

2024年10月入学, 2025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特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, 理論物理化学, 表面物理化学, 界面物性化学
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, 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。
- 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。

2024年10月入学, 2025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 温度 T_1 の外界と熱平衡にある, 温度 T_1 , 圧力 p_1 , 体積 V_1 の単原子分子理想気体 1 mol の系がある。次の A, B, C 3つの過程でこの系の体積を $V_2 (> V_1)$ に膨張させるとき, 以下の問題 1~4 に答えよ。なお, 解答では途中の計算過程を記述すること。気体定数を R , 定積モル比熱を $\frac{3}{2}R$, ボルツマン定数を k とする。

過程 A : 外界と熱交換を行いながら, 温度 T_1 のまま可逆的に膨張させる。

過程 B : 外界と断熱し, 真空中に不可逆的に膨張させる。

過程 C : 外界と断熱し, 可逆的に膨張させる。

問題 1 過程 A で系の内部エネルギー U が変化しないこと, すなわち, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ であることを示せ。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。 S, T, V, p をそれぞれ系のエントロピー, 温度, 体積, 圧力とせよ。

問題 2 過程 B の終状態での系の温度 T_2 を求めよ。また, 過程 A と B における系のエントロピーの変化量 ΔS_A と ΔS_B を求めよ。

問題 3 過程 C の終状態での系の温度 T_3 を求めよ。

問題 4 単原子分子 N 個からなる理想気体の分配関数 Z は, a を定数として

$$Z = \frac{1}{N!} \left(a T^{\frac{3}{2}} V \right)^N$$

で表される。ヘルムホルツ自由エネルギーが $A = -kT \ln Z$ であることを用いて, エントロピー $S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N}$ を N, T, V, a, k を使って表せ。得られた表式を用いて, 温度一定で体積が V_1 から V_2 に増加するときのエントロピーの変化量 ΔS を求めよ。

第2問 以下の問題1～2に答えよ。なお、解答では途中の計算過程を記述すること。

問題1 273 Kにおいて二酸化炭素に1.00 atmから100 atmまで圧力を加えると、34.3 atmにおいて気体から液体へ相転移した。この過程での化学ポテンシャル μ の圧力 p による変化をグラフに描け。 μ の定性的な変化を示せばよいが、圧力によって液体の体積は変化せず、気体は理想気体として扱えると仮定し、これらの仮定をグラフに反映させよ。純物質の場合、 μ はモルギブズエネルギーであることに注意せよ。

問題2 物質量 n の気体がファン・デル・ワールズ方程式

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

にしたがうとき、臨界点では、

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$$

および

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0$$

が成り立つ。これらの式から、臨界点の体積 V_c 、温度 T_c 、圧力 p_c を表す式を求めよ。

第3問 一次元の井戸($0 \leq x \leq a$)の中に閉じ込められた電子について、以下の問題1～4に答えよ。ただし、電子の質量を m 、エネルギーを E 、 \hbar はプランク定数 h を 2π で割ったものとせよ。なお、 $x < 0$ および $x > a$ において、電子は無限大のポテンシャルエネルギーを感じるものとせよ。なお、解答では途中の計算過程を記述すること。

問題1 $0 \leq x \leq a$ で電子の感じるポテンシャルエネルギーがゼロであるときに、境界条件を満たす規格化された波動関数をシュレーディンガー方程式を解いて導け。なお、 $E > 0$ のみが境界条件を満たせるので、 $E > 0$ として問題を解いてよい。規格化された波動関数を規定する量子数 n の取る値についても明記すること。

問題2 量子数 n に対応するエネルギー E を求めよ。

問題3 3個の電子が上記の井戸に入ったときの電子の有する基底状態の全エネルギー E_{total} を求めよ。なお、3個の電子の間には相互作用はないものとする。

問題4 $0 \leq x \leq a$ で電子の感じるポテンシャルエネルギーが $V(x) = \frac{\gamma}{a}x$ で与えられるときに、電子のエネルギーを1次の摂動論により求めよ。なお、 γ は定数である。ここでは、問題1と問題2で求めた規格化された波動関数と量子化されたエネルギーを摂動のゼロ次の波動関数ならびにエネルギーとせよ。

