

# 平成 27 年 度

## 大 学 院 入 学 試 験 問 題

### 化 学

(応用化学専攻受験者用)

午後 1 : 00 ~ 3 : 00

#### 注 意 事 項

1. 試験開始の合図があるまで、この問題冊子を開かないこと。
2. 本冊子に落丁、乱丁、印刷不鮮明の箇所などがあつた場合には申し出ること。
3. 7 問のうち、修士課程出願者は 5 問、博士課程出願者は 4 問を選んで解答すること。
4. 解答用紙は、修士課程出願者へは 5 枚、博士課程出願者へは 4 枚が渡される。1 問ごとに必ず 1 枚の解答用紙を使用すること。解答用紙に書ききれないときは、裏面にわたつてもよい。
5. 解答用紙上方の指定された箇所に、受験番号およびその用紙で解答する問題番号を忘れずに記入すること。また、上方にある「くさび型マーク」のうち、記入した問題番号および修士課程と博士課程の区別に相当する箇所を、試験終了後に監督者の指示に従い、はさみで正しく切り取ること。したがって、解答用紙 1 枚につき 2 ケ所切り取ることになる。
6. 草稿用白紙は本冊子から切り離さないこと。
7. 解答に関係のない記号、符号などを記入した答案は無効とする。
8. 解答用紙および問題冊子は持ち帰らないこと。

受験番号	No.
------	-----

上欄に受験番号を記入すること。



草 稿 用 白 紙

## 第 1 問 基礎物理化学

量子化学に関する以下の問いに答えよ。

I. 以下の文章において、(a)から(m)に入る適切な用語を答えよ。

水素類似原子の電子構造は、シュレディンガー方程式の解析解から決定される。まず波動関数を動径波動関数と角波動関数に分離する。角波動方程式から角波動関数及び(a)量子数  $l$  と (b)量子数  $m$  が導かれ、 $l$  と  $m$  は電子の軌道(c)に関係する。さらに、動径波動方程式から動径波動関数及び(d)量子数  $n$  が導かれる。ここで  $n$  が等しいとき、各軌道の(e)準位は等しく、各軌道の(f)は  $n^2$  である。

多電子原子の電子構造の場合、電子は(g)の原理に基づき、2個より多くの電子が一つの軌道を占めることができない。また2個の電子が一つの軌道を占めるときに、それらのスピンは反平行で対になっていなければならない。さらに(h)原理に基づき、カルシウムの場合、以下の順で軌道が占有される：1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s。くわえて(i)の規則に従い、基底状態にある原子は(j)量子数  $S$  が最大になる配置をとる。

分子の電子構造の場合、分子軌道は原子軌道の(k)結合で近似される。(l)原理に基づいて、その係数は(m)方程式を解くことにより決定される。

II. 水素原子の 3s 軌道の動径波動関数  $\psi_{3s}(r)$  は、ボーア半径  $a_0$ 、原子核から電子までの距離  $r$  を用いて下式で表される。

$$\psi_{3s}(r) = \frac{2}{81\sqrt{3}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left( 27 - \frac{18r}{a_0} + 2 \left( \frac{r}{a_0} \right)^2 \right) \exp \left( -\frac{r}{3a_0} \right)$$

以下の問いに答えよ。解答中の数値は、有効数字 2 桁で計算せよ。必要ならば以下の値を用いて良い。

$$e = 2.72, \quad \pi = 3.14, \quad \sqrt{2} = 1.41, \quad \sqrt{3} = 1.73, \quad \sqrt{5} = 2.24, \quad \sqrt{7} = 2.65$$

1.  $\psi_{3s}(r)$  が持つ二つの節 (node) の位置は、距離  $r_{\text{node}}$  で示される。 $r_{\text{node}}/a_0$  を求めよ。

2.  $\psi_{3s}(r)$  が極値を持つ二つの位置は、距離  $r_{\text{ext}}$  で示される。 $r_{\text{ext}}/a_0$  を求めよ。
3.  $r_{\text{node}}/a_0$  と  $r_{\text{ext}}/a_0$  を明示した  $\psi_{3s}(r)$  を、 $r/a_0$  を横軸として図示せよ。
4. 3s 軌道の動径分布関数を、 $r$  の関数  $P(r)$  として定義する。 $P(3a_0)$  を  $a_0$  を用いて表せ。

III. 分子軌道法について以下の問いに答えよ。

1.  $\text{H}_2$  の平衡結合長は  $\text{H}_2^+$  の平衡結合長と異なった値を示す。どちらが大きな値を示すか答えよ。さらにその理由を、分子軌道の性質に基づき簡潔に説明せよ。
2. 波動関数の符号が正の領域を黒塗り、負の領域を白抜きとすると、エチレンの  $\pi$  軌道および  $\pi^*$  軌道は図 1.1 のように表される。同様の表記法を用いて、1,3-ブタジエンのすべての  $\pi$  軌道および  $\pi^*$  軌道を、エネルギー準位の高い軌道から順に図示せよ。

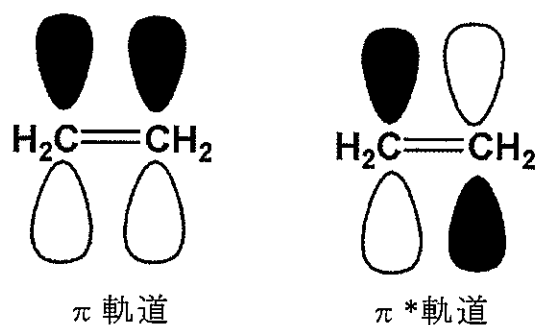


図 1.1

## 第 2 問 基礎無機化学

アルミニウム（原子量 26.98）に関する以下の問いに答えよ。数値を解答する場合、答えに至る過程も示せ。アボガドロ定数  $N_A$  は  $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  とする。必要ならば以下の値を用いて良い。

