

平成 28 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。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

純物質の化学ポテンシャル μ の圧力依存性は、モル体積 V_m に依存する。 μ の圧力依存性が、固相と液相で異なることによって、融点は圧力に対して変化する。定温下における μ の圧力依存性は、

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T = V_m \quad (1)$$

と表せる。ここで、 P と T はそれぞれ圧力と温度を表す。圧力 P_1 のとき、物質Aの固相および液相における μ の温度依存性は図1.1のように描ける。

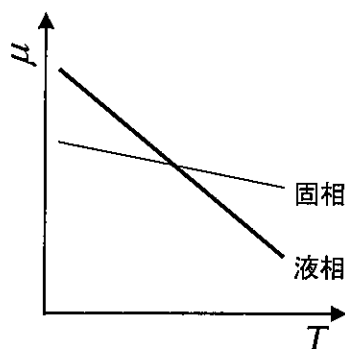


図 1.1

以下の問いに答えよ。ただし、 $1\text{ J} = 1\text{ N m}$ 、 $1\text{ Pa} = 1\text{ N m}^{-2}$ である。

- I. 圧力 P_1 のとき、固相および液相における μ の温度依存性は、物質Aと物質Bで同じであるとする。圧力を P_1 から P_2 へ増加させたとき、物質Aおよび物質Bにおける μ の温度依存性の変化として、適当なものをそれぞれ図1.2の(i)-(iv)から選べ。ただし、物質Aと物質Bにおいて、固相のモル体積 V_m^s 、液相のモル体積 V_m^l には次の関係がある。

$$\text{物質 A: } V_m^s < V_m^l$$

$$\text{物質 B: } V_m^s > V_m^l$$

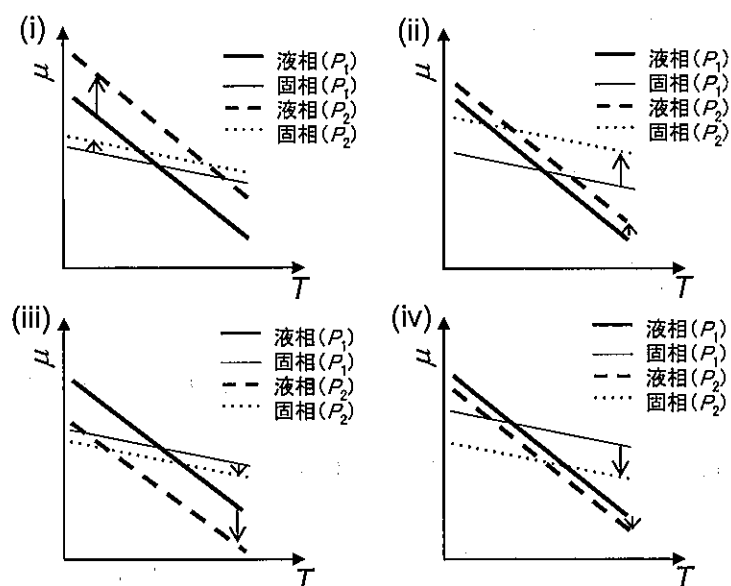


図 1.2

- II. 圧力を P_1 から P_2 へ増加させたとき、物質 A と物質 B の融点がどのように変化するかを答えよ。また、その理由を問 I で選択した図を用いてそれぞれ説明せよ。
- III. 水について考える。圧力を $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ から $2.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ に増加させたとき、 0°C における固相と液相の μ の変化をそれぞれ計算せよ。単位は J mol^{-1} とし、有効数字 2 桁で答えよ。ただし、これらの条件における固相および液相の密度は、それぞれ 0.917 g cm^{-3} , 0.999 g cm^{-3} で一定とする。また、水のモル質量は 18.0 g mol^{-1} とする。
- IV. 圧力 $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$, 0°C の水において、平衡状態にある固相と液相とが共存すると考える。定温下、圧力を $2.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ に増加させたとき、系はどのように変化するかを答えよ。また、この変化の理由を μ の観点から簡潔に説明せよ。ただし、これらの条件における固相および液相の密度は、それぞれ 0.917 g cm^{-3} , 0.999 g cm^{-3} で一定とする。
- V. 多くの物質において、液相のモル体積は、固相のモル体積より大きい。しかし、水の場合、これは当てはまらない。その理由を簡潔に述べよ。

