

2025 年 度

大 学 院 入 学 試 験 問 題

化 学

9 : 00 ~ 11 : 00

注 意 事 項

1. 試験開始の合図があるまで、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. 日本語または英語で解答すること。日本語の問題文は 2-10 ページ、英語の問題文は 18-26 ページにある。
4. 応用化学専攻およびバイオエンジニアリング専攻の受験生は任意の 2 問、マテリアル工学専攻の受験生は 3 問すべてについて解答すること。
5. 解答用紙は、応用化学専攻およびバイオエンジニアリング専攻の受験生には 2 枚、マテリアル工学専攻の受験生には 3 枚渡される。問題（第 1 問から第 3 問）ごとに必ず 1 枚の解答用紙を使用すること。必要があれば、解答用紙の裏面を用いてもよい。
6. 解答用紙左上の枠にその用紙で解答する問題番号（1，2 または 3）を記入すること。
7. 解答用紙上方の指定された箇所に受験番号を記入すること。
8. 草稿用白紙は本冊子から切り離さないこと。
9. 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。
10. 試験終了後、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。

Instructions in English are on the back cover.

草稿用白紙
BLANK PAGE

第 1 問 物理化学

以下の問い I および II に答えよ。

- I. ベンゼンとトルエンの混合系における気液平衡を考える。定温定圧下でベンゼンとトルエンを混合するとき、その混合の Gibbs 自由エネルギー $\Delta_{\text{mix}}G$ は式(1)で与えられる。

$$\Delta_{\text{mix}}G = nRT \left(x_B \ln \frac{p_B}{p_B^*} + x_T \ln \frac{p_T}{p_T^*} \right) \quad (1)$$

ここで、 n は総物質質量、 R は気体定数、 T は温度、 x_B, x_T はそれぞれベンゼンとトルエンのモル分率、 p_B, p_T はそれぞれベンゼンとトルエンの蒸気分圧、 p_B^*, p_T^* はそれぞれベンゼンとトルエンの純液体の蒸気圧である。さらに、式(2)で表される Raoult の法則が成り立つとする。

$$p_B = p_B^* x_B, \quad p_T = p_T^* x_T \quad (2)$$

以下の問いに答えよ。

1. 次の文の (a) ~ (c) の空欄を適切な式または計算結果で埋めよ。ただし、 $\Delta_{\text{mix}}S$ と $\Delta_{\text{mix}}H$ はそれぞれ混合のエントロピーと混合のエントタルピーである。

系の Gibbs 自由エネルギーを G 、体積を V 、全圧を p 、エントロピーを S とする。 $dG = Vdp - SdT$ であるから、 $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n, x_B, x_T}$ = (a) である。よって、 x_B, x_T, n, R を用いて $\Delta_{\text{mix}}S$ = (b) と表される。したがって、 $\Delta_{\text{mix}}H$ = (c) となる。

2. 40 °C において、ベンゼン：トルエンのモル比が 1 : 4 のとき、 p_B と p_T はそれぞれ 4.8 kPa と 6.4 kPa となる。40 °C において p_B と p_T が等しくなるモル比を答えよ。
3. 40 °C におけるベンゼンとトルエンの混合物ではあらゆるモル分率で式(2)が成り立つが、40 °C におけるベンゼンと酢酸の混

合物では成り立たない。ベンゼンとトルエンの混合物では式(2)が成り立つ理由を分子構造と分子間相互作用の観点から説明せよ。

- II. 化合物 A, B, C に関する以下の逐次反応(3)を考える。A は出発物質, B は中間体, C は最終生成物である。 k_1 と k_2 はそれぞれ $A \rightarrow B$ および $B \rightarrow C$ の反応速度定数である。ここで, $[A]$, $[B]$, $[C]$ はそれぞれ A, B, C の濃度であり, 時間 t に対して変化しうる。また $t=0$ のとき, $[A] = [A]_0$, $[B] = 0$, $[C] = 0$ とする。以下の問いに答えよ。



