

平成 25 年度

大学院入学試験問題

化 学

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. 3問すべてに解答すること。
4. 解答用紙3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。

第 1 問

I. 化学結合に関する以下の問いに答えよ。

1. H 原子および F 原子の原子価軌道から HF 分子の結合性軌道および反結合性軌道が生成される。このとき、HF 分子の結合性軌道、HF 分子の反結合性軌道、H 原子の原子価軌道、F 原子の原子価軌道のエネルギーの相対関係を図示せよ。また、HF 分子の結合性軌道の電子が F 原子に偏る理由を分子軌道から説明せよ。
2. 水溶液中の $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 錯体における Ti^{3+} の d 軌道は t_{2g} 軌道と e_g 軌道に分裂している。 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 水溶液が赤紫色を呈する理由を t_{2g} 軌道と e_g 軌道を用いて説明せよ。
3. O_2 分子の分子軌道は図 1.1 のように表される。基底状態の O_2 分子が常磁性を示す理由を説明せよ。

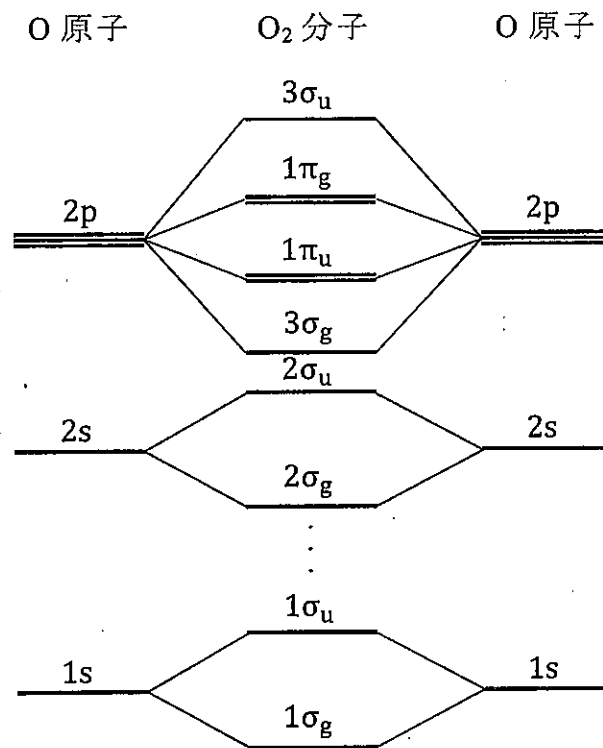


図 1.1

4. 常温において固体である金属や絶縁体を考える。金属と絶縁体の電気伝導度に大きな違いが生じる理由をエネルギーバンド図を用いて簡単に説明せよ。

II. 紫外・可視吸光分光分析法に関する以下の問いに答えよ。

水溶液中の化合物 A は波長 472 nm で吸収極大を示す。水溶液中の化合物 B は波長 502 nm で吸収極大を示す。波長 472 nm での A, B のモル吸光係数はそれぞれ $2.0 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $4.0 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ である。また、波長 502 nm での A, B のモル吸光係数はそれぞれ $2.0 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $5.0 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ である。

以下の問いでは、ランベルト-ベールの法則で定義される光学セルの光路の長さは 1.0 cm とする。また、単位 M はモル濃度 [mol L^{-1}] である。

1. A の水溶液が波長 472 nm で 10% の透過率を示した。A の水溶液の波長 472 nm における吸光度を求めよ。さらに、A のモル濃度 [M] を求めよ。
2. A と B の混合水溶液が波長 472 nm, 502 nm でそれぞれ 0.44, 0.54 の吸光度を示した。A, B のモル濃度 [M] をそれぞれ求めよ。

III. 水の電気分解に関する以下の問いに答えよ。

電解セルに希硫酸水溶液を入れ 1.50 A の電流を 180 分間流して水の電気分解を行った。温度は 27 °C, 圧力は $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ であった。