第 2 問 基礎無機化学

以下の問いに答えよ。必要であれば、以下の値を用いよ。

$$\sqrt{2} = 1.414, \sqrt{3} = 1.732, \sqrt{5} = 2.236, \sqrt{7} = 2.646$$

I. 次の物質の下線部の原子の酸化数を答えよ。



II. 硫酸鉄(II)水溶液に関する以下の問いに答えよ。

1. 硫酸鉄(II)水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えると沈殿を生じる。この際の反応式を記せ。
2. 硫酸鉄(II)水溶液にシアン化カリウム水溶液を予め過剰に加えておくと、水酸化ナトリウム水溶液を加えても沈殿を生じない。この際に生じている鉄を含むイオンは何か。また、その立体構造を図示せよ。

III. 鉄は希硫酸に溶解する。この反応に関する以下の問いに答えよ。

1. この溶解反応の反応式を記せ。
2. 上記の反応で得られた溶液に過酸化水素水を加えると、溶液の色が変化する。過酸化水素水添加の前後での色を答えよ。その理由も説明せよ。
3. 問 III. 2 で生じる反応の反応式を記せ。

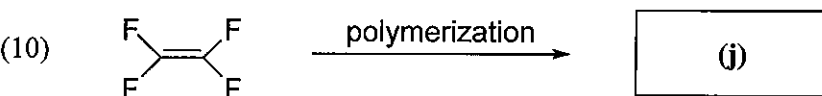
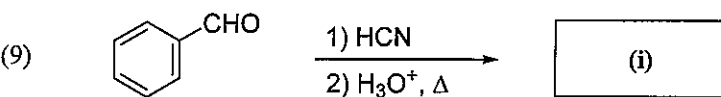
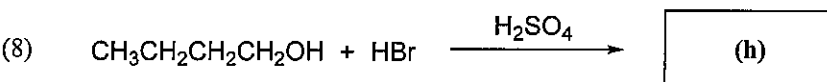
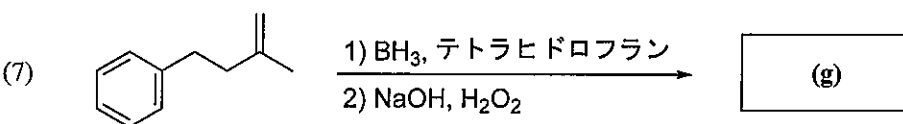
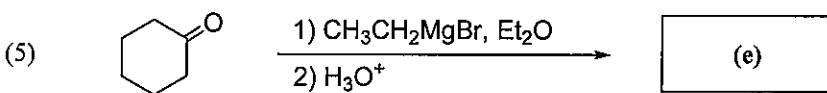
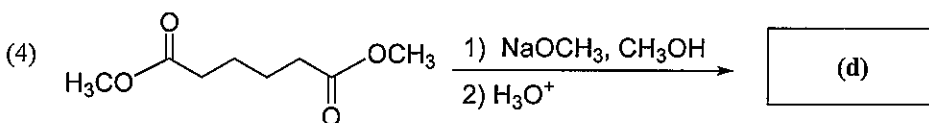
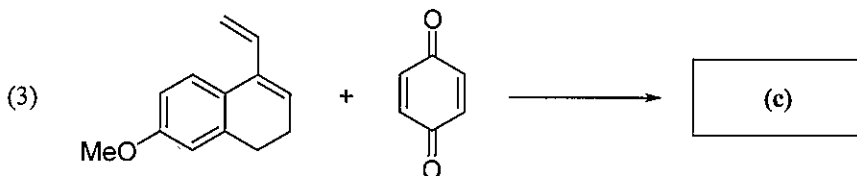
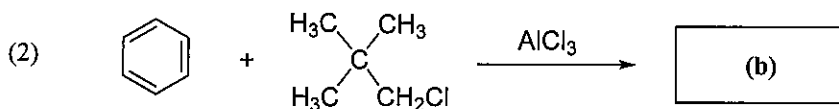
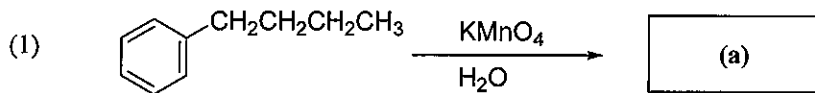
IV. 鉄は大気圧、室温では体心立方格子構造をとる (α 鉄) が、加熱すると 912 °C で面心立方格子構造をとる (γ 鉄)。さらに、1394 °C で再び体心立方格子構造に変わり (δ 鉄)、1538 °C で融解する。鉄の結晶構造に関する以下の問いに答えよ。

