

平成24年10月入学, 平成25年4月入学  
大学院自然科学研究科 博士前期課程 分子科学専攻  
試験問題 <一般入試>

専 門 科 目

化 学

注意事項

- 1 解答はじめの合図があるまでは, 注意事項を読むだけで, 問題冊子や解答用紙等に触れてはいけません.
- 2 問題冊子は1冊, 解答用紙は13枚, 下書き用紙は1枚です.
- 3 すべての解答用紙に受験番号を記入してください.
- 4 各問題の解答は, それぞれ指定された解答用紙に記入してください.
- 5 解答用紙のホッチキスは, 外さないでください.
- 6 試験終了後, 問題冊子と下書き用紙は必ず持ち帰ってください.

平成24年10月入学, 平成25年4月入学  
大学院自然科学研究科 博士前期課程 分子科学専攻  
試験問題 <一般入試>

【試験科目：専門科目（化学）】

I 次の問題1と2に答えよ。解答はそれぞれ所定の用紙に書け。

問題1 以下の問1～4に答えよ。この問題では温度、圧力、体積、内部エネルギー、エンタルピー、エントロピーをそれぞれ  $T, p, V, U, H, S$  によりあらわしている。

問1 内部エネルギーの無限小変化は  $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$  で与えられるこ

とに注意して、 $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_V + \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$  であることを示せ。ただ

し、 $C_V$  は定容熱容量である。また、この変化における仕事は体積変化によるものだけであり、物質量は一定であると仮定する。

問2 定圧熱容量  $C_p$  と  $C_V$  との差は  $C_p - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$  であることを示せ。

問3 理想気体1モルの  $C_p - C_V$  を計算せよ。

問4 適当な物質を一種類選び、その物質の  $T$  と  $p$  に対する相図を描け。また、そこにおける相境界と Clausius-Clapeyron の式  $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$  との関連について、簡潔に説明せよ。

問題2 半径  $a$  の円の円周上を運動するように制限された、質量  $m$  の粒子に対するシュレディンガー方程式は、

$$\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2\psi(\theta)}{d\theta^2} = E\psi(\theta) \quad (i)$$

と与えられる。ここで  $I = ma^2$  は慣性モーメント、 $\theta$  は円周上の粒子の位置を記述する角度である。以下の問1～4に答えよ。

問1 (i)式を満たす波動関数が  $\psi(\theta) = Ae^{in\theta}$  であることを示し、境界条件  $\psi(\theta) = \psi(\theta+2\pi)$  を考慮して、

$$E = \frac{n^2\hbar^2}{2I} \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

であることを示せ。

問2 波動関数を規格化せよ。

問3 波動関数が直交系を形成することを証明せよ。

問4 ベンゼンの自由電子モデル (6 個の  $\pi$  電子) に適用し、最初に起こる遷移の波長を表す式を与えよ。

II 次の問題1～3に答えよ。解答はそれぞれ所定の用紙に書け。

問題1 水素原子に関する以下の問1～5に答えよ。

問1 主量子数  $n=1$  の状態における軌道角運動量 ( $l$ )、スピン角運動量 ( $s$ )、全角運動量 ( $j$ ) および原子の項の記号を求めよ。

問2 主量子数  $n=2$  の状態における軌道角運動量 ( $l$ )、スピン角運動量 ( $s$ )、全角運動量 ( $j$ ) および原子の項の記号を求めよ。

問3 主量子数  $n=2$  の状態から  $n=1$  の状態への遷移によって生じるスペクトルは二重線となることが期待される。この現象を問1と2の原子の項を用いて説明せよ。

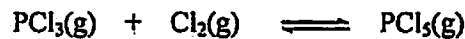
問4 軌道角運動量、スピン角運動量および全角運動量に対応する演算子をそれぞれ  $\hat{l}$ 、 $\hat{s}$  および  $\hat{j}$  とすると、

$$\hat{l} \cdot \hat{s} = (1/2)(\hat{j}^2 - \hat{l}^2 - \hat{s}^2)$$

となることを示せ。ただし、 $\hat{j} = \hat{l} + \hat{s}$  である。

問5 主量子数  $n=3$ 、電子配置  $3d^1$  の状態における原子の項の記号は  ${}^2D_{3/2}$  と  ${}^2D_{5/2}$  である。これらの準位におけるスピン軌道相互作用  $\zeta(\hat{l} \cdot \hat{s})$  によるエネルギーを、問4で示した関係式を利用して各々求めよ。ただし、 $\zeta$  は原子単位で表した定数である。

