかどうかを述べよ。

第2問 熱力学および統計熱力学に関する問題1～4に答えよ。

問題1 水とメタンからなる2成分系を考える。メタンハイドレート(固体)、メタン水溶液(液体)、および水蒸気とメタンの混合ガス(気体)の3相共存状態の自由度の数 f はいくらか。理由とともに答えよ。

問題2 c 成分系では $U = TS - pV + \sum_{i=1}^c \mu_i n_i$ が成立する。ここで、 μ_i , n_i はそれぞれ成分 i の化学ポテンシャル、物質量である。 $dp = s dT + \sum_{i=1}^c \rho_i d\mu_i$ を導け。ただし、 $s = S/V$ (エントロピー密度)、 $\rho_i = n_i/V$ (成分 i のモル濃度) である。

問題3 ベンゼン(1気圧における融点 6°C 、沸点 80°C)の化学ポテンシャル μ は温度 T とともに変化する。1気圧における T に対する μ の変化を定性的に表すグラフを縦軸 μ 、横軸 T として描け。グラフの範囲は固体、液体、気体を含むように選べ。各相における $\mu(T)$ の傾き $\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_p$ の正負および相転移点における μ 、 $\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_p$ の連続性・不連続性がわかるように描くこと。

問題4 ヘルムホルツ自由エネルギー A は分配関数 Z を用いて、 $A = -kT \ln Z$ と表すことができる。ここで k はボルツマン定数である。1成分理想気体の Z は次式で与えられるものとする。

$$Z = \frac{1}{N!} \left[\left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V \right]^N$$

ここで、 N は分子数、 m は分子質量、 h はプランク定数である。これより、理想気体の圧力 p およびエネルギー U を与える式を導出せよ。

第3問 三次元空間におけるポテンシャルエネルギー $V(x, y, z)$ の下での粒子のシュレーディンガー方程式は、

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi(x, y, z) + V(x, y, z)\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z),$$

として与えられる。ここで、 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。次式のポテンシャルエネルギー

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0 & (0 \leq x \leq L_x, 0 \leq y \leq L_y, 0 \leq z \leq L_z) \\ \infty & \text{上記以外} \end{cases}$$

によって、三次元の箱に閉じ込められた自由粒子を考える。

以下の問題1～3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かくこと。また、必要に応じて以下の積分公式を用いてよい。

$$\int_0^{n\pi} dx \sin^2 x = \frac{n\pi}{2} \quad (n \text{は整数})$$

問題1 三次元の箱の中の自由粒子に対するシュレーディンガー方程式に、変数分離解 $\psi(x, y, z) = \phi_x(x)\phi_y(y)\phi_z(z)$ を代入し、 $\phi_x(x)$ 、 $\phi_y(y)$ 、 $\phi_z(z)$ それぞれに対するシュレーディンガー方程式を導け。ただし、 $\phi_x(x)$ 、 $\phi_y(y)$ 、 $\phi_z(z)$ の固有値を E_x 、 E_y 、 E_z とし全て正の値とする。

問題2 $\phi_x(x)$ 、 $\phi_y(y)$ 、 $\phi_z(z)$ に対する境界条件を式で表し、問題1で導いたシュレーディンガー方程式の解を求めよ。最終的に規格化された波動関数 $\psi(x, y, z)$ を導け。

問題3 エネルギー E の式を示せ。また、 $L_x = L_y = L_z \equiv L$ の時、エネルギーが低い方から3番目までのエネルギーとその状態の量子数を示せ。

第4問 1,3-ブタジエンに関して、ヒュッケル法を用いて π 電子の分子軌道 ψ を計算する。
1,3-ブタジエンの4個の炭素原子の2p_z軌道 ϕ_j (j : 1~4の炭素原子) の線形結合から、
次式の分子軌道を形成する。

$$\psi = \sum_{j=1}^4 c_j \phi_j$$

これがシュレーディンガー方程式、

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

を満たすものとする。以下で定義されるパラメータを用いて、問題1~3に答えよ。

$$H_{ij} = \int d\tau \phi_i^* \hat{H} \phi_j, \quad S_{ij} = \int d\tau \phi_i^* \phi_j, \quad \text{ここで } \hat{H} \text{ はハミルトニアン, } d\tau \text{ は体積素片を示す。}$$

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 分子軌道 ψ をシュレーディンガー方程式に代入し、左から ϕ_i^* を掛けて体積積分をした際に得られる方程式を示せ。また、それを行列方程式として表現せよ。