1. 体心立方格子構造と面心立方格子構造では、原子の空間充填率が高いのはどちらか。
2. 体心立方格子と面心立方格子の構造をとる鉄について、鉄原子間のすき間を占めることができる原子 (格子間原子) の直径の最大値を有効数字 2 桁でそれぞれ計算せよ。ただし、原子は最密構

造を形成する剛体球であると仮定し, 体心立方格子構造の鉄の格子定数は 0.287 nm , 面心立方格子構造の鉄の格子定数は 0.358 nm であるとせよ。また, この計算結果に基づいて, γ 鉄が α 鉄よりも高濃度の炭素を含むことができる理由を説明せよ。

第 3 問 基礎有機化学

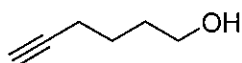
I. 以下の反応における主生成物(a)-(j)の構造式を描け。



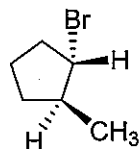
II. 問 I の反応(2), (3), (4)は, いずれも人名反応である。それぞれの反応名を記せ。

III. 次の化合物(k), (l)を IUPAC の規則に従って命名せよ。

(k)



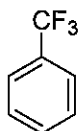
(l)



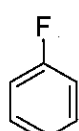
IV. 下記の問いに答えよ。

1. 次の化合物(m)-(t)の中から, H_2SO_4 存在下で HNO_3 によりニトロ化を行ったとき, メタ位が選択的にニトロ化されるものを全て選べ。

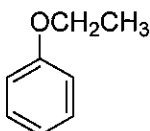
(m)



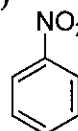
(n)



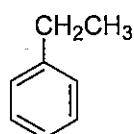
(o)



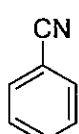
(p)



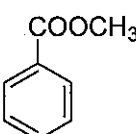
(q)



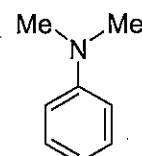
(r)



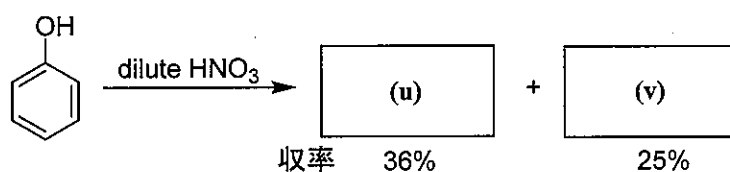
(s)



(t)