1. B の生成速度に関する式(4)を導け。また, その式に至る過程も示せ。

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} - k_2[B] \quad (4)$$

2. 定常状態近似において($k_1 \ll k_2$), C の生成速度の微分方程式を解くことにより式(5)を導け。

$$[C] = (1 - e^{-k_1 t})[A]_0 \quad (5)$$

3. $k_1 > k_2$ で B の濃度に最大値 $[B]_{\max}$ が存在する場合を考える。この時 $[B]$ は式(6)と表される。また t と $[B]$ の関係は図 1.1 の太実線のようになる。以下の問いに答えよ。

$$[B] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})[A]_0 \quad (6)$$

- (i) $[B] = [B]_{\max}$ となる時間を $t_{\max}$ とする。式(6)から $t_{\max}$ を k_1 と k_2 のみを用いて表せ。
- (ii) もし k_1 は一定で k_2 が増加する場合 (ただし $k_1 > k_2$), この太実線はどのように変化するか。図 1.1 中の(a)~(d)から最も適したグラフを選択し, その理由を簡潔に説明せよ。

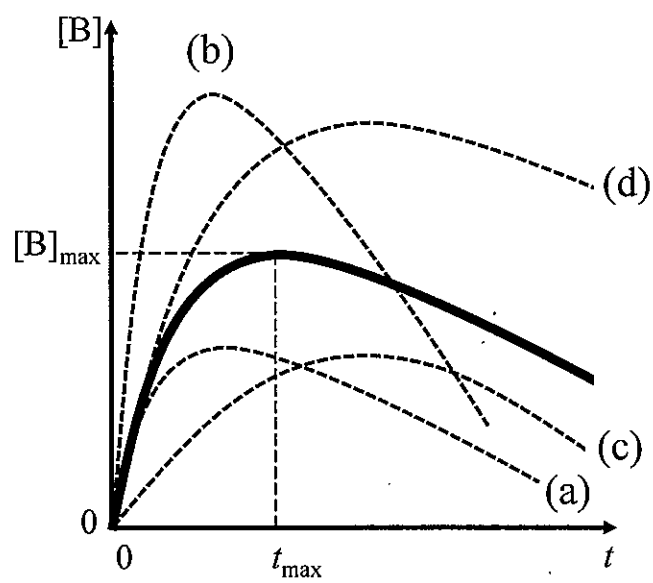


图 1.1

第 2 問

無機化学

I. 金属錯体に関する以下の問いに答えよ。

1. $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_2(\text{phen})]^+$ (phen = 1,10-phenanthroline, 図 2.1) について, すべての異性体を例 2.1 にならって描け。

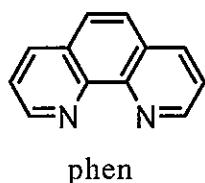
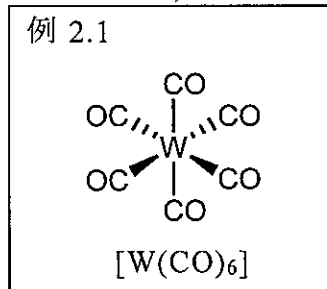
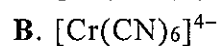
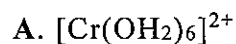


図 2.1



2. 下記の $3d^4$ 正八面体錯体 **A**, **B** について, 配位子場安定化エネルギーを配位子場分裂パラメーター Δ_o を用いて示せ。また, d 軌道の電子配置を図示しながらその解に至る過程も示せ。



3. 図 2.2 に示すように, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の電子スペクトルは, 可視から近紫外領域に弱い吸収帯 **X**, 紫外領域に強い吸収帯 **Y** を持つ。これらの吸収帯は, どのような種類の電子遷移に帰属されるか述べよ。

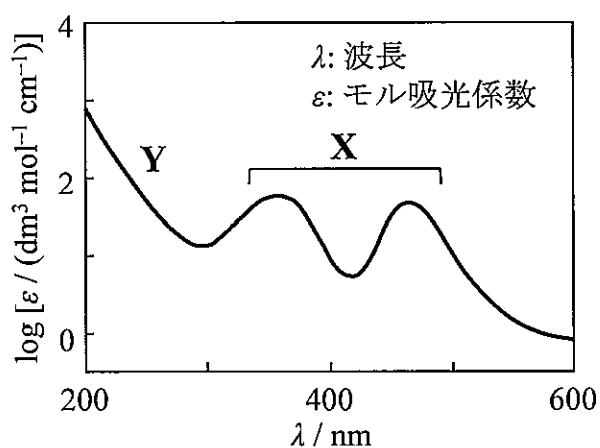


図 2.2

II. イオン結晶における格子エンタルピー($\Delta_L H^\circ$ (kJ mol^{-1}) > 0)は、ボルン・ハーバーサイクルを用いて、いくつかの標準エンタルピーデータから求められる。以下の問いに答えよ。反応式において、固体には(s)を、液体には(l)を、気体には(g)を明示せよ。