問題2 問題1における行列要素に、以下のヒュッケル近似を適用して行列方程式を書き下し、その解を求めよ。最終的に、各分子軌道のエネルギーを、以下に示す α と β を用いて、小数点第3位まで示せ。なお、 β は負の値である。

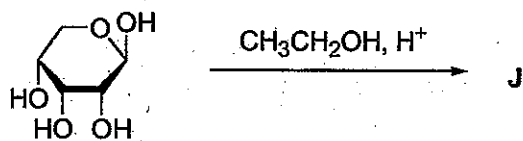
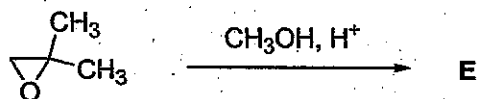
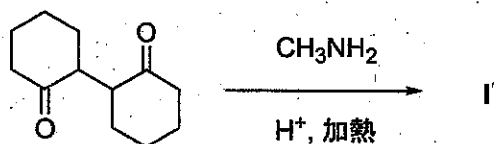
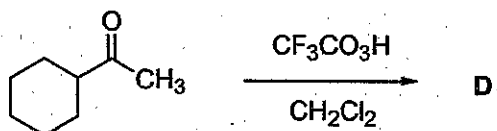
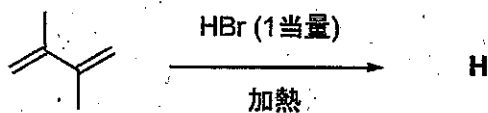
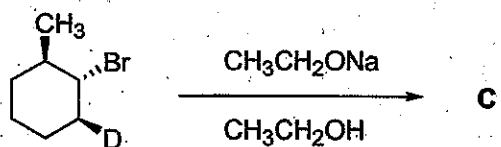
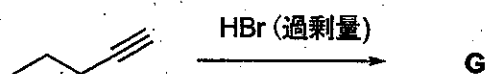
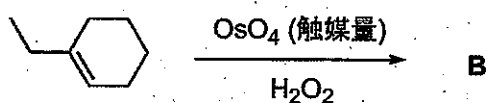
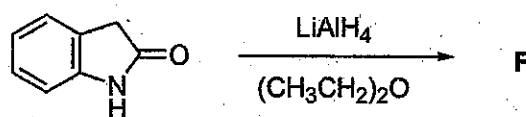
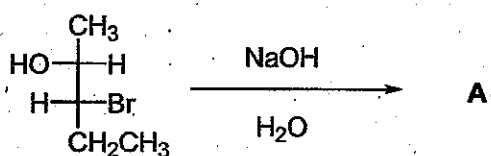
$$H_{ij} = \begin{cases} \alpha & i=j \\ \beta & i \text{ と } j \text{ は隣接} \\ 0 & \text{それ以外} \end{cases} \quad S_{ij} = \begin{cases} 1 & i=j \\ 0 & \text{それ以外} \end{cases}$$

問題3 問題2による結果を用いて、1,3-ブタジエンの π 軌道による全エネルギーを、 α と β を用いて小数点第3位まで示せ。

2023年10月入学, 2024年4月入学
 大学院環境生命自然科学研究科 博士前期課程 物質基礎科学コース
 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の構造式を書け。必要な場合は立体化学も示せ。