第4問 水素原子の電子の基底状態の波動関数が $\psi_{1s} = A \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$ の形で与えられるものとする。ここで、 A は規格化定数である。また、 r は電子の核からの距離であり、 a_0 はボーア半径である。ここで、波動関数は極座標 (r, θ, ϕ) で与えられていることに注意し、以下の問題1～2に答えよ。なお、解答では途中の計算過程を記述すること。必要なら下記の公式を用いてよい。

$$\int_0^{\infty} x^n \exp(-ax) dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \quad (n \text{ は正の整数})$$

問題1 水素原子の電子の基底状態の規格化された波動関数を求めよ。

問題2 水素原子が z 軸方向に印加された均一な電場 \mathbf{F} の中に置かれたものとする。このときのハミルトニアンの変動項を $\mathcal{H}' = -eFz = -eFr \cos\theta$ として、電場がないときの水素原子の電子の基底状態のエネルギーとの差を1次の摂動論の範囲内で求めよ。ここで e は電気素量とする。

第5問 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}=\text{O}$ の π 分子軌道エネルギーをヒュッケル近似により求めるために必要な永年方程式を α, β ならびに分子軌道エネルギー ε を用いて示せ。なお、 π 電子を供与する原子について、左から順に番号をふり永年行列式を与えることにせよ。永年方程式を解く必要はない。

クーロン積分と共鳴積分には、以下に示す値を用いよ。なお、添え字は原子を意味する。

$$\text{クーロン積分: } \alpha_{\text{N}} = \alpha + 0.6\beta, \quad \alpha_{\text{O}} = \alpha + 2\beta,$$

N と O に挟まれた C の場合には

$$\alpha_{\text{C}} = \alpha + 0.3\beta$$

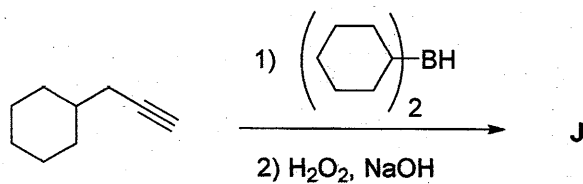
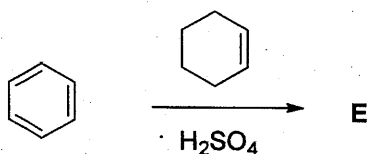
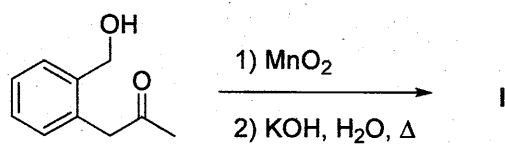
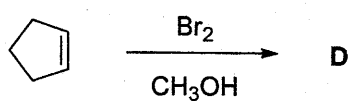
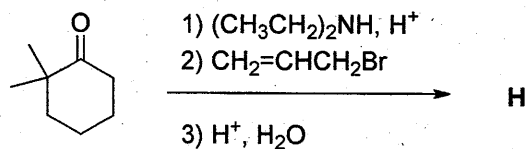
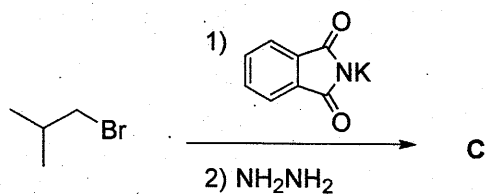
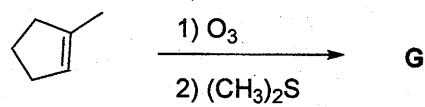
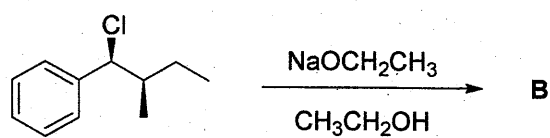
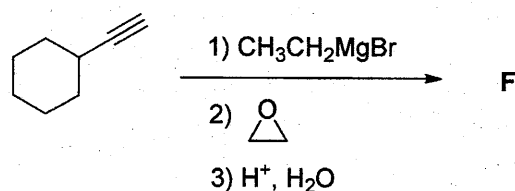
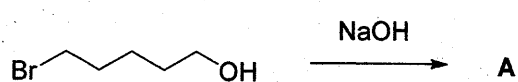
$$\text{共鳴積分: } \beta_{\text{CN}} = \beta, \quad \beta_{\text{CO}} = \sqrt{2}\beta$$