1. カリウム K (g), セシウム Cs (g), カルシウム Ca (g)のなかで、最も第一イオン化エンタルピーが小さい元素はどれか答えよ。また、その理由を説明せよ。
2. 安定な構造をとる塩化セシウム CsCl (s)の格子エンタルピー $\Delta_L H_{\text{CsCl}}^\circ$ を用いて、CsCl (s)が解離するときの熱化学方程式を示せ。
3. 表 2.1 に示す標準エンタルピーデータを用いて、CsCl (s)の $\Delta_L H_{\text{CsCl}}^\circ$ を計算せよ。また、その答えに至る過程も示せ。
4. 蛍石型構造の CsCl₂ (s)は、その標準生成エンタルピーが正の値をとるため、存在しないと予想される。その予想が正しいとして、表 2.1 に示す標準エンタルピーデータを用い、CsCl₂ (s)の格子エンタルピー $\Delta_L H_{\text{CsCl}_2}^\circ$ のとりうる値の範囲を求めよ。また、その答えに至る過程も示せ。

表 2.1

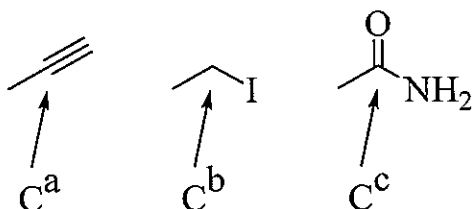
	標準エンタルピー (単位: kJ mol^{-1})
Cs (s)の昇華	+79
Cs (g)の Cs ⁺ (g)へのイオン化	+376
Cs ⁺ (g)の Cs ²⁺ (g)へのイオン化	+2234
Cl ₂ (g)の解離	+244
Cl (g)への電子の付加	-355
CsCl (s)の生成	-433

第 3 問 有機化学

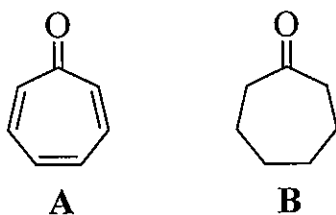
以下の問い I および II に答えよ。

I. 以下の問いに答えよ。

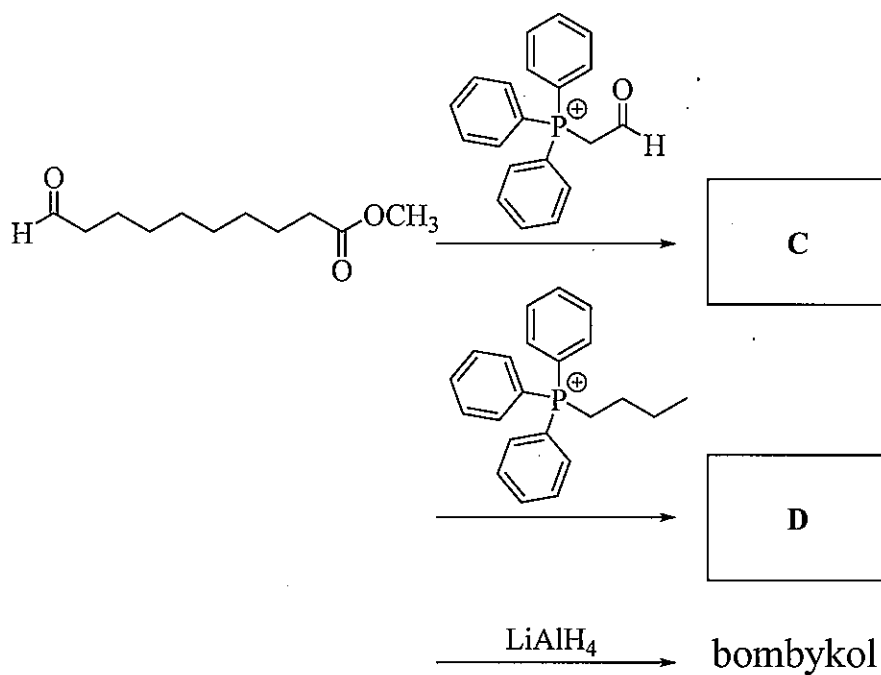
1. (*R*)-4-(1-hydroxy-2-(methylamino)ethyl)benzene-1,2-diol の構造式を描け。
2. 次の化合物中の炭素原子 (C^a , C^b , C^c) を酸化度の大きい順に並べよ。最も大きなものを左側に示せ。



