

2020 年度

大学院入学試験問題

化学

(応用化学専攻受験者用)

午前 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. 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。必要があれば、解答用紙の裏面を用いてもよい。
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(1問, 2問, …, 7問)および修士課程と博士課程の区別(修士, 博士)に相当する箇所を、試験終了後に監督者の指示に従い、正しく切り取ること。したがって、解答用紙1枚につき2ヶ所切り取ることとなる。
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。

第 1 問 基礎物理化学

I. 以下の 2 つの化学反応について考える。ここで、反応(1)は化合物 A と化合物 B から化合物 C を生成する二次反応、および反応(2)は化合物 A から化合物 D を生成する一次反応として進行するものとする。ただし、化合物 A, B, C, D の濃度を $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ とする。



k_1, k_2 : 各反応の速度定数

1. 反応(1)のみを考える。化合物 C の生成速度 $d[C]/dt$ を示せ。ただし、反応時間 t , $t=0$ における化合物 A の濃度 $[A]_0$, $t=0$ における化合物 B の濃度 $[B]_0$ を用いてよい。
2. 反応(1)のみを考える。 $[A]/[A]_0$ の時間変化の概形を示せ。なお、 $[A]_0 = [B]_0$ とする。また、化合物 A の半減期を求め、図中に示せ。
3. 反応(2)のみを考える。 $[A]/[A]_0$ の時間変化の概形を示せ。また、化合物 A の半減期を求め、図中に示せ。
4. 反応(1)と反応(2)が共に起こる状況について考える。 $[A]_0$ を増加させた際に、化合物 C の反応収率は、増加するか、減少するか答えよ。また、その理由を簡潔に説明せよ。ただし、 $[A]_0 = [B]_0$ であるとする。

II. 図 1.1 に示す圧力一定における水-フェノール 2 成分系の相図に関する以下の問いに答えよ。相図は領域 X と領域 Y をもつ。領域 X において、水とフェノールは完全には溶け合わず、 α 相と β 相の二相に分離する。ただし、 α 相の方が、 β 相と比べて低いフェノール分率を持つ。

1. 領域 X における系のもつ自由度の数 f を求めよ。ここで、 f は以下のように表される。

$$f = c - p + 2 \quad (3)$$

ただし、 c は系に存在する成分の数、および p は系に共存する相の数である。

2. フェノールの質量分率 0.5、温度 40°C における系を、 70°C まで昇温したときに起こる変化を簡潔に説明せよ。
3. フェノールの質量分率 0.5、温度 40°C の系を考える。 α 相および β 相におけるフェノールの質量分率をそれぞれ見積もれ。また、 α 相と β 相の質量比 (α 相の質量 : β 相の質量) を見積もれ。

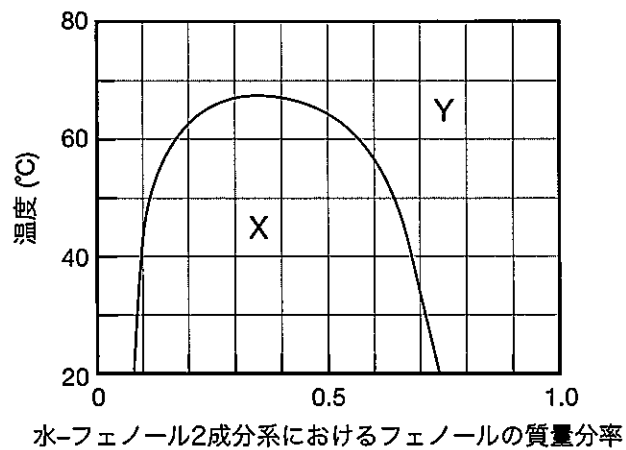


図 1.1

第 2 問 基礎無機化学

元素やイオン化エネルギー，化学結合に関する以下の問いに答えよ。
 図 2.1 に示す元素の周期表を参考にしてもよい。

H																				He
Li	Be											B	C	N	O	F				Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl				Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br				Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I				Xe
Cs	Ba	Ln*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At				Rn

(*ランタノイド)