2. 次の反応で得られる化合物(u)は, (v)よりも沸点が低い。化合物(u), (v)の構造式を描け。また, 沸点が異なる理由について簡潔に説明せよ。



第 4 問 物理化学

- I. $x=0$ と $x=L$ における 2 つの壁に制限されている一次元の箱の中の質量 m の一粒子について考える。波動関数 $\phi_n(x)$ を用いて、粒子のシュレーディンガー方程式は以下のように表される。

$$\frac{d^2\phi_n(x)}{dx^2} + \left(\frac{8\pi^2m}{h^2}\right)\{E - V(x)\}\phi_n(x) = 0 \quad (1)$$

h : プランク定数, E : エネルギー固有値,
 $x \leq 0$ と $L \leq x$ のとき $V(x) = \infty$, $0 < x < L$ のとき $V(x) = 0$

以下の問いに答えよ。

- 境界条件が $\phi_n(0) = 0$, $\phi_n(L) = 0$ であるとき、波動関数は、 $\phi_n(x) = A \sin(n\pi x/L)$ で表される。 L を用いて、規格化定数 A を求めよ。
- n を用いて、粒子のエネルギー固有値 E を示せ。ここで、粒子が持つ最低エネルギーは 0 ではない。この最低エネルギーの名称を答えよ。
- $n = 3$ における粒子の確率密度関数を図で描け。図には、極大値とその位置を明示せよ。
- 共役ポリエン $\text{H}-(\text{CH}=\text{CH})_k\text{H}$ の π 電子を、一次元の箱の中の粒子として考える。 k の関数として、最高被占分子軌道 HOMO と最低空分子軌道 LUMO との間のエネルギー差を示せ。ただし、 π 共役長は、炭素-炭素結合に沿った両端の炭素原子間の距離を計算することにより、 k の関数として得られることとし、全ての炭素-炭素結合の長さは l とする。

II. 水素分子の電子状態について、以下の問いに答えよ。

- 水素原子の 1 電子ハミルトニアンは、以下のように表される。

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2)$$

h : プランク定数, m_e : 電子の質量, e : 電気素量,
 ϵ_0 : 真空の誘電率, r : 電子と原子核間の距離

原子核 a と電子間の距離を r_a , 原子核 b と電子間の距離を r_b , 原子核 a と原子核 b 間の距離を R_{ab} としたとき, 水素分子イオン H_2^+ の 1 電子ハミルトニアンを示せ。

2. LCAO (linear combination of atomic orbitals) 近似を用いた分子軌道法では, 水素分子イオン H_2^+ の永年行列式は以下のように表される。

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (3)$$

$$\alpha = \int \phi_a^* \hat{H} \phi_a d\tau = \int \phi_b^* \hat{H} \phi_b d\tau \quad (4)$$

$$\beta = \int \phi_a^* \hat{H} \phi_b d\tau = \int \phi_b^* \hat{H} \phi_a d\tau \quad (5)$$

$$S = \int \phi_a^* \phi_b d\tau = \int \phi_b^* \phi_a d\tau \quad (6)$$

ここで, ϕ_i は原子核 i の 1s 軌道の波動関数である。この永年行列式を解き, α , β , S を用いて, 結合性軌道 ϕ_H と反結合性軌道 ϕ_L について波動関数とエネルギー固有値を示せ。

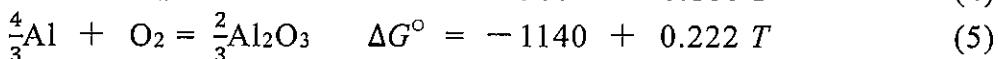
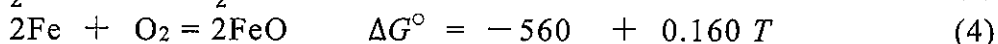
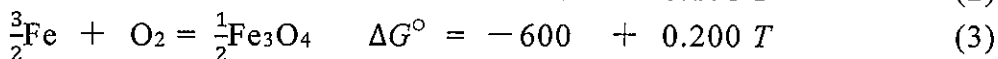
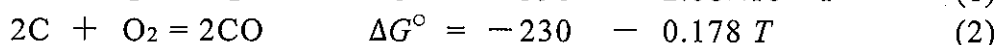
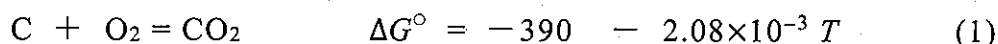
3. 問 II. 2 の答えに基づいた分子軌道エネルギー準位図を用いて, 水素分子 H_2 の全ての電子配置を示せ。また, これら電子配置のスピ量子数とスピン多重度を答えよ。