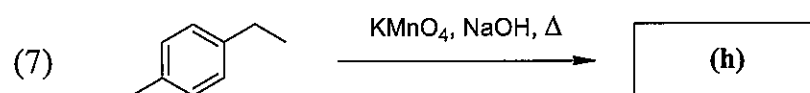
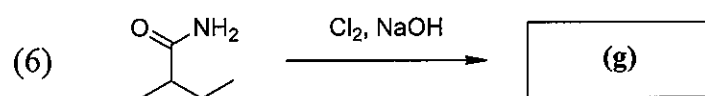
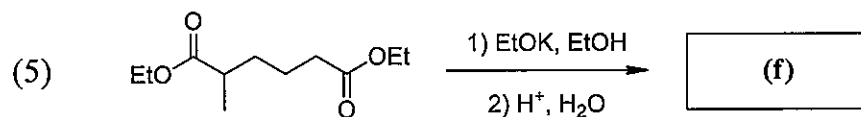
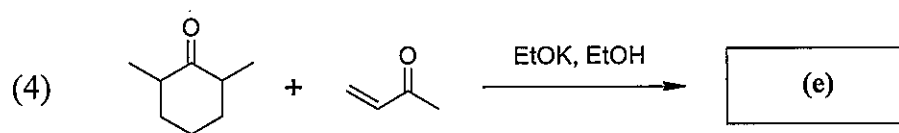
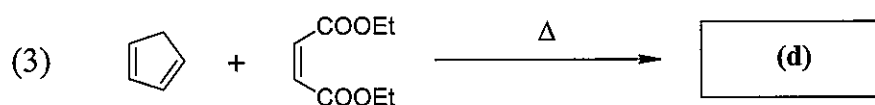
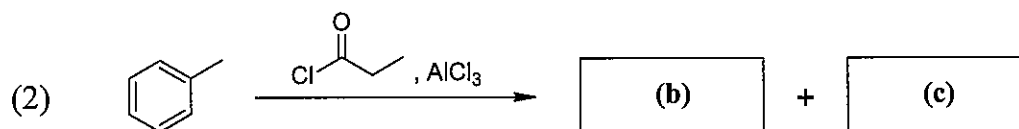
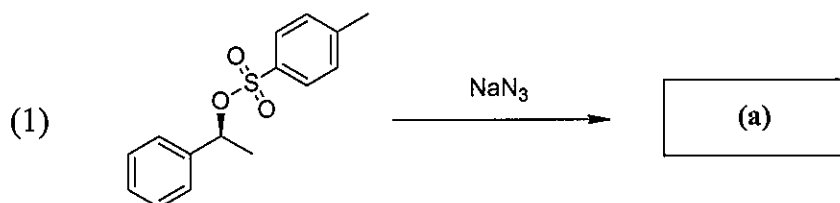
$$\pi = 3.14, \sqrt{2} = 1.41, \sqrt{3} = 1.73, \sqrt{5} = 2.24, \sqrt{7} = 2.65$$

- I.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  は同数の最外殻電子をもつ。イオン半径が小さい順に並べ、その理由を記せ。
- II. 塩酸とアルミニウムの反応の化学反応式を示せ。また、水酸化ナトリウム水溶液とアルミニウムの反応についても答えよ。
- III. アルミニウムは希硝酸には溶けるが、濃硝酸には溶けにくい。理由を説明せよ。
- IV. アルミニウム結晶は面心立方格子構造をもつ。金属の塑性変形は、通常、最密面（すべり面）に沿って転位（結晶欠陥の一種）が移動することにより生じる。アルミニウム結晶の単位格子を図示し、すべり面を図中に示せ。
- V. 面心立方格子構造における原子の空間充填率を有効数字 2 桁で計算せよ。ただし、原子は最密構造を形成する剛体球と仮定せよ。
- VI. 結晶構造解析では Bragg の法則が用いられる。Bragg の法則を、図を描いて説明せよ。また、X 線回折の原理を簡潔に説明せよ。
- VII. X 線回折により、アルミニウム結晶の単位格子の一辺の長さを求めたところ、 $25^\circ\text{C}$  で  $0.405 \text{ nm}$  であった。 $25^\circ\text{C}$  におけるアルミニウム結晶の密度 ( $\text{g/cm}^3$ ) を有効数字 2 桁で求めよ。

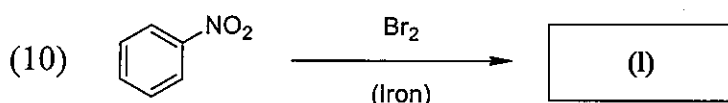
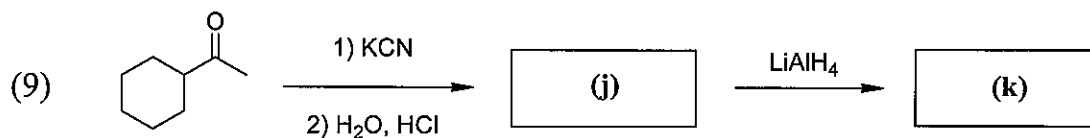
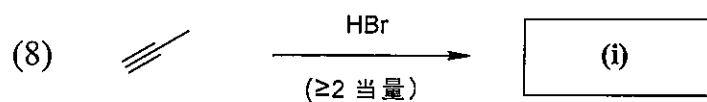
草 稿 用 白 紙

### 第 3 問 基礎有機化学

I. 以下の反応における主生成物(a)–(l)の構造式を描け。(a)と(d)については立体構造に注意して描け。なお、(b)の収率は(c)よりも高い。

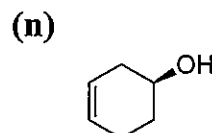
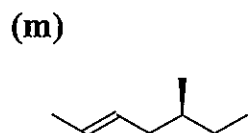






II. 問題 I の反応(2), (3), (4)は, いずれも人名反応である。それぞれの反応名を記せ。

III. 次の化合物(m), (n)の化学名称を IUPAC の規則に従って与えよ。



IV. 分子式  $C_4H_{10}O$  で示される化合物について, 以下の問いに答えよ。

1. 全ての構造異性体を構造式で示せ。
2. 立体異性体を全て示せ。立体構造に注意して描け。
3.  $K_2Cr_2O_7$  水溶液中で, アルデヒド, ケトンに酸化されない化合物を構造式で全て示せ。

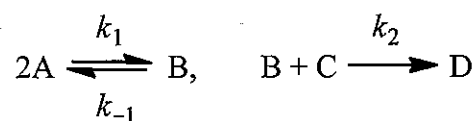
## 第 4 問 物理化学

I. 気体  $\text{N}_2$  と  $\text{H}_2$  に関する以下の問いに答えよ。気体定数  $R$  は  $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  とする。必要ならば以下の値を用いて良い。

$$\ln 2 = 0.693, \ln 3 = 1.10, \ln 5 = 1.61, \ln 10 = 2.30$$

1. 一つの断熱容器が内壁により二つの部屋に仕切られている。一方の部屋には  $1.0 \text{ atm}$ ,  $298 \text{ K}$ ,  $2 \text{ mol}$  の  $\text{N}_2$  が入っており、もう一方の部屋には  $4.0 \text{ atm}$ ,  $298 \text{ K}$ ,  $1 \text{ mol}$  の  $\text{H}_2$  が入っている。ここで、二つの気体を混合するために、内壁のみを取り外した。なお、ここでは両気体とも理想気体とし反応は進まないものと仮定する。混合によるギブズエネルギー変化,  $\Delta_{\text{mix}}G$ , エンタルピー変化,  $\Delta_{\text{mix}}H$  を計算せよ。
2. 反応  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$  の標準反応エンタルピー  $\Delta_f H^\circ$  は  $-46.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。温度  $T$  (K) での反応の平衡定数を  $K_p(T)$  とする。 $K_p(298) = 6.0 \times 10^5$  を用いて  $\ln K_p(500)$  を求めよ。 $K_p(298)$  と  $K_p(500)$  を比較することで、標準反応エントロピー  $\Delta_f S^\circ$  の符号を答え、その理由を述べよ。