ここで $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ の C のクーロン積分を α , CC の共鳴積分を β としている。

2024年10月入学, 2025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>

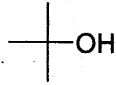
【試験科目：専門科目（有機化学）】

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。



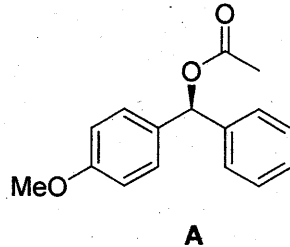
第2問 次の問題1～3に答えよ。

問題1 2-methyl-2-propanol を HCl あるいは HBr と反応させ、対応するハロゲン化アルキルに変換したところ、どちらも反応速度は同じであった。しかし、HCl と HBr の等モル混合物と反応させると塩化物よりも臭化物が多く得られた。これらの結果について、反応機構を示して説明せよ。

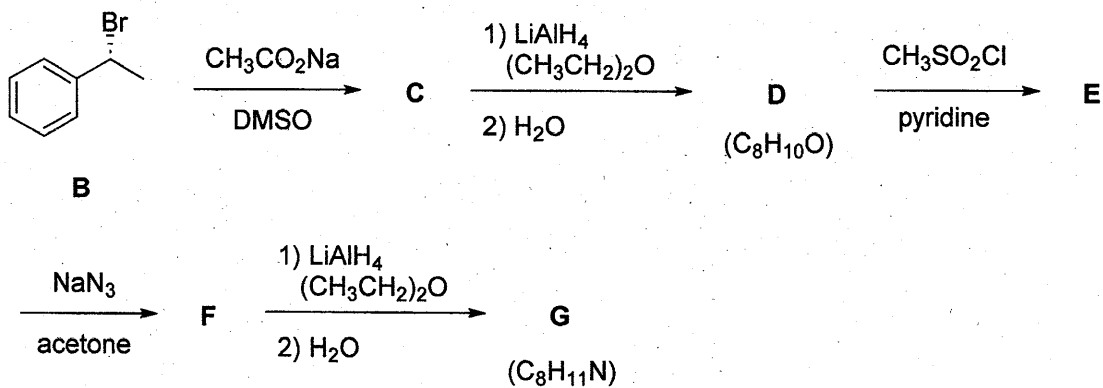


2-methyl-2-propanol

問題2 光学活性なエステルAの加水分解を塩基性条件下でおこなうと光学活性なアルコールが得られた。一方、酸性条件下で同様の反応をおこなうとラセミ体を得られた。それぞれの反応機構を示せ。