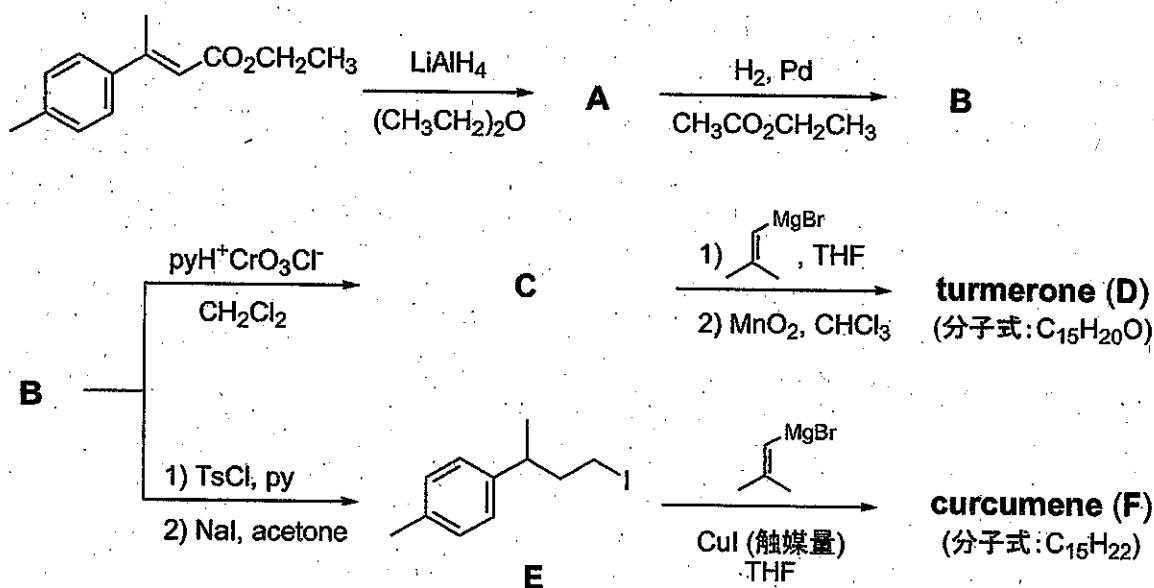
第2問 以下の問題 1, 2 に答えよ。

問題1 turmerone (D)および curcumene (F)はエッセンシャルオイルに含まれるセスキテルペンであり、効率よい合成法が下式のように報告されている(酸による後処理は省略)。以下の問1~3に答えよ(Ts: *p*-トルエンスルホニル, py:ピリジン)。