図 2.1

I. 元素に関する以下の問いに答えよ。

- 室温・常圧で単体が液体となる元素を全て挙げよ。
- 単体の融点が最も高い遷移金属元素を挙げよ。
- 室温・常圧で電気伝導度が最も高い金属元素を挙げよ。
- 同素体の具体例を 2 つ挙げよ。
- 次の中からオクテット則を満たしていない化合物を全て選べ。
 NF_3 , CF_4 , SF_4 , SiF_4 , XeF_4
- 例にならって，次の原子の基底状態の電子配置を記せ。
 例 C: $1s^2 2s^2 2p^2$
 (a) Cl (b) Zn (c) Sr
- Cr の電子配置は $[\text{Ar}]3d^4 4s^2$ ではなく $[\text{Ar}]3d^5 4s^1$ である。その理由を簡潔に述べよ。ただし，ここでは Ar の電子配置を $[\text{Ar}]$ と略記してある。
- ランタノイド収縮とは，ランタノイドイオンの大きさが原子番号の増加にともなって単調に減少することである。その理由を簡潔に説明せよ。

II. イオン化エネルギーに関する以下の問いに答えよ。

1. 以下の空欄に当てはまる語句を，語群(i)～(iii)から選べ。

(i)大きくなる (ii)小さくなる (iii)変わらない

原子番号 1 から 20 の原子について，第一イオン化エネルギーは，同一の族の中では，原子番号の増加に対し 傾向があり，同一周期の中では，原子番号の増加に対し 傾向がある。

遷移元素の原子について，第一イオン化エネルギーは，同一周期の中では，原子番号の増加に対し 傾向がある。

2. Ca, Mn, Zn を第一イオン化エネルギーが大きい順に示せ。また，その理由を簡潔に説明せよ。

III. ジボランの構造を図 2.2 に示す。架橋 B-H 結合(a)と末端 B-H 結合(b)はどちらが長い，答えよ。また，その理由を結合次数の観点から簡潔に説明せよ。

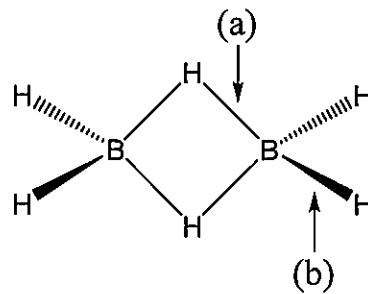


図 2.2

第3問 基礎有機化学

以下の問いに答えよ。

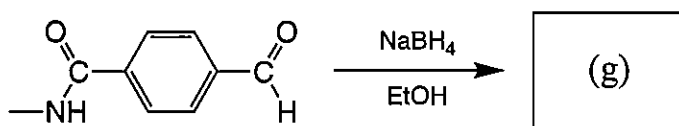
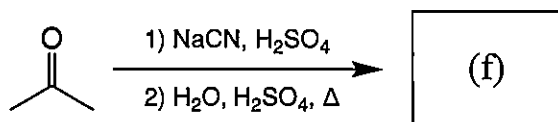
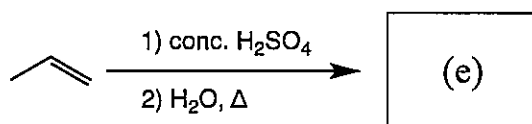
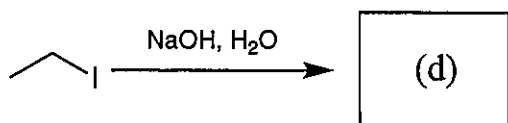
I. 次の化合物(a)~(c)の構造式を描け。