II. 以下の反応によって化合物 A は化合物 D となる。



ここで  $k_1, k_{-1}, k_2$  は各素反応の速度定数である。以下の問いに答えよ。なお,  $[i]$  を化合物  $i$  の濃度,  $t$  を反応時間,  $T$  を温度,  $R$  を気体定数とする。

1. D の生成反応速度  $\frac{d[\text{D}]}{dt}$  を速度定数と化合物の濃度を用いて表せ。
2. [B] の時間変化が一定になったと近似できるとき (定常状態近似),  $\frac{d[\text{D}]}{dt}$  を示せ。
3. [B] の時間変化が一定になったと近似でき,  $k_{-1} \ll k_2[\text{C}]$  のとき,  $\frac{d[\text{D}]}{dt}$  を示せ。実験的に観測された化合物 A の濃度 [A] の時間変化

は、式 $[A] = a \exp(-bt)$ に従うことがわかった。時間  $t$  における  $[D]$  を、速度定数と定数  $a$  と  $b$  を用いて表せ。なお、 $[D]$  の初濃度を 0 とする。

- ある反応のみかけの速度定数を  $k_{\text{obs}}$  とする。 $\ln k_{\text{obs}}$  を  $\frac{1}{T}$  の関数としてプロットすると、直線関係を示した。 $\frac{d(\ln k_{\text{obs}})}{dT}$  を用いて、対応する活性化エネルギー  $E_{a(\text{obs})}$  を表せ。
- 速度定数  $k_1$ ,  $k_{-1}$ ,  $k_2$  に対応する活性化エネルギーをそれぞれ  $E_{a(1)}$ ,  $E_{a(-1)}$ ,  $E_{a(2)}$  とする。 $\frac{d[D]}{dt} \approx \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A]^2 [C] (= k_{\text{obs}} [A]^2 [C])$  と近似された。 $\ln k_{\text{obs}}$  から求められる  $E_{a(\text{obs})}$  を、 $E_{a(1)}$ ,  $E_{a(-1)}$ ,  $E_{a(2)}$  を用いて表せ。

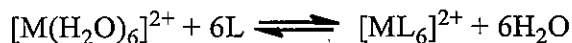
## 第 5 問 無機化学

### I. 二原子分子に関する以下の問いに答えよ。

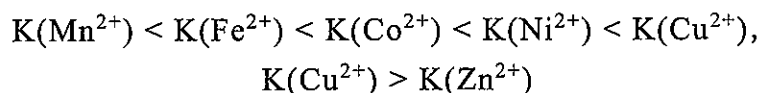
1. 異核二原子分子 LiH と HF における電気双極子モーメントの向きを答えよ。
2. 等核二原子分子では、結合性分子軌道  $2\sigma_g$  と反結合性分子軌道  $2\sigma_u$  が二つの  $2s$  原子軌道から主に構成される。結合性分子軌道  $3\sigma_g$  と反結合性分子軌道  $3\sigma_u$  が二つの  $2p_z$  原子軌道から主に構成される。さらに、結合性分子軌道  $1\pi_u$  と反結合性分子軌道  $1\pi_g$  が二つの  $2p_i$  ( $i = x$  または  $y$ ) 原子軌道から構成される。N<sub>2</sub> 分子と O<sub>2</sub> 分子について、分子軌道エネルギー準位図をエネルギー準位の関係に注意して描き、電子配置を答えよ。
3. N<sub>2</sub> 分子の核間距離 (0.110 nm) は、O<sub>2</sub> 分子のそれ (0.121 nm) よりも短い。N<sub>2</sub> 分子と O<sub>2</sub> 分子の電子配置を考慮して、核間距離が異なる理由を簡潔に説明せよ。

### II. 遷移金属錯体に関する以下の問いに答えよ。

1. 八面体型 6 配位錯体  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  について考える。鉄イオンへの CN<sup>-</sup> の配位は、大きな配位子場分裂エネルギー  $10 Dq$  を与える。基底状態における  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  について、d 電子の電子配置、スピン多重度をそれぞれ答えよ。また、CN<sup>-</sup> 配位子によって起こる配位子場分裂エネルギーが大きい理由を説明せよ。
2. 八面体型 6 配位錯体  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  と  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  について考える。配位子場分裂エネルギー  $10 Dq$  を用いて、これらの錯体の配位子場安定化エネルギーをそれぞれ計算せよ。
3. 金属錯体  $[\text{ML}_6]^{2+}$  は、 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  と配位子 L との間の配位子交換反応によって、以下のように形成される。

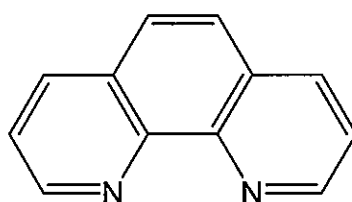


H<sub>2</sub>O よりも、配位子 L によって起こる配位子場分裂エネルギーが大きいとき、 $[\text{ML}_6]^{2+}$  の生成定数  $K(\text{M}^{2+})$  は、様々な遷移金属イオンに対して、次の関係を示す。



生成定数がそのような大小関係を示す理由を説明せよ。なお、Mn, Fe, Co 錯体は、高スピン状態を示す八面体型 6 配位金属錯体である。

4. 6 配位鉄 (II) 錯体について考える。二つの 1,10-フェナントロリン配位子 (図 5.1) と二つの塩化物イオン配位子が一つの  $\text{Fe}^{2+}$  へ配位している場合、二つの幾何異性体 (シス-トランス異性体) が存在する。また、片方の幾何異性体については、一対の鏡像異性体が存在する。これら三つの異性体の構造式をそれぞれ描け。



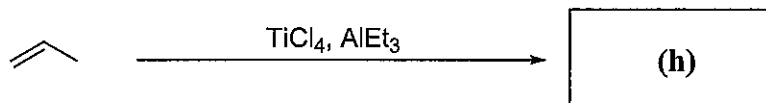
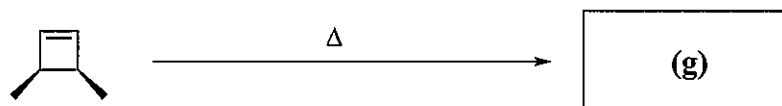
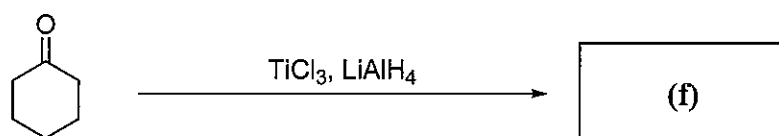
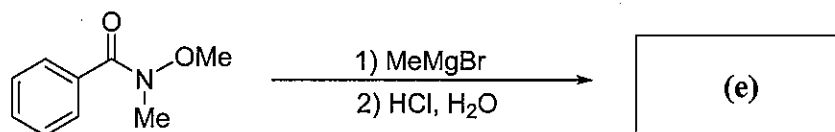
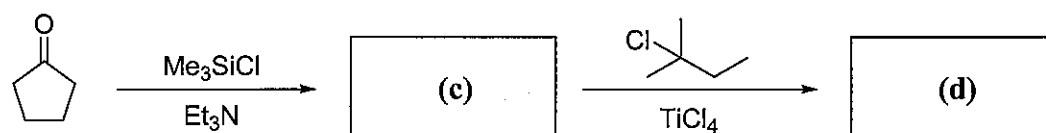
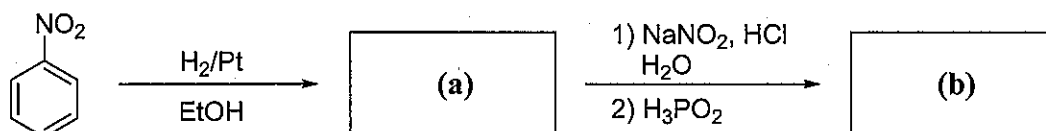
1,10-フェナントロリン