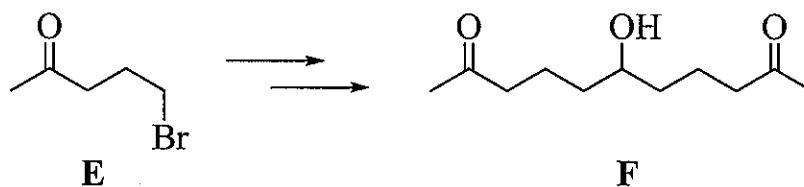
3. トリフェニルシクロプロパンのすべての異性体の構造式をエナンチオマーを含めて描け。
4. 以下の化合物 **A** の双極子モーメントは化合物 **B** のそれと比較して大きい。その理由を説明せよ。



5. 以下は bombykol（カイコガの雌が発するフェロモン）を合成する反応経路である。主生成物 **C** および **D** の構造式を立体化学的配置を明示して描け。



6. 化合物 **E** を出発原料として化合物 **F** を合成する合理的な多段階反応経路をひとつ示せ。各段階では炭素数 3 以下の反応剤を使用せよ。



II. 核磁気共鳴法 (NMR) による構造決定に関する以下の問いに答えよ。 ^1H と ^{13}C との間のカップリングは無視できるものとする。

1. NMR に関する以下の①から④において、正しい記述の番号をすべて選べ。

- ① NMR の化学シフトの小さい方が低磁場に相当する。
- ② ^1H NMR スペクトルにおいて、ある化合物が水素結合を形成すると水素結合を形成したプロトンの化学シフトは高磁場シフトする。
- ③ ^1H NMR において、エタノールのメチルプロトンのシグナルはトリプレットピークとして現れる。
- ④ NMR では低エネルギーの核スピン状態から高エネルギーの核スピン状態へ遷移する時にラジオ波が吸収される。

2. 図 3.1 は分子式 $\text{C}_{11}\text{H}_{16}$ で表される化合物の ^1H NMR スペクトルである。化学シフトの内部標準としてテトラメチルシランが用いられている。この化合物の構造式を描け。図中の 2H, 3H, 9H の表記は積分比である。

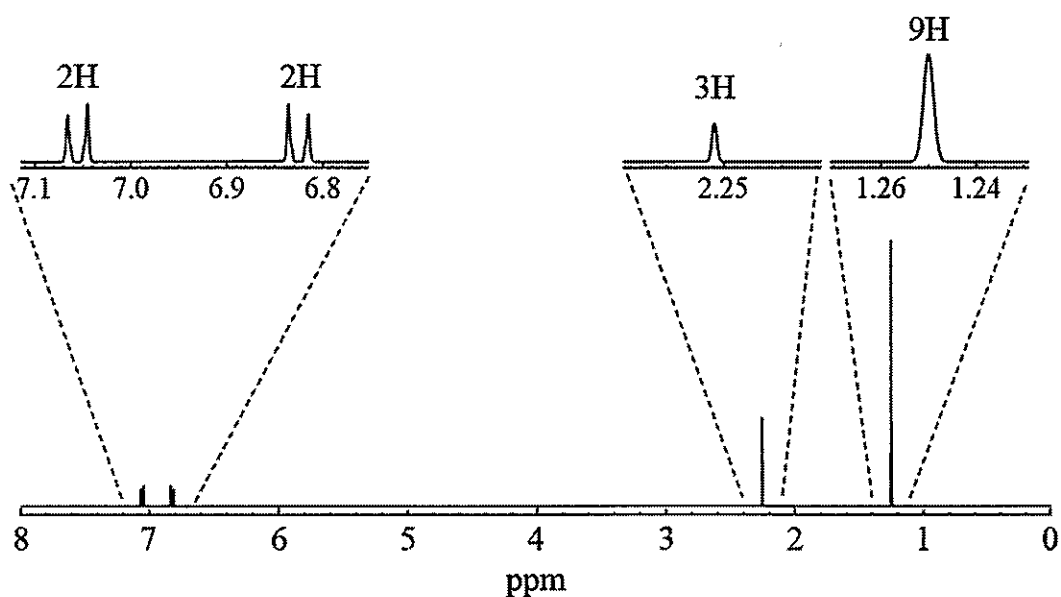


図 3.1

草稿用白紙
BLANK PAGE

草稿用白紙
BLANK PAGE

草稿用白紙
BLANK PAGE

草稿用白紙
BLANK PAGE

草稿用白紙
BLANK PAGE

草稿用白紙
BLANK PAGE

草稿用白紙
BLANK PAGE

Problem 1 Physical Chemistry

Answer the following Questions I and II.