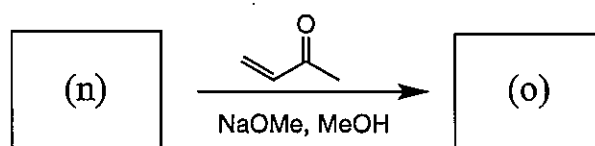
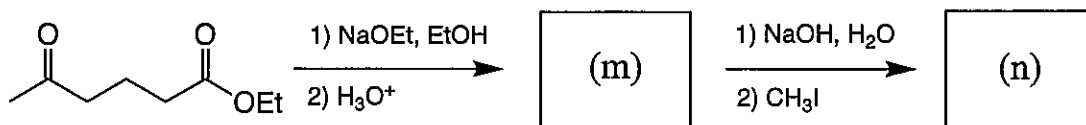
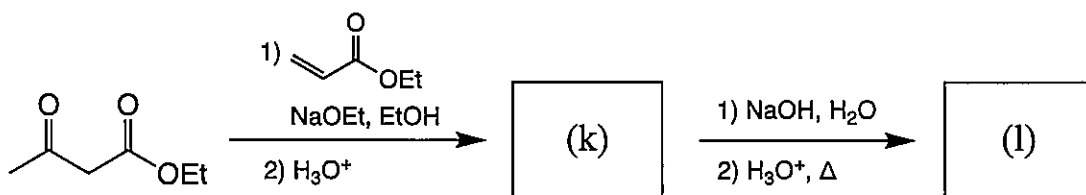
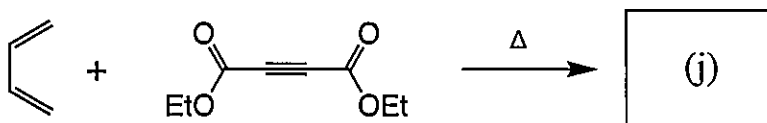
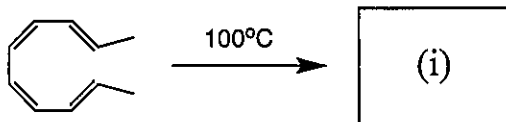
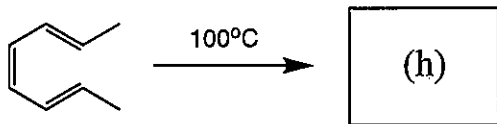
(a) 2-エチル-1,4-ペンタジエン

(b) 4,4-ジメチルシクロヘキサノール

(c) 7-エチル-1-メチルナフタレン

II. 以下の反応における主生成物(d)~(o)の構造式を描け。(h)と(i)については立体配置も示せ。





III. *p*-ニトロフェノールは、*p*-クロロニトロベンゼンと水酸化物イオンの反応を経て得られる。以下の問いに答えよ。

1. *p*-クロロニトロベンゼンと水酸化物イオンの反応の機構を、中間体と電子の移動を示しながら描け。
2. *p*-ニトロフェノールの沸点は *o*-ニトロフェノールの沸点より高い。その理由を簡潔に説明せよ。
3. *p*-クロロニトロベンゼンと比較して、*m*-クロロニトロベンゼンは水酸化物イオンに対し活性は低い。その理由を簡潔に説明せよ。

第 4 問 物理化学

原子 A, B, および 1 電子からなる二原子分子を考える。電子のエネルギー固有値をヒュッケル法で求める。この分子の分子軌道 $\Psi(r)$ は次の式で表される。

$$\Psi(r) = c_A \chi_A(r) + c_B \chi_B(r) \quad (1)$$

ここで, r は電子の座標, $\chi_A(r)$ と $\chi_B(r)$ は原子 A および B のそれぞれの原子軌道, c_A と c_B はその分子軌道係数である。 $\Psi_+(r)$ は占有軌道, $\Psi_-(r)$ は非占有軌道とする。また, 対応するエネルギー固有値を ε_+ および ε_- ($\varepsilon_+ < \varepsilon_-$) とする。次に表されるように $\chi_A(r)$ と $\chi_B(r)$ は規格化されており, 重なり積分はゼロである。

$$\int_{-\infty}^{\infty} \chi_A^*(r) \chi_A(r) dr = 1 \quad (2)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \chi_B^*(r) \chi_B(r) dr = 1 \quad (3)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \chi_A^*(r) \chi_B(r) dr = 0 \quad (4)$$

ここで, $\chi^*(r)$ は $\chi(r)$ の複素共役である。

(a) 積分 α_A, α_B , および (b) 積分 β は次の式で表される。

$$\alpha_A = \int_{-\infty}^{\infty} \chi_A^*(r) H \chi_A(r) dr \quad (5)$$

$$\alpha_B = \int_{-\infty}^{\infty} \chi_B^*(r) H \chi_B(r) dr \quad (6)$$

$$\beta = \int_{-\infty}^{\infty} \chi_A^*(r) H \chi_B(r) dr \quad (7)$$

ここで, H は 1 電子ハミルトニアンであり, $\alpha_A < \alpha_B, \beta \leq 0$ とする。式(1)の c_A と c_B について次の式が成り立つ。

$$\begin{pmatrix} \alpha_A & \beta \\ \beta & \alpha_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} \quad (8)$$