図 5.1

5. ミオグロビンのヘムは、遷移金属錯体である。この金属錯体の金属の元素記号を答えよ。また、生体内におけるこの金属タンパク質の役割を簡潔に答えよ。

## 第 6 問 有機化学

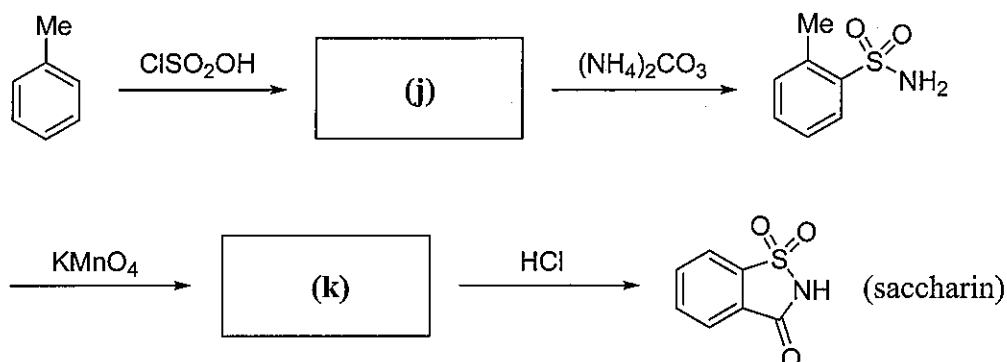
I. 以下の反応における主生成物(a)–(h)の構造式を描け。化合物(g)と(h)については立体化学に注意して描け。また、化合物(h)を生成する触媒の名称(i)を答えよ。



触媒の名称

(i)

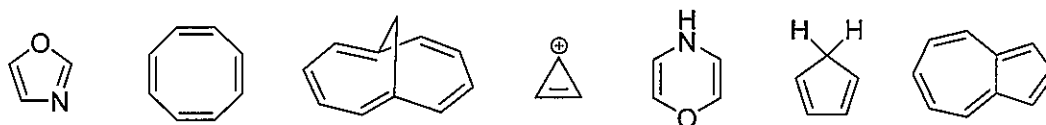
II. サッカリン(saccharin)の合成に関する以下の問いに答えよ。



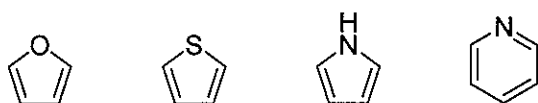
1. 主生成物(j)および(k)の構造式を描け。ただし、化合物(k)は、実際の合成において単離されないことに留意せよ。
2. この合成の第一段階において、クロロ硫酸から生成する求電子剤の構造式を描け。
3. サッカリンの主な用途を答えよ。

III. 芳香族分子に関する以下の問いに答えよ。

1. Hückel 則に従い、次の化合物から芳香族性を示すものを全て選べ。



2. 次の芳香族ヘテロ環化合物から、酸や高圧条件を用いなくても無水マレイン酸と[4+2]付加環化反応を起こしうるものを全て選べ。また、選んだ理由を述べよ。



## 第 7 問 分析化学

光の吸収、および光の吸収を利用した分析法に関する以下の問いに答えよ。単位 M はモル濃度 ( $\text{mol L}^{-1}$ ) である。アボガドロ定数  $N_A$  は  $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  とする。必要ならば以下の値を用いて良い。

$$\log_{10} 2 = 0.30$$

- I. 波長 500 nm の光の周波数を求めよ。光速は  $3.0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$  である。
- II. 電子スピン角運動量と軌道角運動量を考慮して、水素原子の  $(1s)^1$  状態と  $(2p)^1$  状態のエネルギー準位図を図示せよ。答えに至る過程も示せ。
- III. 中和滴定の指示薬として用いられるフェノールフタレインは、酸性条件 ( $\text{pH} = 3.0$ ) ではほぼ無色であり、アルカリ性条件 ( $\text{pH} = 11$ ) では赤色を呈する。また、この色の変化は酸性およびアルカリ性条件での分子構造変化 (図 7.1) で説明できる。アルカリ性条件で呈色する理由を、分子軌道の観点から簡潔に説明せよ。

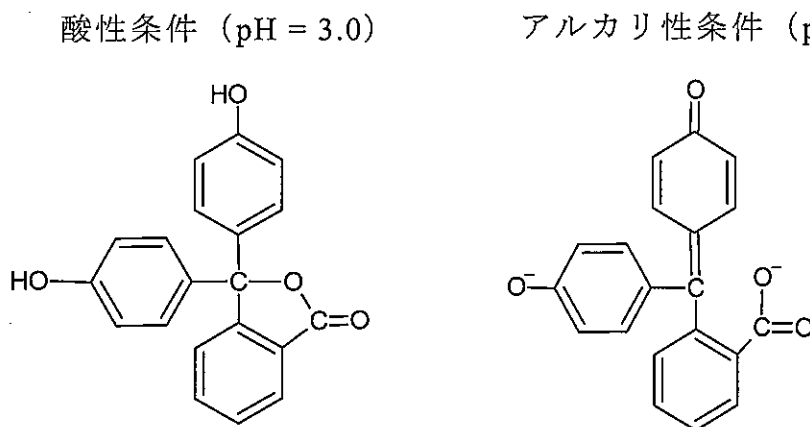


図 7.1

- IV. 光路長 1.0 cm の吸収セルに入っている溶質により入射光 (波長 500 nm) の 20% が吸収された。この溶質の濃度を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、波長 500 nm におけるこの溶質のモル吸光係数は  $1.0 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  とする。



- V. モル吸光係数が  $1.0 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  である溶質の吸光断面積を有効数字 2 桁で求めよ。
- VI. 分散型分光器の光学素子としてプリズムが用いられる。波長に依存するどのような物性を分散分光に利用しているのか簡潔に説明せよ。
- VII. 赤外領域の分析ではフーリエ変換分光法が用いられる。分散型分光法と比較して、フーリエ変換分光法の利点を二つ挙げよ。理由もそれぞれ簡潔に説明せよ。
- VIII. 河川水中の重金属イオンの分析では、吸光測定の前に溶媒抽出を行う場合がある。溶媒抽出の役割を簡潔に説明せよ。
- IX. エナンチオマーを区別する吸光光度法の原理を簡潔に説明せよ。