- I. Consider vapor-liquid equilibrium in a mixed system of benzene and toluene. When benzene and toluene are mixed at constant temperature and pressure, the Gibbs free energy of mixing $\Delta_{\text{mix}}G$ is given by Equation (1).

$$\Delta_{\text{mix}}G = nRT \left(x_B \ln \frac{p_B}{p_B^*} + x_T \ln \frac{p_T}{p_T^*} \right) \quad (1)$$

Here, n is the total amount of molecules, R is the gas constant, T is temperature, x_B and x_T are the mole fractions of benzene and toluene, respectively, p_B and p_T are the partial vapor pressures of benzene and toluene, respectively, and p_B^* and p_T^* are the vapor pressures of pure liquids of benzene and toluene, respectively. Furthermore, we assume that Raoult's law of Equation (2) holds.

$$p_B = p_B^* x_B, \quad p_T = p_T^* x_T \quad (2)$$

Answer the following questions.

- Fill the blanks from (a) to (c) in the following sentences using appropriate formulas or calculated results. Here, $\Delta_{\text{mix}}S$ and $\Delta_{\text{mix}}H$ are the entropy of mixing and the enthalpy of mixing, respectively.

Let the Gibbs free energy of the system be G , the volume be V , the total pressure be p , and the entropy be S . Since $dG = Vdp - SdT$,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n, x_B, x_T} = \text{(a)}. \text{ Accordingly, one can express } \Delta_{\text{mix}}S =$$

$$\text{(b)} \text{ using } x_B, x_T, n, \text{ and } R. \text{ Therefore, } \Delta_{\text{mix}}H = \text{(c)}.$$

- When the molar ratio of benzene : toluene is 1 : 4 at 40 °C, p_B and p_T are 4.8 kPa and 6.4 kPa, respectively. Find the molar ratio when p_B and p_T are equal at 40 °C.

3. Equation (2) holds at any mole fraction in a mixture of benzene and toluene at 40 °C, but does not hold in a mixture of benzene and acetic acid at 40 °C. Explain the reason why Equation (2) holds in the mixture of benzene and toluene from the perspectives of molecular structure and molecular interaction.

- II. Consider the following consecutive reaction (3) of compounds A, B, and C. A is a starting material, B is an intermediate, and C is a final product. k_1 and k_2 are the rate constants of the reactions $A \rightarrow B$ and $B \rightarrow C$, respectively. Here, $[A]$, $[B]$, and $[C]$ are the concentrations of A, B, and C, respectively, which can change in time t . When $t = 0$, $[A] = [A]_0$, $[B] = 0$, and $[C] = 0$. Answer the following questions.



1. Derive Equation (4) for the production rate of B. Also, show the process to reach the equation.

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} - k_2[B] \quad (4)$$

2. In the steady-state approximation ($k_1 \ll k_2$), derive Equation (5) by solving the differential equation of the production rate of C.

$$[C] = (1 - e^{-k_1 t})[A]_0 \quad (5)$$

3. Consider the case that the concentration of B has a maximum value $[B]_{\max}$ when $k_1 > k_2$. In this case, $[B]$ is expressed as Equation (6). The relationship between t and $[B]$ is shown as the bold solid line in Figure 1.1. Answer the following questions.

$$[B] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})[A]_0 \quad (6)$$

- (i) Let $t_{\max}$ be the time when $[B] = [B]_{\max}$. From Equation (6), express $t_{\max}$ using only k_1 and k_2 .
- (ii) If k_1 is constant and k_2 increases (but $k_1 > k_2$), how does this bold solid line change? Select the most appropriate graph from (a) to (d) in Figure 1.1 and explain briefly the reason.