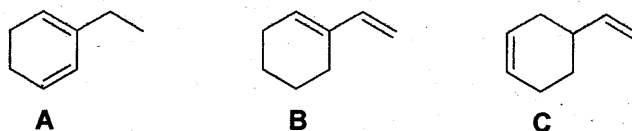


問題3 化合物Bを出発物質とする下記の一連の反応について、各段階の生成物C～Gの構造を立体化学がわかるように示せ。



第3問 次の問題1～3に答えよ。

問題1 次の化合物 **A**～**C** について、以下の問1～3に答えよ。

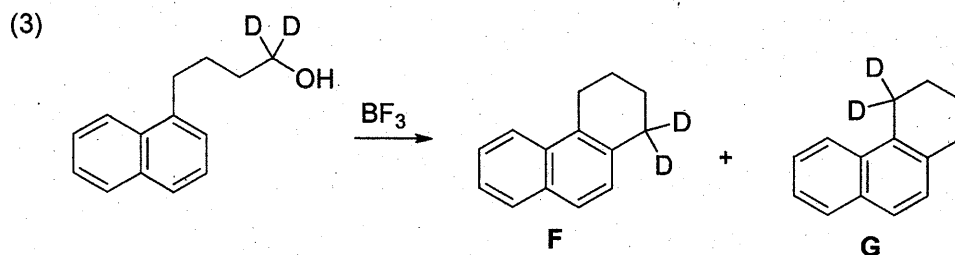
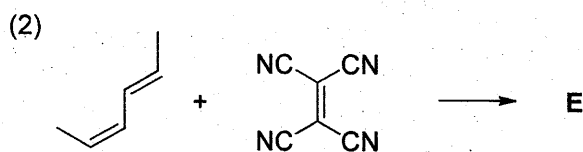
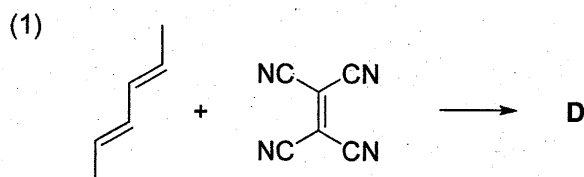


問1 化合物 **A**～**C** の中から共役ジエンを全て選び、アルファベットで答えよ。

問2 化合物 **A**～**C** の中から熱力学的に最も安定な化合物をアルファベットで答えよ。

問3 化合物 **B** に対し、四塩化炭素溶媒中で1当量の Cl_2 を反応させたところ、3種類の生成物が得られた。これらの構造式を書け。ただし、立体異性体は区別しないこととする。

問題2 次の式(1)～(3)に示す反応について、以下の問1～3に答えよ。

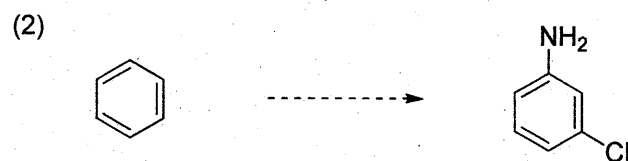
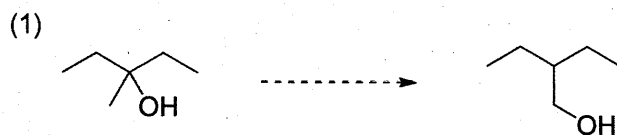


問1 式(1)および(2)の主生成物 **D** および **E** の構造式を書け。必要な場合は立体化学も示せ。

問2 式(1)と(2)で反応速度が速いのはどちらか。理由とともに答えよ。

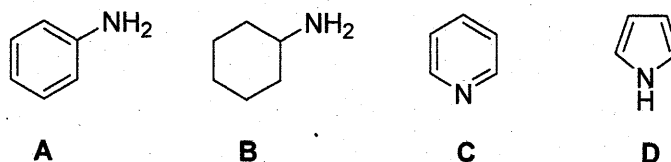
問3 式(3)で化合物 **F** と **G** が生成する反応機構を答えよ。