草 稿 用 白 紙





# 平成 27 年 度

## 大 学 院 入 学 試 験 問 題

### 化 学

(バイオエンジニアリング専攻受験者用)

午後 1 : 00 ~ 3 : 00

#### 注 意 事 項

1. 試験開始の合図があるまで、この問題冊子を開かないこと。
2. 本冊子に落丁、乱丁、印刷不鮮明の箇所などがあった場合には申し出ること。
3. 7 問のうち、4 問を選んで解答すること。
4. 解答用紙 4 枚が渡される。1 問ごとに必ず 1 枚の解答用紙を使用すること。解答用紙に書ききれないときは、裏面にわたってもよい。
5. 解答用紙上方の指定された箇所に、受験番号およびその用紙で解答する問題番号を忘れずに記入すること。また、上方にある「くさび型マーク」のうち、記入した問題番号および修士課程と博士課程の区別に相当する箇所を、試験終了後に監督者の指示に従い、はさみで正しく切り取ること。したがって、解答用紙 1 枚につき 2 ヶ所切り取ることになる。
6. 草稿用白紙は本冊子から切り離さないこと。
7. 解答に関係のない記号、符号などを記入した答案は無効とする。
8. 解答用紙および問題冊子は持ち帰らないこと。

受験番号	No.
------	-----

上欄に受験番号を記入すること。



草 稿 用 白 紙

## 第 1 問 基礎物理化学

量子化学に関する以下の問いに答えよ。

I. 以下の文章において、(a)から(m)に入る適切な用語を答えよ。

水素類似原子の電子構造は、シュレディンガー方程式の解析解から決定される。まず波動関数を動径波動関数と角波動関数に分離する。角波動方程式から角波動関数及び(a)量子数  $l$  と (b)量子数  $m$  が導かれ、 $l$  と  $m$  は電子の軌道(c)に関係する。さらに、動径波動方程式から動径波動関数及び(d)量子数  $n$  が導かれる。ここで  $n$  が等しいとき、各軌道の(e)準位は等しく、各軌道の(f)は  $n^2$  である。

多電子原子の電子構造の場合、電子は(g)の原理に基づき、2 個より多くの電子が一つの軌道を占めることができない。また 2 個の電子が一つの軌道を占めるときに、それらのスピンは反平行で対になっていなければならない。さらに(h)原理に基づき、カルシウムの場合、以下の順で軌道が占有される：1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s。くわえて(i)の規則に従い、基底状態にある原子は(j)量子数  $S$  が最大になる配置をとる。

分子の電子構造の場合、分子軌道は原子軌道の(k)結合で近似される。(l)原理に基づいて、その係数は(m)方程式を解くことにより決定される。

II. 水素原子の 3s 軌道の動径波動関数  $\psi_{3s}(r)$  は、ボーア半径  $a_0$ 、原子核から電子までの距離  $r$  を用いて下式で表される。

$$\psi_{3s}(r) = \frac{2}{81\sqrt{3}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left( 27 - \frac{18r}{a_0} + 2 \left( \frac{r}{a_0} \right)^2 \right) \exp \left( -\frac{r}{3a_0} \right)$$

以下の問いに答えよ。解答中の数値は、有効数字 2 桁で計算せよ。必要ならば以下の値を用いて良い。

$$e = 2.72, \quad \pi = 3.14, \quad \sqrt{2} = 1.41, \quad \sqrt{3} = 1.73, \quad \sqrt{5} = 2.24, \quad \sqrt{7} = 2.65$$

1.  $\psi_{3s}(r)$  が持つ二つの節 (node) の位置は、距離  $r_{\text{node}}$  で示される。 $r_{\text{node}}/a_0$  を求めよ。



2.  $\psi_{3s}(r)$  が極値を持つ二つの位置は、距離  $r_{\text{ext}}$  で示される。 $r_{\text{ext}}/a_0$  を求めよ。
3.  $r_{\text{node}}/a_0$  と  $r_{\text{ext}}/a_0$  を明示した  $\psi_{3s}(r)$  を、 $r/a_0$  を横軸として図示せよ。
4. 3s 軌道の動径分布関数を、 $r$  の関数  $P(r)$  として定義する。 $P(3a_0)$  を  $a_0$  を用いて表せ。

III. 分子軌道法について以下の問いに答えよ。

1.  $\text{H}_2$  の平衡結合長は  $\text{H}_2^+$  の平衡結合長と異なった値を示す。どちらが大きな値を示すか答えよ。さらにその理由を、分子軌道の性質に基づき簡潔に説明せよ。
2. 波動関数の符号が正の領域を黒塗り、負の領域を白抜きとすると、エチレンの  $\pi$  軌道および  $\pi^*$  軌道は図 1.1 のように表される。同様の表記法を用いて、1,3-ブタジエンのすべての  $\pi$  軌道および  $\pi^*$  軌道を、エネルギー準位の高い軌道から順に図示せよ。

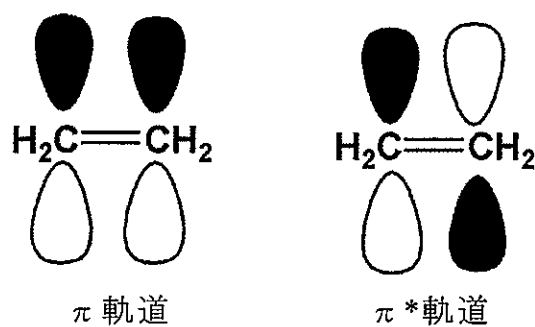


図 1.1

## 第 2 問 基礎無機化学

アルミニウム (原子量 26.98) に関する以下の問いに答えよ。数値を解答する場合、答えに至る過程も示せ。アボガドロ定数  $N_A$  は  $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  とする。必要ならば以下の値を用いて良い。