以下の問いでは、計算に下記の値を用いよ。

ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$, 気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$,
 $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$, $1 \text{ Pa} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$

1. 純粋な水では電気分解は容易には進行しない。この理由を説明せよ。
2. 陽極および陰極で起こる反応の反応式をそれぞれ記せ。
3. 電解セルに流れた電気量 [C] を求めよ。
4. 発生した $\text{H}_2(\text{g})$ と $\text{O}_2(\text{g})$ の体積 [m^3] を求めよ。 $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$ は理想気体と考えてよい。

第 2 問

- I. 水素原子のシュレディンガー方程式を、ハミルトニアン \hat{H} と波動関数 Ψ を用いた以下の式で表すとする。

$$\hat{H}\Psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \Psi = E\Psi$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}, \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

h : プランク定数, m_e : 電子の質量, E : エネルギーの固有値,
 e : 電気素量, ϵ_0 : 真空の誘電率, r : 電子と原子核間の距離

ここでハミルトニアン \hat{H} の第一項は電子の運動エネルギーに関わる演算子, 第二項は原子核と電子間のポテンシャルエネルギーである。このシュレディンガー方程式について, 以下の問いに答えよ。なお, 波動関数 Ψ は以下の式で規格化されている。

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\Psi|^2 r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi = 1$$

- 水素原子を参考にして, リチウムイオン Li^+ の場合のハミルトニアン \hat{H} を示せ。ただし, Li^+ の有効核電荷は Z である。
- 水素原子の場合, ボーア半径 a_0 ($= 0.529 \text{ \AA}$) を用いると, $2s$ 軌道, $2p$ 軌道の波動関数 Ψ は以下の式で表される。 $2p_x$ 軌道と $2p_z$ 軌道が直交していることを証明せよ。

$$2s \text{ 軌道: } \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)$$

$$2p_z \text{ 軌道: } \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{r}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \cos\theta$$

$$2p_x \text{ 軌道: } \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{r}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \sin\theta \cos\varphi$$

$$2p_y \text{ 軌道: } \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{r}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \sin\theta \sin\varphi$$

- 水素原子の $2s$ 軌道の波動関数 Ψ を, r を横軸として図示せよ。また, この波動関数 Ψ の節 (node) の位置を計算し, 明示せよ。

II. 以下の化学反応により，化合物 A と化合物 B から化合物 A B が生成する。



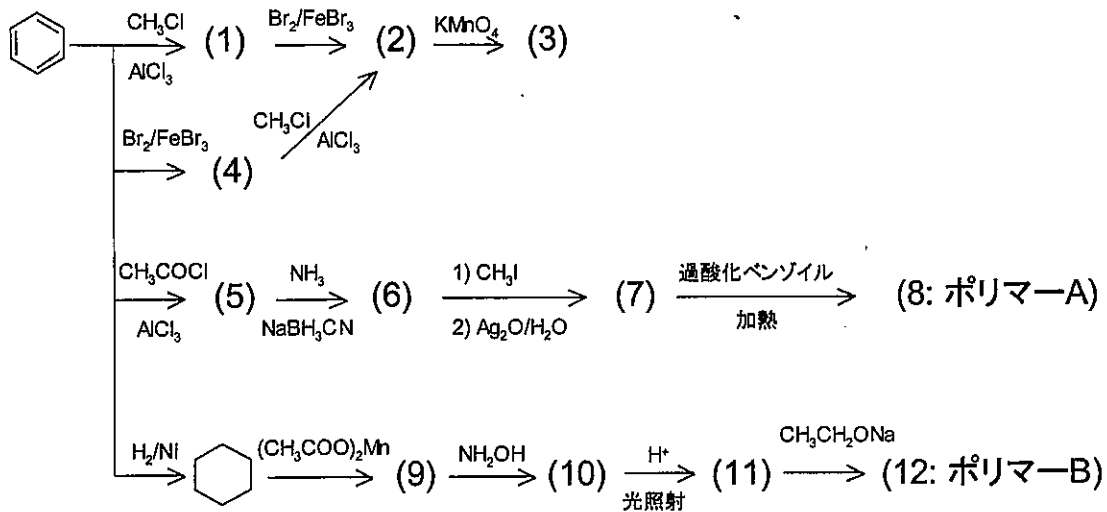
この化学平衡に関する以下の問いに答えよ。

気体定数 R を $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ， $\log_e x = 2.30 \log_{10} x$ とする。