第 5 問 無機化学

I. 炭素およびケイ素の化合物の常温常圧での構造に関する以下の問いに答えよ。

1. 炭素は単結合によりダイヤモンドを形成する。また、炭素—炭素間に二重結合や三重結合を形成することができる。一方、ケイ素の場合、単結合によりシリコン結晶を形成するが、ケイ素—ケイ素間では多重結合を形成しにくい。この違いが生じる理由を説明せよ。
2. 炭素の酸化物は分子状気体である。一方、ケイ素の酸化物の場合、通常 SiO_2 を化学組成式とした固体である。この違いが生じる理由を説明せよ。

II. 黒鉛、鉄、アルミニウムの酸化反応の反応式と、それらの反応の標準ギブズエネルギー変化 ΔG° (kJ mol^{-1}) の温度依存性を、以下に示す。また、これらの式を図に表すと図 5.1 となる。ここで、温度 T (K) は 300~2300 K の範囲のみを考え、状態変化による影響は無視する。以下の問いに答えよ。



1. 反応(1), (2), (5)では、 ΔG° の温度依存性が異なる。その理由を説明せよ。
2. (1)~(4)の反応のみが起こると仮定する。剛直な容器に等モルの黒鉛、鉄、FeO を入れ、室温で真空排気を行った後に、1500 K に加熱した。このときの主生成物を答えよ。
3. Al_2O_3 を Al に還元することを試みる。反応(5)からだけでは Al 生成反応は自発的に進行しない。そこで、反応(1)から(4)のいずれかと反応(5)を組み合わせることで還元を促進させることを考える。4組の還元反応における標準ギブズエネルギー変化 ΔG° を温度 T の関数でそれぞれ示せ。

4. 上記4つの還元反応の中で、標準ギブズエネルギー変化の観点からAl生成に最も適切な反応を選べ。また、その反応が自発的に起こる温度範囲を答えよ。
5. 工業的には Al_2O_3 からAlへの還元は、1300 K程度の温度で、炭素電極を用いた電解製錬によって行われる。もし、炭素電極の代わりに不活性な電極を用いると、必要な電気エネルギーはどのように変化するか、理由とともに述べよ。