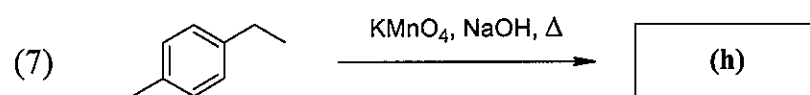
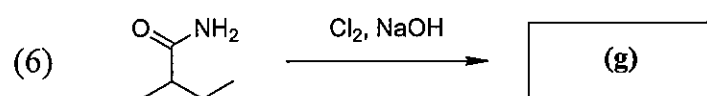
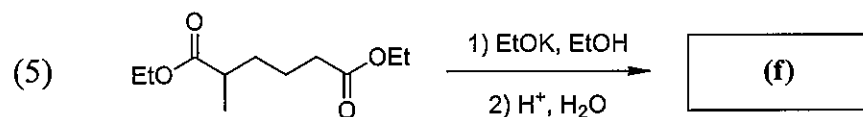
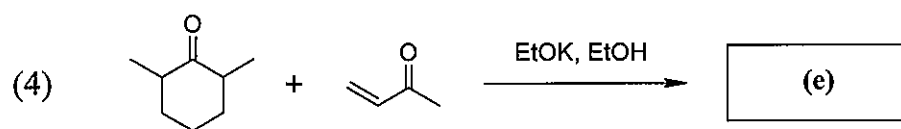
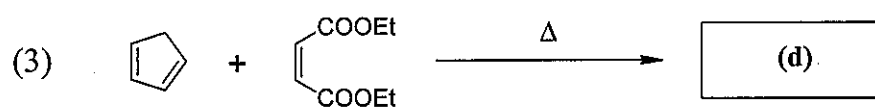
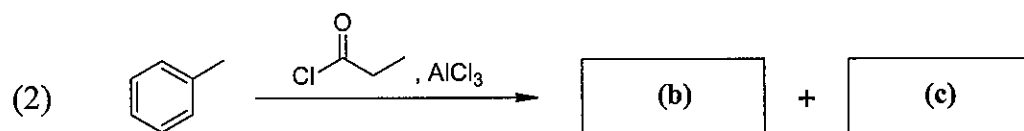
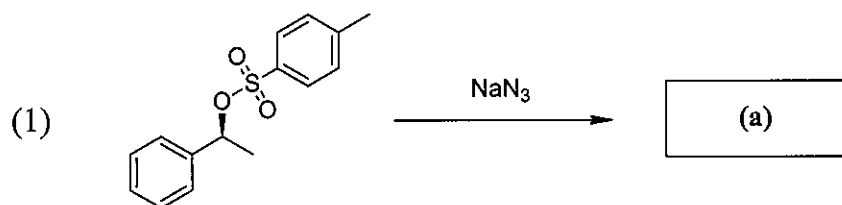
$$\pi = 3.14, \sqrt{2} = 1.41, \sqrt{3} = 1.73, \sqrt{5} = 2.24, \sqrt{7} = 2.65$$

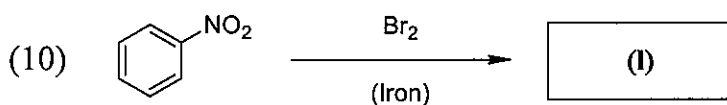
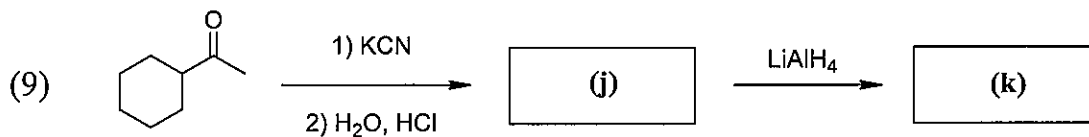
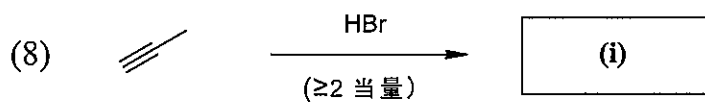
- I.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  は同数の最外殻電子をもつ。イオン半径が小さい順に並べ、その理由を記せ。
- II. 塩酸とアルミニウムの反応の化学反応式を示せ。また、水酸化ナトリウム水溶液とアルミニウムの反応についても答えよ。
- III. アルミニウムは希硝酸には溶けるが、濃硝酸には溶けにくい。理由を説明せよ。
- IV. アルミニウム結晶は面心立方格子構造をもつ。金属の塑性変形は、通常、最密面 (すべり面) に沿って転位 (結晶欠陥の一種) が移動することにより生じる。アルミニウム結晶の単位格子を図示し、すべり面を図中に示せ。
- V. 面心立方格子構造における原子の空間充填率を有効数字 2 桁で計算せよ。ただし、原子は最密構造を形成する剛体球と仮定せよ。
- VI. 結晶構造解析では Bragg の法則が用いられる。Bragg の法則を、図を描いて説明せよ。また、X 線回折の原理を簡潔に説明せよ。
- VII. X 線回折により、アルミニウム結晶の単位格子の一辺の長さを求めたところ、 $25^\circ\text{C}$  で  $0.405 \text{ nm}$  であった。 $25^\circ\text{C}$  におけるアルミニウム結晶の密度 ( $\text{g/cm}^3$ ) を有効数字 2 桁で求めよ。

草 稿 用 白 紙

### 第 3 問 基礎有機化学

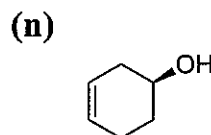
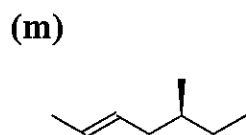
I. 以下の反応における主生成物(a)–(l)の構造式を描け。(a)と(d)については立体構造に注意して描け。なお、(b)の収率は(c)よりも高い。





II. 問題 I の反応(2), (3), (4)は, いずれも人名反応である。それぞれの反応名を記せ。

III. 次の化合物(m), (n)の化学名称を IUPAC の規則に従って与えよ。



IV. 分子式  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  で示される化合物について, 以下の問いに答えよ。

1. 全ての構造異性体を構造式で示せ。
2. 立体異性体を全て示せ。立体構造に注意して描け。
3.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  水溶液中で, アルデヒド, ケトンに酸化されない化合物を構造式で全て示せ。

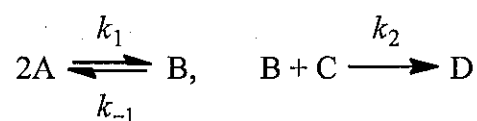
## 第 4 問 物理化学

I. 気体  $N_2$  と  $H_2$  に関する以下の問いに答えよ。気体定数  $R$  は  $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  とする。必要ならば以下の値を用いて良い。

$$\ln 2 = 0.693, \quad \ln 3 = 1.10, \quad \ln 5 = 1.61, \quad \ln 10 = 2.30$$

1. 一つの断熱容器が内壁により二つの部屋に仕切られている。一方の部屋には  $1.0 \text{ atm}$ ,  $298 \text{ K}$ ,  $2 \text{ mol}$  の  $N_2$  が入っており、もう一方の部屋には  $4.0 \text{ atm}$ ,  $298 \text{ K}$ ,  $1 \text{ mol}$  の  $H_2$  が入っている。ここで、二つの気体を混合するために、内壁のみを取り外した。なお、ここでは両気体とも理想気体とし反応は進まないものと仮定する。混合によるギブズエネルギー変化,  $\Delta_{\text{mix}}G$ , エンタルピー変化,  $\Delta_{\text{mix}}H$  を計算せよ。
2. 反応  $N_2(\text{g}) + 3H_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2NH_3(\text{g})$  の標準反応エンタルピー  $\Delta_f H^\circ$  は  $-46.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。温度  $T$  (K) での反応の平衡定数を  $K_p(T)$  とする。 $K_p(298) = 6.0 \times 10^5$  を用いて  $\ln K_p(500)$  を求めよ。 $K_p(298)$  と  $K_p(500)$  を比較することで、標準反応エントロピー  $\Delta_f S^\circ$  の符号を答え、その理由を述べよ。