問題3 次の式(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)を答えよ。



第4問 次の問題1～3に答えよ。

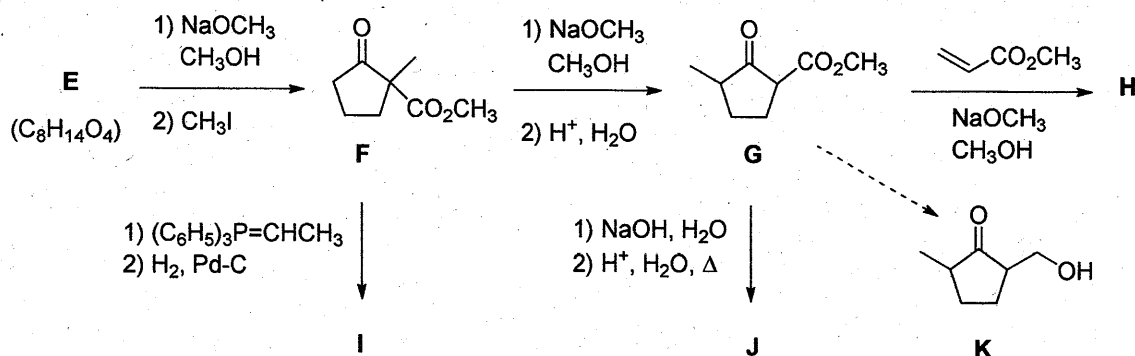
問題1 次の化合物A～Dについて、問1～2に答えよ。



問1 化合物AとBのどちらの塩基性が強いかに記せ。また、その理由を説明せよ。

問2 化合物CとDのどちらの塩基性が強いかに記せ。また、その理由を説明せよ。

問題2 以下の合成経路について、問1～3に答えよ。ただし、立体化学は無視してよい。

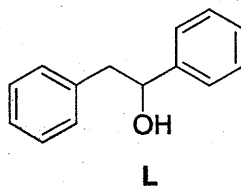


問1 化合物E, H, I, Jの構造式を書け。

問2 化合物FからGへの変換の反応機構を書け。

問3 化合物GからKを合成する方法（合成経路）を書け。

問題3 ベンジルアルコール C₆H₅CH₂OH を唯一の炭素源として、化合物Lを合成する方法（合成経路）を書け。



2024年10月入学, 2025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1～5に答えよ。

問題1 以下の文章を読み、ア にあてはまる適切な語句を答えよ。

また、A , B にあてはまる適切な数値を答えよ。

1 molのAB型イオン結晶（A: 陽イオン, B: 陰イオン）の $T=0\text{ K}$ における格子エンタルピーは次式①で表される。

$$\Delta H^\circ = \frac{N_A |z_A z_B| e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \left(1 - \frac{d^*}{d}\right) \mathcal{A} \quad \dots \textcircled{1}$$

ここで、 N_A はアボガドロ定数、 z_A 、 z_B はA、Bイオンの価数、 e は電気素量、 ϵ_0 は真空の誘電率、 d はA-Bイオンの中心間距離である。また、 d^* は近接した場合のイオン間反発を表わす定数である。 \mathcal{A} はア定数とよばれ、結晶構造に依存する。塩化カリウム結晶はNaCl型の結晶構造をとるため、単位格子の中心イオンと最近接のイオン6個、2次の近接イオンA個、3次の近接イオン8個などからのクーロンエネルギーの寄与を考慮すると、 \mathcal{A} は次式②のような級数で表される。

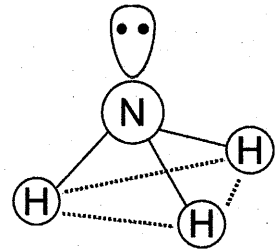
$$\mathcal{A} = \left(6 - \frac{\text{A}}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\text{B}} - \dots\right) \quad \dots \textcircled{2}$$

問題2 KおよびClの標準状態における反応エンタルピーに関するデータを表1にまとめた。これに基づき、塩化カリウム結晶の格子エンタルピーを有効数字3桁で求めよ。また、ボルン・ハーバーサイクルも図示せよ。

表1 反応過程のエンタルピー

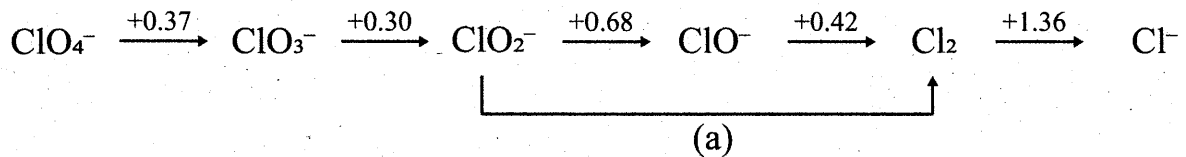
反応過程	$\Delta H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	反応過程	$\Delta H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
K(s)の昇華	+89	Cl ₂ (g)の解離	+244
K(g)のイオン化	+425	KCl(s)の生成	-438
Cl(g)への電子付加	-355		