I. (a) と (b) の空欄を適切な用語で埋めよ。

II. ε_+ と ε_- を α_A , α_B , β を用いて記せ。

III. 図 4.1 の等核二原子分子 ($\alpha_A = \alpha_B$) の例にならい, 異核二原子分子 ($\alpha_A < \alpha_B$) のエネルギーダイアグラムを図示せよ。さらに, ε_+ と ε_- のエネルギーギャップ E_g を α_A , α_B , β を用いて表せ。

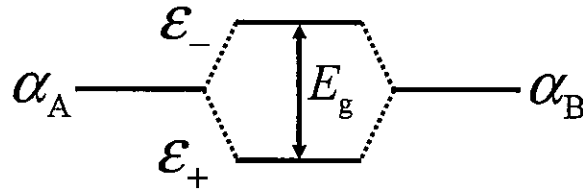


図 4.1

IV. エネルギー固有値 ε_+ の 1 電子を持つ二原子分子において, β の絶対値が大きくなるにつれ, 原子間の結合の強さはどのように変化するか, 簡潔に述べよ。

V. 式(1)の $\Psi(r)$ は次の式の規格化条件を満たす。

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(r) \Psi(r) dr = 1 \quad (9)$$

ここで, $\Psi^*(r)$ は $\Psi(r)$ の複素共役である。 c_A と c_B が満たすべき条件を記せ。

VI. $\Psi_+(r)$ と $\Psi_-(r)$ は原子軌道の混合度 θ を用いて次のように表される。

$$\Psi_+(r) = \cos\theta \chi_A(r) + \sin\theta \chi_B(r) \quad (10)$$

$$\Psi_-(r) = -\sin\theta \chi_A(r) + \cos\theta \chi_B(r) \quad (11)$$

$$\theta = \frac{1}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2\beta}{\alpha_A - \alpha_B} \right) \quad (12)$$

1. 原子 A と B に分布する電子密度をそれぞれ ρ_A および ρ_B とする。
 ρ_A および ρ_B を θ を用いて表せ。
2. 原子 A と B の間の結合が伸びるにつれて、 ρ_A および ρ_B は
 θ とともにどのように変化するか簡潔に述べよ。必要ならば
 $y = \tan^{-1}(x)$ について図 4.2 を参照してもよい。

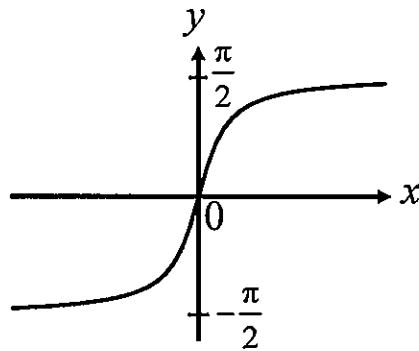


図 4.2

第 5 問 無機化学

結晶構造に関する以下の問いに答えよ。

I. (i) ~ (xviii) の空欄を適切な用語，記号，または数字で埋めよ。

結晶の単位胞の大きさや形を定義するのに用いられる長さ (a, b, c) と角度 (α, β, γ) は (i) と呼ばれる。単位胞を定義する基底ベクトルを a, b, c とする。 a と b のなす角度が (ii), b と c のなす角度が (iii), c と a のなす角度が (iv) である。単位胞は，一般には (v) が最も高く，格子の (vi) が最も小さくなるように選ばれる。

(vii) 格子は，単位胞に格子点を 1 個だけもつ。もう少し複雑な格子形として，単位胞の中心にも格子点をもつ (viii) 立方格子と，格子面の中心にも格子点をもつ (ix) 立方格子がある。(viii) 立方格子の単位胞は計 (x) 個の格子点を，(ix) 立方格子の単位胞は計 (xi) 個の格子点を含む。