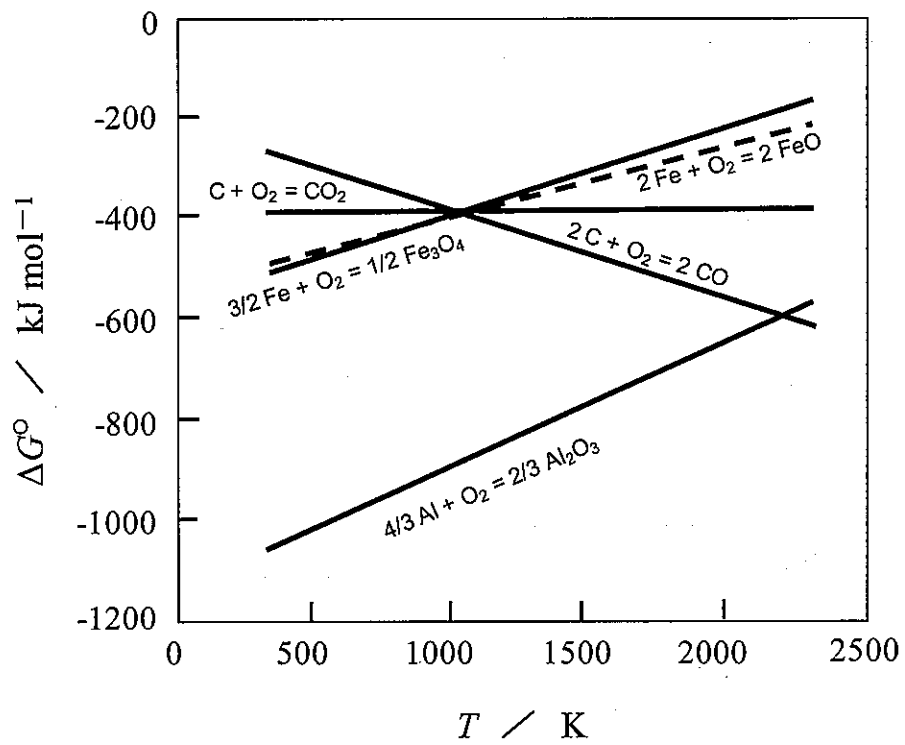
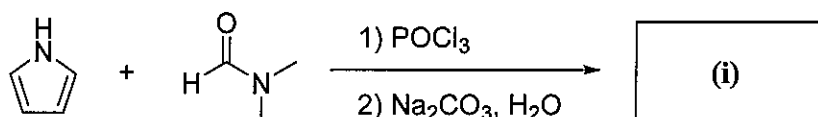
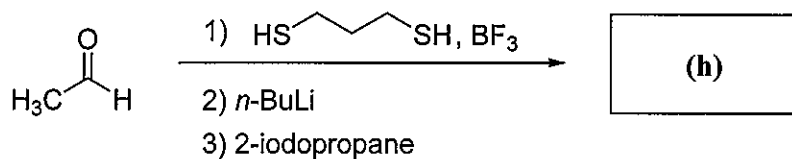
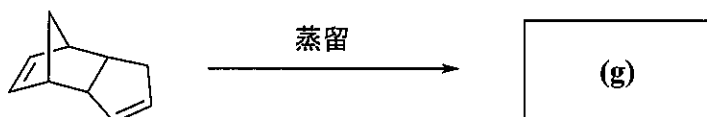
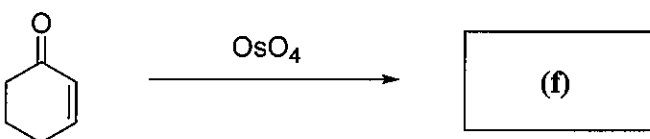
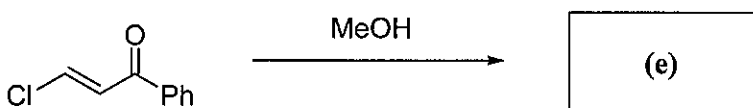
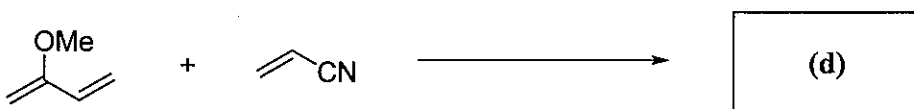
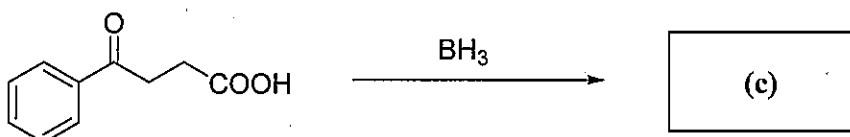
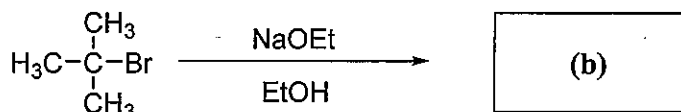
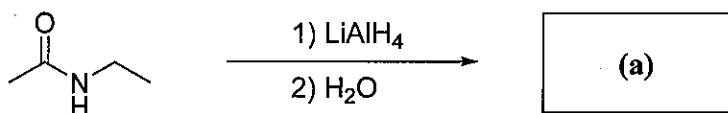