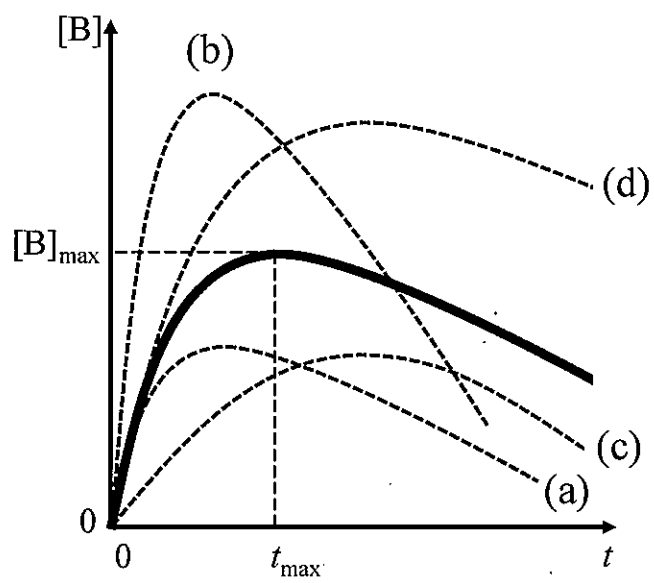


Figure 1.1

Problem 2 Inorganic Chemistry

I. Answer the following questions on metal complexes.

1. Draw all the isomers of $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_2(\text{phen})]^+$ (phen = 1,10-phenanthroline, Figure 2.1) by referring to Example 2.1.

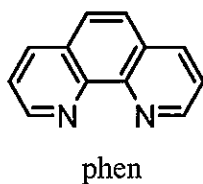
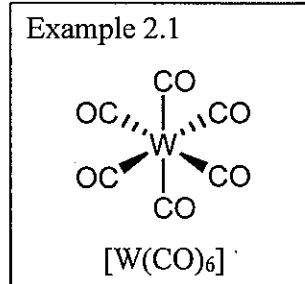
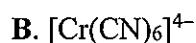
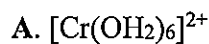


Figure 2.1



2. For each of the following $3d^4$ octahedral complexes **A** and **B**, express the ligand-field stabilization energy using the ligand-field splitting parameter Δ_o . Also, show the process to reach the answer by drawing the electronic configuration of d orbitals.



3. The electronic spectrum of $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ has a weak absorption band **X** in the visible to near-ultraviolet region and a strong absorption band **Y** in the ultraviolet region as shown in Figure 2.2. What kind of electronic transition should each absorption band be assigned to?

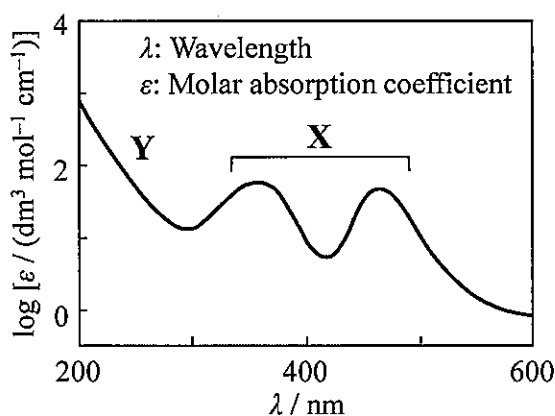


Figure 2.2

II. The lattice enthalpy ($\Delta_L H^\circ$ (kJ mol^{-1}) > 0) in ionic crystals can be determined from some standard enthalpy data using the Born–Haber cycle. Answer the following questions. In reaction formulas, clearly mark a solid with (s), a liquid with (l), and a gas with (g).

1. Among potassium K (g), cesium Cs (g), and calcium Ca (g), answer which element has the smallest first ionization enthalpy. Also, explain the reason.
2. Using the lattice enthalpy $\Delta_L H_{\text{CsCl}}^\circ$ of cesium chloride CsCl (s) with a stable structure, show the thermochemical equation when CsCl (s) dissociates.
3. Using the standard enthalpy data shown in Table 2.1, calculate $\Delta_L H_{\text{CsCl}}^\circ$ of CsCl (s). Also, show the process to reach the answer.
4. CsCl₂ (s) with the fluorite-type structure is predicted not to exist because its standard enthalpy of formation is positive. Assuming that the prediction is correct, find the range of the possible values for the lattice enthalpy $\Delta_L H_{\text{CsCl}_2}^\circ$ of CsCl₂ (s) using the standard enthalpy data shown in Table 2.1. Also, show the process to reach the answer.