II. 以下の反応によって化合物 A は化合物 D となる。



ここで  $k_1, k_{-1}, k_2$  は各素反応の速度定数である。以下の問いに答えよ。なお,  $[i]$  を化合物  $i$  の濃度,  $t$  を反応時間,  $T$  を温度,  $R$  を気体定数とする。

1. D の生成反応速度  $\frac{d[D]}{dt}$  を速度定数と化合物の濃度を用いて表せ。
2. [B] の時間変化が一定になったと近似できるとき (定常状態近似),  $\frac{d[D]}{dt}$  を示せ。
3. [B] の時間変化が一定になったと近似でき,  $k_{-1} \ll k_2[C]$  のとき,  $\frac{d[D]}{dt}$  を示せ。実験的に観測された化合物 A の濃度 [A] の時間変化

は、式 $[A] = a \exp(-bt)$ に従うことがわかった。時間  $t$  における  $[D]$  を、速度定数と定数  $a$  と  $b$  を用いて表せ。なお、 $[D]$  の初濃度を 0 とする。

- ある反応のみかけの速度定数を  $k_{\text{obs}}$  とする。 $\ln k_{\text{obs}}$  を  $\frac{1}{T}$  の関数としてプロットすると、直線関係を示した。 $\frac{d(\ln k_{\text{obs}})}{dT}$  を用いて、対応する活性化エネルギー  $E_{a(\text{obs})}$  を表せ。
- 速度定数  $k_1$ ,  $k_{-1}$ ,  $k_2$  に対応する活性化エネルギーをそれぞれ  $E_{a(1)}$ ,  $E_{a(-1)}$ ,  $E_{a(2)}$  とする。 $\frac{d[D]}{dt} \approx \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A]^2 [C] (= k_{\text{obs}} [A]^2 [C])$  と近似された。 $\ln k_{\text{obs}}$  から求められる  $E_{a(\text{obs})}$  を、 $E_{a(1)}$ ,  $E_{a(-1)}$ ,  $E_{a(2)}$  を用いて表せ。

## 第 5 問 無機化学

### I. 二原子分子に関する以下の問いに答えよ。

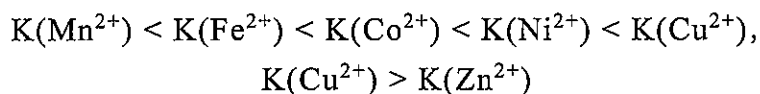
1. 異核二原子分子 LiH と HF における電気双極子モーメントの向きを答えよ。
2. 等核二原子分子では、結合性分子軌道  $2\sigma_g$  と反結合性分子軌道  $2\sigma_u$  が二つの  $2s$  原子軌道から主に構成される。結合性分子軌道  $3\sigma_g$  と反結合性分子軌道  $3\sigma_u$  が二つの  $2p_z$  原子軌道から主に構成される。さらに、結合性分子軌道  $1\pi_u$  と反結合性分子軌道  $1\pi_g$  が二つの  $2p_i$  ( $i = x$  または  $y$ ) 原子軌道から構成される。N<sub>2</sub> 分子と O<sub>2</sub> 分子について、分子軌道エネルギー準位図をエネルギー準位の関係に注意して描き、電子配置を答えよ。
3. N<sub>2</sub> 分子の核間距離 (0.110 nm) は、O<sub>2</sub> 分子のそれ (0.121 nm) よりも短い。N<sub>2</sub> 分子と O<sub>2</sub> 分子の電子配置を考慮して、核間距離が異なる理由を簡潔に説明せよ。

### II. 遷移金属錯体に関する以下の問いに答えよ。

1. 八面体型 6 配位錯体  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  について考える。鉄イオンへの CN<sup>-</sup> の配位は、大きな配位子場分裂エネルギー  $10 Dq$  を与える。基底状態における  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  について、d 電子の電子配置、スピン多重度をそれぞれ答えよ。また、CN<sup>-</sup> 配位子によって起こる配位子場分裂エネルギーが大きい理由を説明せよ。
2. 八面体型 6 配位錯体  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  と  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  について考える。配位子場分裂エネルギー  $10 Dq$  を用いて、これらの錯体の配位子場安定化エネルギーをそれぞれ計算せよ。
3. 金属錯体  $[\text{ML}_6]^{2+}$  は、 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  と配位子 L との間の配位子交換反応によって、以下のように形成される。



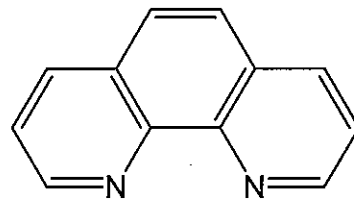
H<sub>2</sub>O よりも、配位子 L によって起こる配位子場分裂エネルギーが大きいとき、 $[\text{ML}_6]^{2+}$  の生成定数  $K(\text{M}^{2+})$  は、様々な遷移金属イオンに対して、次の関係を示す。





生成定数がそのような大小関係を示す理由を説明せよ。なお、Mn, Fe, Co 錯体は、高スピン状態を示す八面体型 6 配位金属錯体である。

4. 6 配位鉄 (II) 錯体について考える。二つの 1,10-フェナントロリン配位子 (図 5.1) と二つの塩化物イオン配位子が一つの  $\text{Fe}^{2+}$  へ配位している場合、二つの幾何異性体 (シス-トランス異性体) が存在する。また、片方の幾何異性体については、一対の鏡像異性体が存在する。これら三つの異性体の構造式をそれぞれ描け。



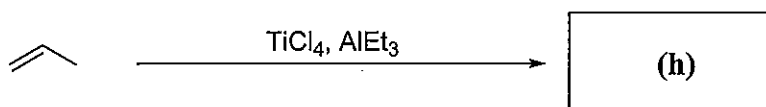
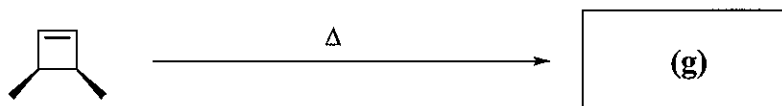
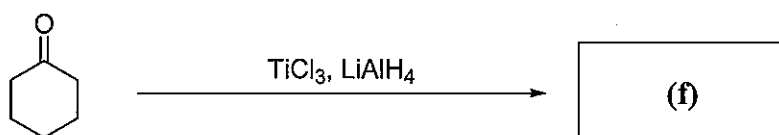
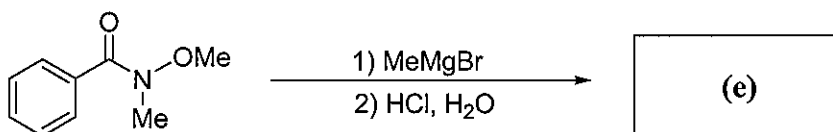
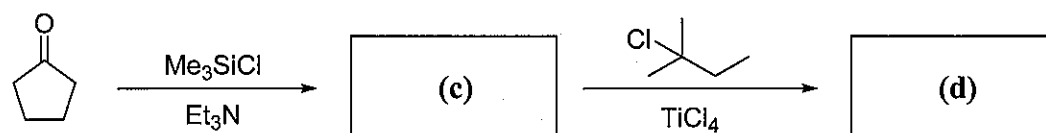
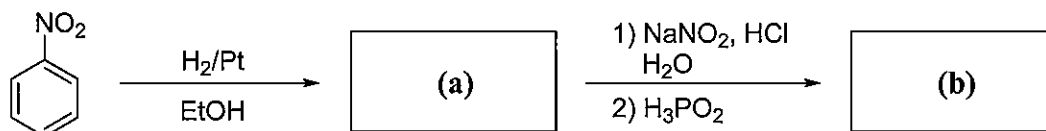
1,10-フェナントロリン