1. 17°C における平衡定数は， $K = 1.00 \times 10^5$ である。 17°C における反応のギブス自由エネルギー変化 ΔG を求めよ。
2. 87°C における平衡定数は， $K = 1.00 \times 10^4$ である。反応のエントルピー変化 ΔH を求めよ。
3. 27°C における反応のエントロピー項， $-T \Delta S$ を求めよ。

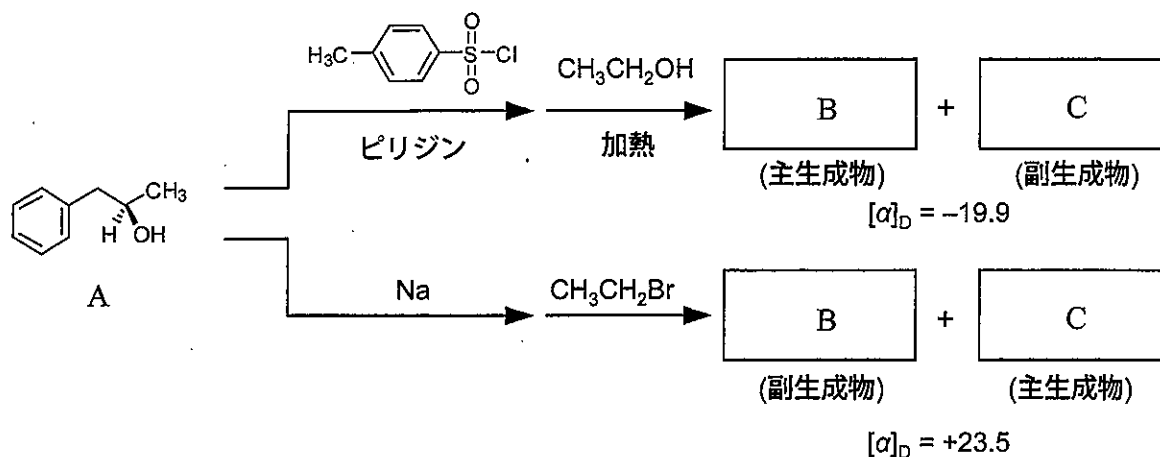
第3問

I. ベンゼンを出発原料とする下記の反応について、以下の問いに答えよ。



- (1)-(12)にあてはまる化合物の構造式を記述せよ。
- ポリマーA およびポリマーB の名称を答えよ。
- ポリマーA とポリマーB の代表的な用途について、化学構造の観点から 100 文字程度で説明せよ。
- 別のモノマーから出発して、ポリマーB を合成する経路を 50 文字程度で説明せよ。ただし末端構造や分子量の違いは考慮しなくて良い。

II. 下に示す化合物 A から出発する 2 つの反応経路によって、互いにエナンチオマーの関係にある化合物 B と C の混合物が生成した。しかし混合物の比旋光度 $[\alpha]_D$ は 2 つの反応経路で異なっていた。以下の問いに答えよ。



1. 化合物 A を R, S 配置も含めて命名せよ。
2. 化合物 B, C の立体構造を描け。
3. なぜ混合物の比旋光度の符号が 2 つの反応経路で逆になったのか。反応の機構からその理由を説明せよ。

III. 4-メチルアニリンを過剰量の臭素と反応させると、2,6-ジブロモ置換体が生成する。一方、4-メチルアセトアニリドを過剰量の臭素と反応させると、2-ブロモ置換体が生成する。この反応性の違いについて、4-メチルアニリンと 4-メチルアセトアニリドの共鳴構造を描いて説明せよ。