Table 2.1

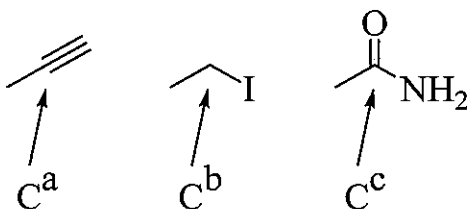
	Standard enthalpy (unit: kJ mol^{-1})
Sublimation of Cs (s)	+79
Ionization of Cs (g) to Cs ⁺ (g)	+376
Ionization of Cs ⁺ (g) to Cs ²⁺ (g)	+2234
Dissociation of Cl ₂ (g)	+244
Electron gain by Cl (g)	−355
Formation of CsCl (s)	−433

Problem 3 Organic Chemistry

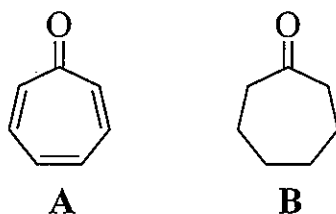
Answer the following Questions I and II.

I. Answer the following questions.

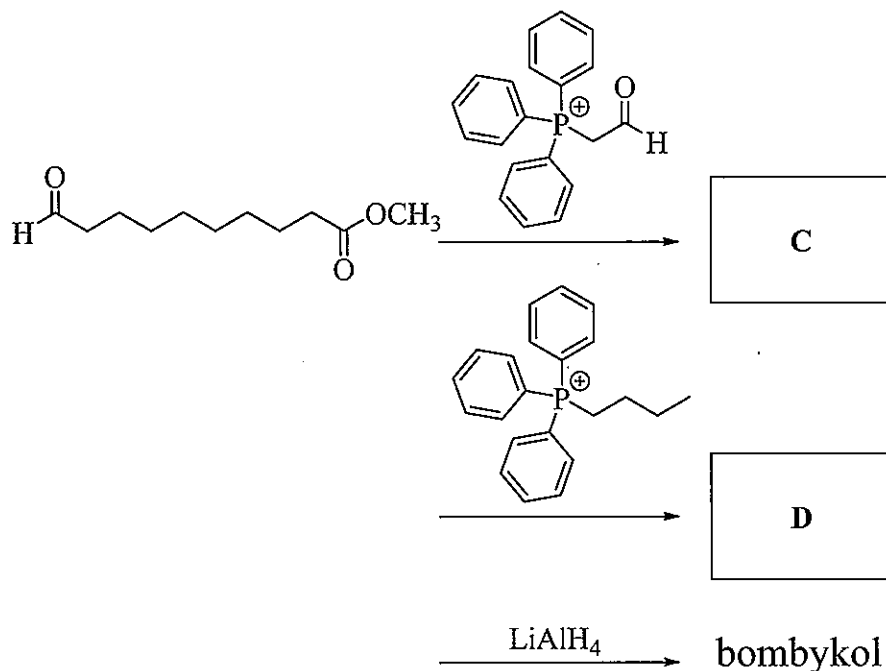
1. Draw the structural formula of
(*R*)-4-(1-hydroxy-2-(methylamino)ethyl)benzene-1,2-diol.
2. Arrange the carbon atoms (C^a , C^b , C^c) in the following compounds in descending order of oxidation level. Place the carbon with the largest oxidation level on the left side.



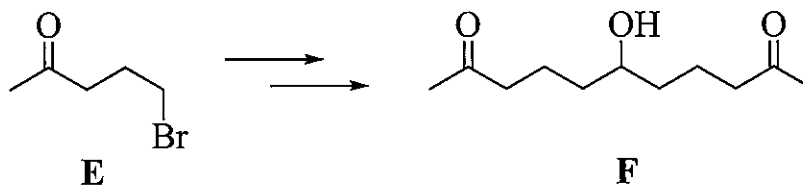
3. Draw the structural formulas of all the isomers of triphenylcyclopropane, including enantiomers.
4. In the following, the dipole moment of the compound **A** is larger than that of compound **B**. Explain the reason.



5. The following is a reaction pathway to synthesize bombykol (a pheromone released by the female silkworm moth). Draw the structural formulas of the major products **C** and **D**, indicating the stereochemical configurations.



6. Design a reasonable multistep reaction pathway to synthesize compound **F** using compound **E** as a starting material. The number of carbon atoms of reagents used in each step must be 3 or less.



II. Answer the following questions about structural determination using nuclear magnetic resonance (NMR). Assume that the coupling between ^1H and ^{13}C is negligible.