問題3 右図の例にならい、 SO_3 と SO_3^{2-} の立体構造を図示するとともに、その構造をとる理由を説明せよ。



問題4 H_2SO_4 (硫酸) , HSO_3F (フルオロ硫酸) , $\text{HSO}_3(\text{NH}_2)$ (アミド硫酸) を酸性度の強い順に、不等号を用いて並べよ。また、酸性度がそのような順になる理由を、硫黄原子の置換基の性質に基づいて説明せよ。

問題5 次の図は塩基性溶液中 (pH 14) での塩素種の標準電極電位を示すラチマー図である。この図では、化学種がその酸化状態の高い方から順に左側から右側へと記されており、それらを結ぶ矢印の上に標準電極電位の値がボルト単位で書かれている。(a)の過程の標準電極電位を求めよ。



第2問 次の問題1～2に答えよ。

問題1 $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ プロピオン酸 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$) 水溶液が 100 cm^3 ある。この溶液を溶液Aとして次の問1～3に答えよ。ただし、プロピオン酸とアンモニウムイオンの $\text{p}K_a$ は、それぞれ 4.62, および 9.26 とし、解答は小数点第三位を四捨五入すること。

問1 溶液Aの pH を求めよ。

問2 溶液Aに $0.020 \text{ mol dm}^{-3}$ アンモニア水を 100 cm^3 加えたとき、溶液の pH を求めよ。

問3 溶液Aにある有機溶媒を加えてよく振とうし、有機相へプロピオン酸を抽出する。水相の pH が 5.0, 水と有機溶媒間のプロピオン酸の分配定数が 10 のとき、プロピオン酸の分配比 D を求めよ。ただし、有機溶媒中でのプロピオン酸の2量化は無視できるものとする。

問題2 過酸化水素水 20.0 cm^3 に硫酸 (1 mol dm^{-3}) を加えて酸性とし、 $0.020 \text{ mol dm}^{-3}$ 過マンガン酸カリウム溶液で滴定したところ、 18.0 cm^3 を要した。次の問1～2に答えよ。

問1 この全反応は、 $a\text{MnO}_4^- + b\text{H}_2\text{O}_2 + c\text{H}^+ \rightleftharpoons d\text{Mn}^{2+} + e\text{O}_2 + f\text{H}_2\text{O}$ である。 $a \sim f$ の係数を答えよ。

問2 この過酸化水素水の濃度を求めよ。ただし、解答は有効数字2桁で示せ。

- 第3問 原子番号26の鉄，原子番号44のルテニウム，原子番号76のオスミウムは，いずれも8族に属する元素である。これらの元素およびその化合物について，次の問題1～5に答えよ。
- 問題1 Fe, Ru, Os の（十二配位した金属原子の）金属結合半径は，それぞれ 126, 134, 135 pm である。RuとOsの金属結合半径にほとんど差がない理由を説明せよ。
- 問題2 18電子則をもとに，次の(1)～(3)の化学種の構造を推定し図示せよ。
(1) $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ (2) $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ (3) $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$
- 問題3 2,2'-ビピリジンを **bpy**，ジメチルスルホキシドを **dmsO** と略記する。これらが配位したルテニウム(II)錯体， $\Delta\text{-cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dmsO-}\kappa\text{O})\text{Cl}]^+$ の分子構造をその立体化学がわかるように図示せよ。
- 問題4 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ はともに八面体型構造であるのに，それぞれ常磁性と反磁性である。この理由を説明せよ。
- 問題5 $[\text{Ru}_2(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_4\text{Cl}_2]^-$ はランタン型とよばれる二核構造を有する。この化合物中の Ru···Ru 間結合が 2.5 重結合性をもつことを，分子軌道と電子配置をもとに説明せよ。