図 5.1

第 6 問 有機化学

I. 以下の反応における主生成物(a)–(i)の構造式を描け。化合物(f)については立体化学に注意して描け。

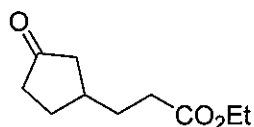


II. 次の現象の理由を説明せよ。必要があれば図を用いてもよい。

1. 2-クロロ-2-メチルプロパンの加水分解では、溶媒の極性が增大すると反応速度が大きくなる。
2. ベンゼンに過剰量の D_2SO_4 を作用させたところ、 1H -NMR スペクトルにおいてベンゼン由来のシグナルが消失した。
3. シクロペンタン-1,2-ジオンは、溶液中でほぼ完全にモノエノール体として存在している。

III. 以下の問いに答えよ。

1. 塩基として NaOEt を作用させたときに、化合物(j)から生成するモノエノラートイオンの構造式を全て描け。



(j)

2. 化合物(j)を NaOEt の存在下で分子内クライゼン縮合した後に酸処理をしたところ、1種類のジカルボニル化合物が得られた。この生成物の構造式を示し、得られる縮合体が1種類のみである理由を説明せよ。必要があれば説明に図を用いてもよい。

第 7 問 分析化学

温泉法によれば、湧出水 1 kg 中に、表 7.1 に示した物質のいずれかが、それぞれの右欄に示した量以上含まれているものは温泉とみなされる。また、これらの物質を分析するための装置が表 7.2 に示されている。

温泉水に含まれる物質（表 7.1 に示したもの）の、表 7.2 に示した装置を用いた分析に関する以下の問いに答えよ。

表 7.1

物 質	含有量
CO ₂	250 mg
Li ⁺	1 mg
Sr ²⁺	10 mg
Ba ²⁺	5 mg
Fe ²⁺ + Fe ³⁺	10 mg
Mn ²⁺	10 mg
H ⁺	1 mg
Br ⁻	5 mg
I ⁻	1 mg
F ⁻	2 mg
HAsO ₄ ²⁻	1.3 mg
HAsO ₂	1 mg
S [HS ⁻ +S ₂ O ₃ ²⁻ +H ₂ S に 対応するもの]	1 mg
HBO ₂	5 mg
H ₂ SiO ₃	50 mg
NaHCO ₃	340 mg
Rn	74 Bq
Ra	10 ⁻⁸ mg

表 7.2

分析装置
原子吸光光度計
可視・紫外吸光光度計
水素イオン濃度計
イオンクロマトグラフ
液体シンチレーションカウンター
水銀用原子吸光分析装置

- I. ある温泉水の pH が 2.3 であるとき、この温泉水の水素イオン濃度はいくらであるか。有効数字 1 桁で答えよ。必要であれば、以下の値を用いよ。

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

- II. 原子吸光光度計を用いた定量分析の原理と装置構成を説明せよ。
- III. 原子吸光光度計を用いることにより定量分析が可能な物質をすべて答えよ。
- IV. 固定相に第四級アンモニウム基を有する樹脂を用いたイオンクロマトグラフで分離が可能な物質をすべて答えよ。
- V. 表 7.2 に示した分析装置を用いて Fe^{2+} と Fe^{3+} の濃度を区別して分析する。用いることができる分析装置を 2 種類選び、それぞれの分析法の原理を説明せよ。また、それぞれの分析法を用いて Fe^{2+} と Fe^{3+} を区別して定量する方法を説明せよ。

草 稿 用 白 紙