1. Choose all the numbers of correct sentences from the following texts ① to ④.

① In NMR, smaller chemical shifts correspond to lower magnetic fields.

② In the ^1H NMR spectrum, when a compound forms a hydrogen bond, the chemical shift of the hydrogen-bonded proton shifts to a higher magnetic field.

③ In ^1H NMR, the signal for the methyl proton of ethanol appears as a triplet peak.

④ In NMR, radio waves are absorbed during the transition from a low-energy nuclear spin state to a high-energy nuclear spin state.

2. Figure 3.1 shows the ^1H NMR spectrum of a compound with the molecular formula of $\text{C}_{11}\text{H}_{16}$. Tetramethylsilane is used as the internal standard of the chemical shift. Draw the structure of this compound. 2H, 3H, and 9H in the figure are integral ratios of the peaks.

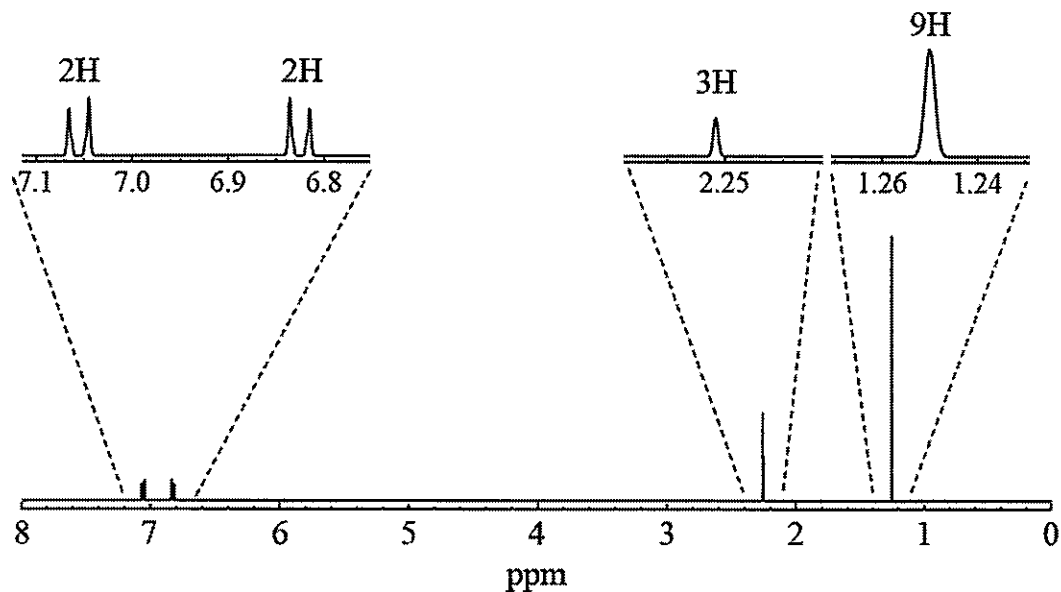


Figure 3.1

草稿用白紙
BLANK PAGE

草稿用白紙
BLANK PAGE

2025

The Graduate School Entrance Examination

Chemistry

9:00 – 11:00

GENERAL INSTRUCTIONS

1. Do not open the problem booklet until the start of the examination is announced.
2. Notify your proctor if you find any printing or production errors.
3. Answers must be written in Japanese or English. The problems are described in Japanese on pages 2–10 and in English on pages 18–26.
4. Examinees for the Department of Applied Chemistry and the Department of Bioengineering must answer any two problems, and examinees for the Department of Materials Engineering must answer all three problems.
5. Two answer sheets are given to the examinees for the Department of Applied Chemistry and the Department of Bioengineering, and three answer sheets to the examinees for the Department of Materials Engineering. Use one answer sheet for each Problem (1, 2, and 3). You may use the reverse side if necessary.
6. Write the problem number (1, 2, or 3) that you answer in the upper left box of the answer sheet.
7. Fill in your examinee number in the designated place at the top of each answer sheet.
8. You may use the blank pages of the problem booklet for drafts without detaching them.
9. Any answer sheet with marks or symbols irrelevant to your answers is considered to be invalid.
10. Do not take the answer sheets or the booklet with you after the examination.

Examinee Number	No.
-----------------	-----

Write your examinee number in the space provided above.

日本語の注意事項はおもて表紙にある。