構造の (v) から，三次元の結晶構造は 7 種類の結晶系に分類される。表 5.1 に，それぞれの結晶系における (i) の関係と本質的な (v) を示す。

表 5.1

結晶系	(i) の関係	本質的な (v)
(xii)	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	なし
単斜晶	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	1 つの (xvii) 回転軸
(xiii)	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	3 つの直交した二回回転軸
(xiv)	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	1 つの三回回転軸
(xv)	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	1 つの四回回転軸
(xvi)	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	1 つの六回回転軸
立方晶	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4 つの (xviii) 回転軸

II. 図 5.1 (破線は単位胞を示す) の Si 結晶に関する以下の問いに答えよ。なお, Si の電子配置は $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ である。

1. 結晶構造の名称を記せ。
2. 電子バンド構造 (エネルギーバンド構造) の模式図を, 伝導帯, 価電子帯, およびバンドギャップを明示して描け。
3. Si 原子間の化学結合について電子軌道の観点から簡潔に説明せよ。
4. この結晶を n 型化するドーパントを 1 つ挙げよ。また, なぜそのドーパントを添加すると n 型化するか, 電子配置の観点から簡潔に説明せよ。
5. n 型結晶の電気伝導率は, 温度上昇にともない高くなる。その理由を簡潔に説明せよ。

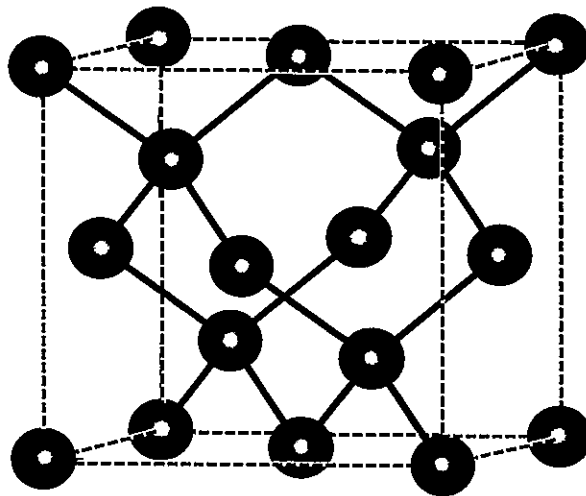
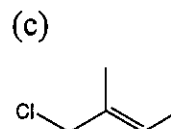
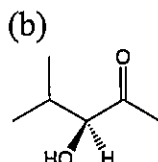
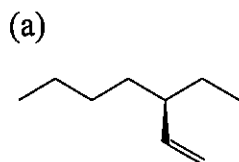


図 5.1

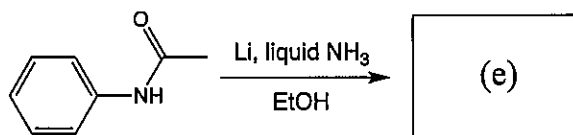
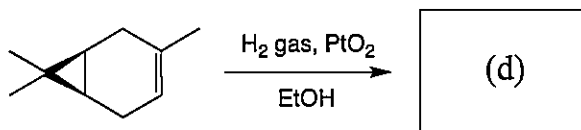
第 6 問 有機化学