図 5.1

5. ミオグロビンのヘムは、遷移金属錯体である。この金属錯体の金属の元素記号を答えよ。また、生体内におけるこの金属タンパク質の役割を簡潔に答えよ。

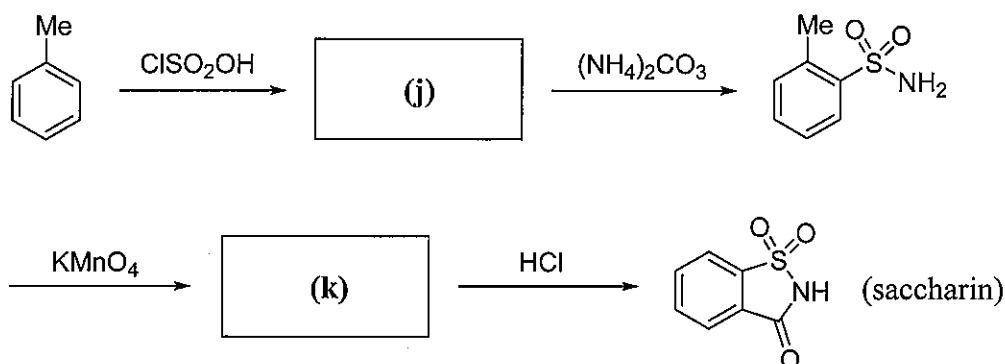
第 6 問 有機化学

I. 以下の反応における主生成物(a)–(h)の構造式を描け。化合物(g)と(h)については立体化学に注意して描け。また、化合物(h)を生成する触媒の名称(i)を答えよ。



触媒の名称 (i)

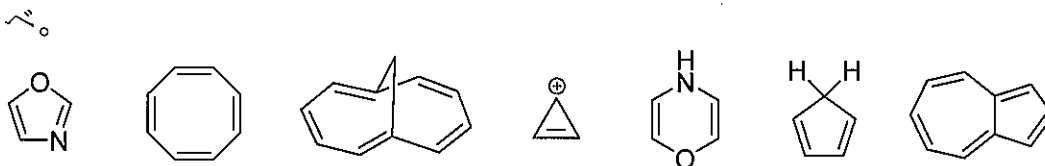
II. サッカリン(saccharin)の合成に関する以下の問いに答えよ。



1. 主生成物(j)および(k)の構造式を描け。ただし、化合物(k)は、実際の合成において単離されないことに留意せよ。
2. この合成の第一段階において、クロロ硫酸から生成する求電子剤の構造式を描け。
3. サッカリンの主な用途を答えよ。

III. 芳香族分子に関する以下の問いに答えよ。

1. Hückel 則に従い、次の化合物から芳香族性を示すものを全て選べ。



2. 次の芳香族ヘテロ環化合物から、酸や高圧条件を用いなくとも無水マレイン酸と[4+2]付加環化反応を起こしうるものを全て選べ。また、選んだ理由を述べよ。



## 第 7 問 分析化学

光の吸収、および光の吸収を利用した分析法に関する以下の問いに答えよ。単位  $M$  はモル濃度 ( $\text{mol L}^{-1}$ ) である。アボガドロ定数  $N_A$  は  $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  とする。必要ならば以下の値を用いて良い。

$$\log_{10} 2 = 0.30$$

- I. 波長  $500 \text{ nm}$  の光の周波数を求めよ。光速は  $3.0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$  である。
- II. 電子スピン角運動量と軌道角運動量を考慮して、水素原子の  $(1s)^1$  状態と  $(2p)^1$  状態のエネルギー準位図を図示せよ。答えに至る過程も示せ。
- III. 中和滴定の指示薬として用いられるフェノールフタレインは、酸性条件 ( $\text{pH} = 3.0$ ) ではほぼ無色であり、アルカリ性条件 ( $\text{pH} = 11$ ) では赤色を呈する。また、この色の変化は酸性およびアルカリ性条件での分子構造変化 (図 7.1) で説明できる。アルカリ性条件で呈色する理由を、分子軌道の観点から簡潔に説明せよ。

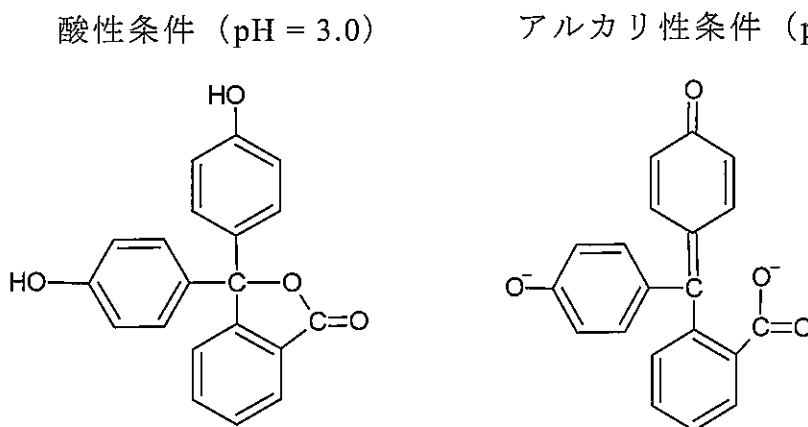


図 7.1

- IV. 光路長  $1.0 \text{ cm}$  の吸収セルに入っている溶質により入射光 (波長  $500 \text{ nm}$ ) の  $20\%$  が吸収された。この溶質の濃度を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、波長  $500 \text{ nm}$  におけるこの溶質のモル吸光係数は  $1.0 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  とする。

- V. モル吸光係数が  $1.0 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  である溶質の吸光断面積を有効数字 2 桁で求めよ。
- VI. 分散型分光器の光学素子としてプリズムが用いられる。波長に依存するどのような物性を分散分光に利用しているのか簡潔に説明せよ。
- VII. 赤外領域の分析ではフーリエ変換分光法が用いられる。分散型分光法と比較して、フーリエ変換分光法の利点を二つ挙げよ。理由もそれぞれ簡潔に説明せよ。
- VIII. 河川水中の重金属イオンの分析では、吸光測定の前に溶媒抽出を行う場合がある。溶媒抽出の役割を簡潔に説明せよ。
- IX. エナンチオマーを区別する吸光光度法の原理を簡潔に説明せよ。

草 稿 用 白 紙