問1 化合物 A~D 及び F の構造式を記せ(立体化学は示さなくてよい)。

問2 化合物 B を硫酸酸性条件下で $K_2Cr_2O_7$ と反応させた際に生成する化合物の構造式を記せ。

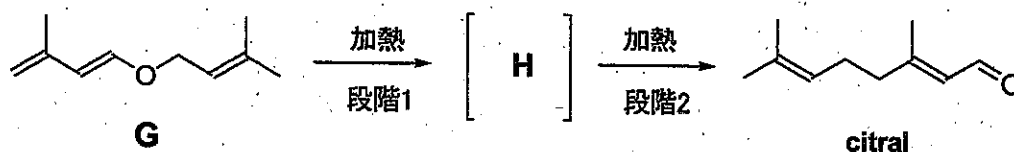
問3 化合物 B から E への変換反応に対して各段階の反応機構を記せ。



問題2 citralは香料に用いられるモノテルペンである。この化合物は、下図の化合物 G から2段階の熱的過程を経て得られる。以下の問1~2に答えよ。

問1 中間生成物 H の構造式を記せ。

問2 段階 1, 段階 2 それぞれの人名反応の名称を記せ。



第3問 次の問題1～3に答えよ。

問題1 $C_4H_6Br_2$ の分子式を持ち、それぞれの炭素が最低1個の水素と結合している飽和化合物について、以下の問1～4に答えよ。

問1 考えられる構造異性体をすべて書け。ただし、問1では、立体化学は問わない。

問2 問1で解答した構造異性体の中で、不斉炭素を持たないものの構造式を全て書け。存在しない場合は「なし」と答えよ。

問3 問1で解答した構造異性体の中からメソ体を1つ選び、その構造式を立体化学が分かるように示せ。

問4 問3で答えたメソ体のジアステレオマーの構造式を全て書け。

問題2 (–)-エリトロースと(+)-トレオースについて、(1)～(6)のうち正しいものの番号を全て書け。

(1) どちらも L-体である。

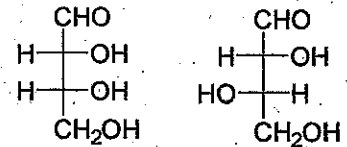
(2) どちらもアルドペントースである。

(3) Haworth 投影式で描かれている。

(4) どちらも Fehling 試験に陽性である。

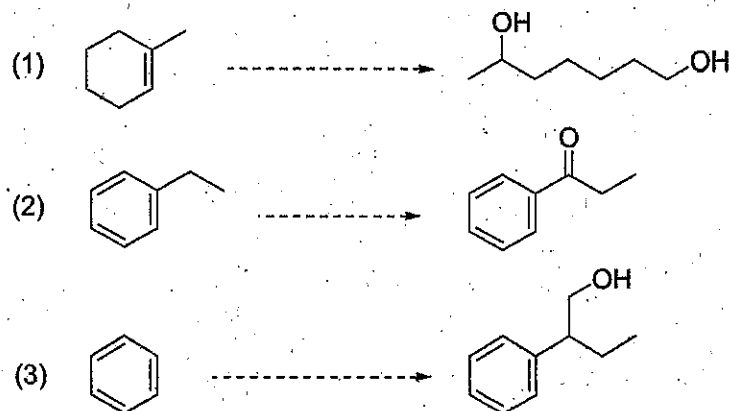
(5) 2つの化合物は互いにエピマーの関係にある。

(6) 過ヨウ素酸で分解するとどちらからも CO_2 が生じる。



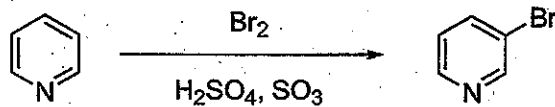
(–)-エリトロース (+)-トレオース

問題3 次の式 (1)～(3) 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。

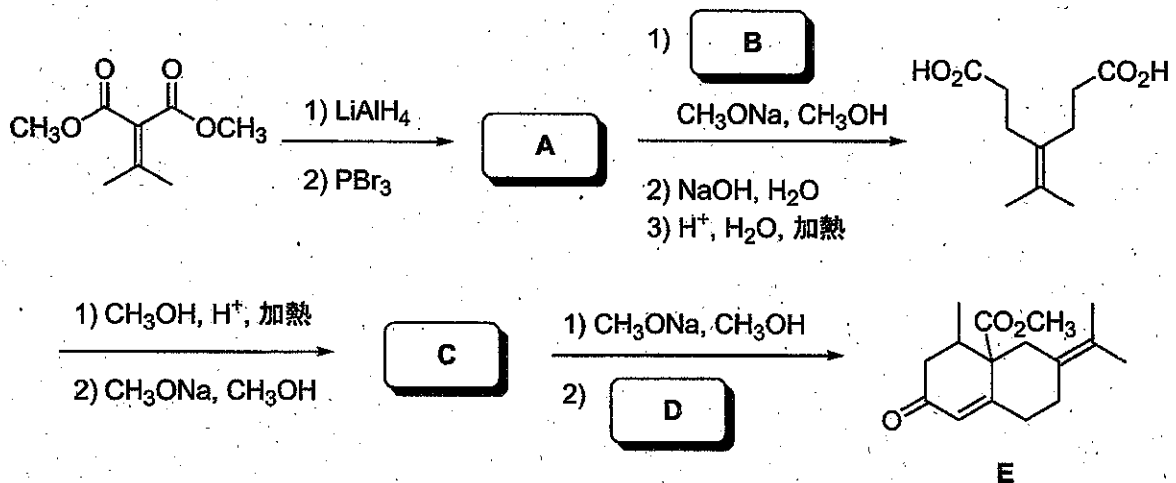


第4問 次の問題1～3に答えよ。

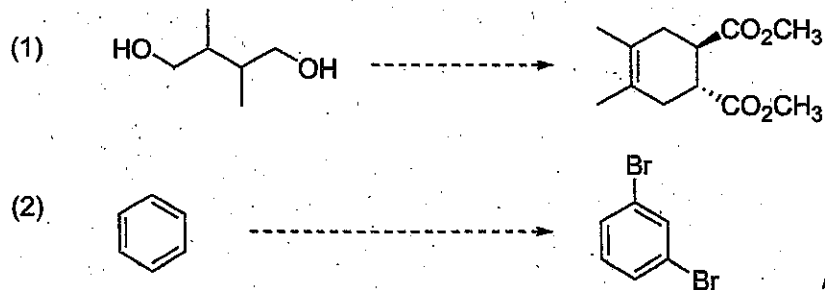
問題1 以下に示すピリジンの臭素化では、なぜ反応がC3で起こるのか。中間体の共鳴構造式を示し、C2での反応と比較して説明せよ。



問題2 二環性化合物 E を合成する以下の経路において、空欄 A～D に適切な化合物の構造式を書け。ただし、反応後の水による後処理は省略してある。また、立体化学は無視してよい。



問題3 次の(1)～(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。



2023年10月入学, 2024年4月入学
大学院環境生命自然科学研究科 博士前期課程 物質基礎科学コース
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。

問1 第一イオン化エネルギー, 電子親和力, およびマリケンの電気陰性度についてそれぞれの定義を示せ。

問2 17族元素の主な性質を以下の表に示す。第一イオン化エネルギーとマリケンの電気陰性度が原子番号の増加と共に減少するのに対し, 電子親和力はClで最大となる。電子親和力がClで最大となる理由を説明せよ。

	F	Cl	Br	I
第一イオン化エネルギー / kJ mol^{-1}	1681	1251	1139	1008
マリケンの電気陰性度	4.43	3.54	3.24	2.88
電子親和力 / kJ mol^{-1}	328	349	325	295