以下の問いに答えよ。

- I. 次の化合物(a), (b), および(c)の名称を国際純正・応用化学連合(IUPAC)の規則に従って与えよ。

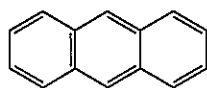


- II. 以下の反応における主生成物(d)および(e)の構造式を描け。化合物(d)については立体配置も示せ。

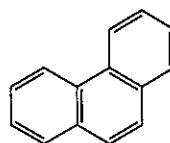


- III. 化合物の性質に関する以下の問いに答えよ。

1. アントラセンとフェナントレンは構造異性体である。どちらの化合物が熱力学的に安定であるか、答えよ。また、その理由を共役の観点から簡潔に説明せよ。

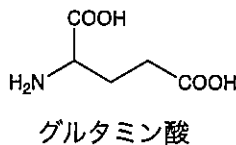


アントラセン

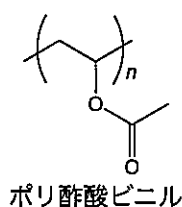


フェナントレン

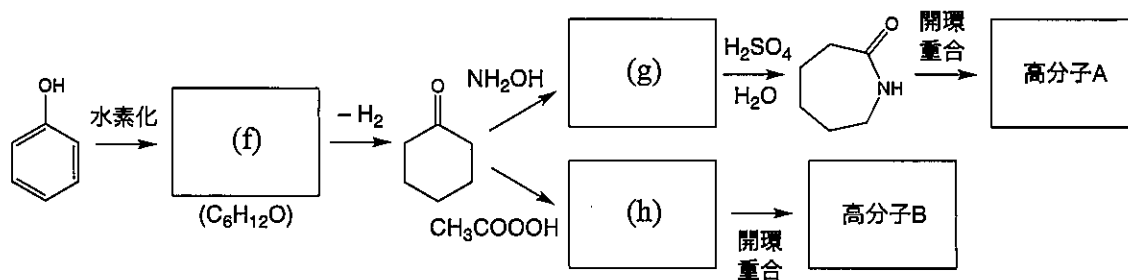
2. グルタミン酸は1つのアミノ基と2つのカルボキシ基を有する。水溶液中で2つのカルボキシ基の酸解離定数は異なる。どちらのカルボキシ基の酸解離定数が低いか，答えよ。また，その理由を簡潔に説明せよ。



3. ポリ酢酸ビニルのアルカリ加水分解は，反応が進むと加速する。この理由を簡潔に説明せよ。



IV. 以下の問いに答えよ。



- 化合物(f)，(g)，および(h)の構造式を描け。
- 化合物(h)を合成する反応はバイヤー・ビリガー酸化と呼ばれる。2-ブタノンのバイヤー・ビリガー酸化により得られる主生成物名を答えよ。
- 高分子 A と高分子 B のガラス転移点は，それぞれ 50°C と -60°C 程度である。ガラス転移点異なる理由を，高分子鎖の化学構造の観点から簡潔に説明せよ。

第 7 問 分析化学

以下の問いに答えよ。必要であれば次の値を用いてよい。

$$\log_{10}2 = 0.30, \quad \log_{10}3 = 0.48, \quad \log_{10}5 = 0.70, \quad \log_{10}7 = 0.85$$

I. 分光法に関する以下の問いに答えよ。

1. フォトンエネルギー E (J) を, プランク定数 h (J s), 波長 λ (m), および真空中の光速 c (m s^{-1}) で表せ。
2. 波長 500 nm の光を, ある溶液が入ったセルに入射したところ, 20%の光が吸収された。この吸光度を求めよ。
3. 分子の振動情報を得るために赤外光がしばしば用いられる。赤外光が用いられる理由を簡潔に説明せよ。
4. プロトン核磁気共鳴 ($^1\text{H-NMR}$) スペクトルにおけるエタノールのメチル基のピークは何本か答えよ。
5. 蛍光 X 線分光法による物質同定の原理を 100 文字程度で説明せよ。以下のキーワードをすべて用いること。
キーワード: X 線, 内殻電子, 励起, 緩和, エネルギー

II. 酸と塩基に関する以下の問いに答えよ。必要であれば次の値を用いてよい。

$$\log_{10}K_a = -4.76 \quad (K_a: \text{水溶液における酢酸の酸解離定数})$$

1. 濃度 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ の酢酸水溶液の pH を求めよ。なお, 電離度は 1 よりも十分小さいと仮定してよい。
2. 濃度 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ で体積 4 mL の水酸化ナトリウム水溶液を, 濃度 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ で体積 10 mL の酢酸水溶液に添加した。この溶液の pH を求めよ。
3. リン酸では緩衝液として作用する pH が 3 領域存在する。3 領域存在する理由を簡潔に説明せよ。
4. タンパク質の分析では, 等電点電気泳動が用いられる。等電点とは何か, 簡潔に説明せよ。

問題訂正

科目名：化学（応用化学専攻）、（バイオエンジニアリング専攻）

第3問 基礎有機化学 II. (6 ページ)

(誤)

(m)

(o)

(正)

(m)

(o)

(C₆H₈O₂)

(C₁₁H₁₄O₂)

Problem 3 Basic Organic Chemistry II. (Page 6)

(incorrect)

(m)

(o)

(correct)

(m)

(o)

(C₆H₈O₂)

(C₁₁H₁₄O₂)

2019年8月27日
工学系研究科
大学院入試委員会本部