問3 硫酸のヒドロキシ基1つをFで置換したフルオロ硫酸（フルオロスルホン酸）は, 無水硫酸よりもブレンステッド酸性の強い酸の1つとして知られている。フルオロ硫酸が強い酸性を示す理由を説明せよ。

問題2 ホウ素を含む化合物に関する以下の問1～3に答えよ。

問1 立体構造がわかるようにジボラン B_2H_6 の構造を図示し, B-H間の結合の特徴について説明せよ。

問2 BF_3 , BCl_3 , および BBr_3 の中からルイス酸性度が最も強いものを選び。また, 選んだ理由を説明せよ。

問3 ボラジン $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ はベンゼンと等電子数で構造もベンゼンに類似しているにもかかわらず, ボラジンの化学的性質はベンゼンと大きく異なる。ボラジンの反応性をベンゼンとの比較で説明せよ。また, そのような反応性の違いはボラジンのどのような特徴が起因しているか, 説明せよ。

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3桁とする。解答には計算の過程を記せ。

問題1 ある一塩基酸 (HA) に関する以下の問1～2に答えよ。ただし、水のイオン積 K_w は $1.00 \times 10^{-14} (\text{mol dm}^{-3})^2$ であり、HAの酸解離定数 K_a は $1.00 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ とする。

問1 HAの共役塩基 A^- の塩基解離定数 K_b を定義し、その値を求めよ。

問2 $1.00 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ のHA水溶液 100.0 mLに $1.00 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ のNaOH水溶液 30.0 mLを加えたときのpHを求めよ。

問題2 塩化銀 AgCl の溶解度積 K_{sp} は $1.00 \times 10^{-10} (\text{mol dm}^{-3})^2$ である。以下の問1～3に答えよ。

問1 $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl水溶液への AgCl の溶解度(mol dm^{-3})を求めよ。

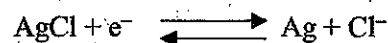
問2 $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol}$ の AgCl を100.0 mLの NH_3 水溶液に溶解するには、 NH_3 の平衡濃度 $[\text{NH}_3]$ をいくらにすればよいか。ただし、 Ag^+ と NH_3 の全生成定数は以下の値であるとする。

$$\beta_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]} = 10^{3.320}, \beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 10^{3.920}$$

問3 Ag^+ の半反応式と標準酸化還元電位 E° は以下のように表される。



以下の半反応式のネルンスト式をファラデー定数 F 、気体定数 R 、温度 T 、 K_{sp} と $[\text{Cl}^-]$ を用いて表せ。



第3問 マンガンは原子番号25であり、様々な酸化状態の安定な化合物を生成する。マンガンを含む化合物に関する次の問題1～4に答えよ。

問題1 18電子則をもとに、 $[\text{Mn}_x(\text{CO})_y]$ (x, y は整数) の組成をもつ安定な分子性カルボニル錯体の構造を推測して図示せよ。

問題2 過塩素酸マンガン(II)六水和物 $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の水溶液はほぼ無色である。この水溶液中に存在するマンガン(II)を含む錯イオンの構造式と d 電子状態を示し、この錯イオンが $d-d$ 遷移による強度の強い吸収帯を示さない理由を説明せよ。

問題3 $\text{K}_3[\text{MnF}_6]$ は紫色の結晶で、298 Kにおいて $4.9 \mu\text{B}$ の磁気モーメントをもつ。この化合物中の錯イオンの構造に予想される特徴を示し、なぜそのように予想したかを説明せよ。

問題4 KMnO_4 は暗紫色の結晶で、強い酸化剤である。この KMnO_4 を定量する方法としてシュウ酸ナトリウム標準液を用いた酸化還元滴定が用いられる。この際、被滴定試料には硫酸を加えて酸性にし、あらかじめ加温しておく必要がある。この実験に関する次の問1～3に答えよ。

問1 酸性条件下において、シュウ酸イオン ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) の過マンガン酸イオンによる酸化を化学反応式で表せ。

問2 この滴定では、どのような変化をもとに滴定の終点を判定したら良いか。予想される変化の様子を具体的に説明せよ。

問3 この滴定を酸性条件下で行う必要がある理由を示せ。また、あらかじめ加温しておく必要がある理由も示せ。

第4問 次の問1～2に答えよ。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 How does the electrical resistivity vary with temperature for a typical metal and for a typical semiconductor?

問2 Why does CO₂ possess an inversion center, but NO₂ does not?