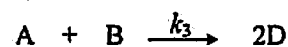
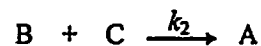
問題2 次の平衡反応、



500 K において、 $\Delta G^\circ$  および  $\Delta H^\circ$  は、それぞれ  $13.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  および  $-69.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。この反応の 700 K における  $\Delta G^\circ$  および平衡定数  $K_p$  を求めよ。 $\Delta H^\circ$  および  $\Delta S^\circ$  は温度に依存しないと仮定する。必要ならば、 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  を用いよ。

問題3 次のような反応機構をもつ反応について、以下の問1および2に答えよ。

ただし、時間  $t=0$  のとき A だけしか存在しないとする。また、 $k_1, k_2, k_3$  は反応速度定数とする。

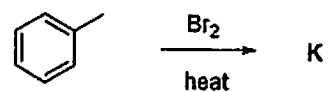
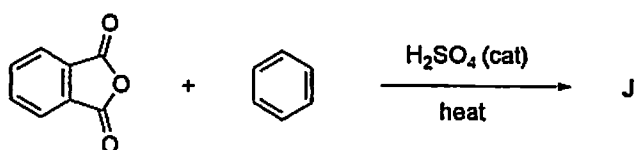
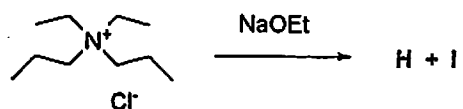
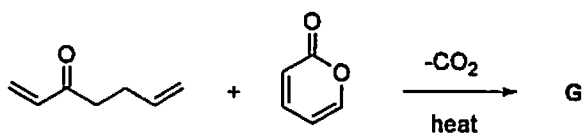
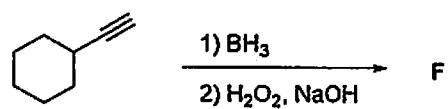
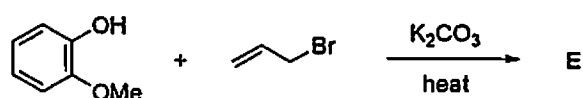
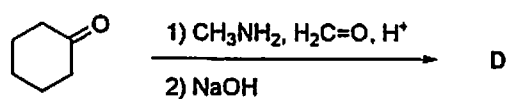
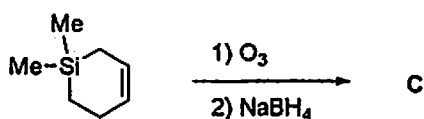
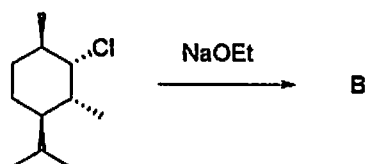
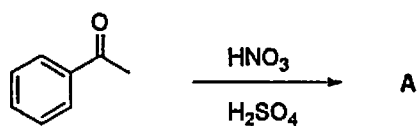


問1 中間体 B について定常状態近似を適用し、A の減少速度および D の生成速度を表す微分式を書け。

問2 D が生成する反応は、反応の初期では、A に関して一次であるが、反応が進行すると、A に関して二次になることを示せ。

Ⅲ 次の問題 1 と 2 に答えよ。解答はそれぞれ所定の用紙に書け。

問題 1 以下の反応において、予想される主生成物 A ~ K の構造を書け。必要なら立体化学も示せ。



問題2 プロペンへの HBr 付加反応は Markovnikov 則に従う生成物 1 を主生成物として与えるが、酸素や少量の過酸化物の影響で生成物 2 を優先的に与えることも知られている。以下の問 1～3 に答えよ。

問1 化合物 1 および 2 の構造を書け。

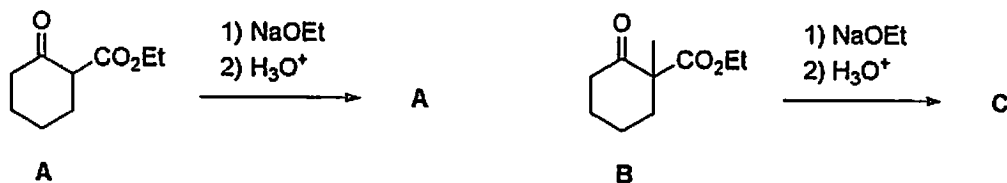
問2 Markovnikov 型付加において 1 が主生成物となる理由を説明せよ。

問3 生成物 2 を与える反応機構を書け。過酸化物として R-O-O-R が存在しているものとする。

IV 次の問題1と2に答えよ。解答はそれぞれ所定の用紙に書け。

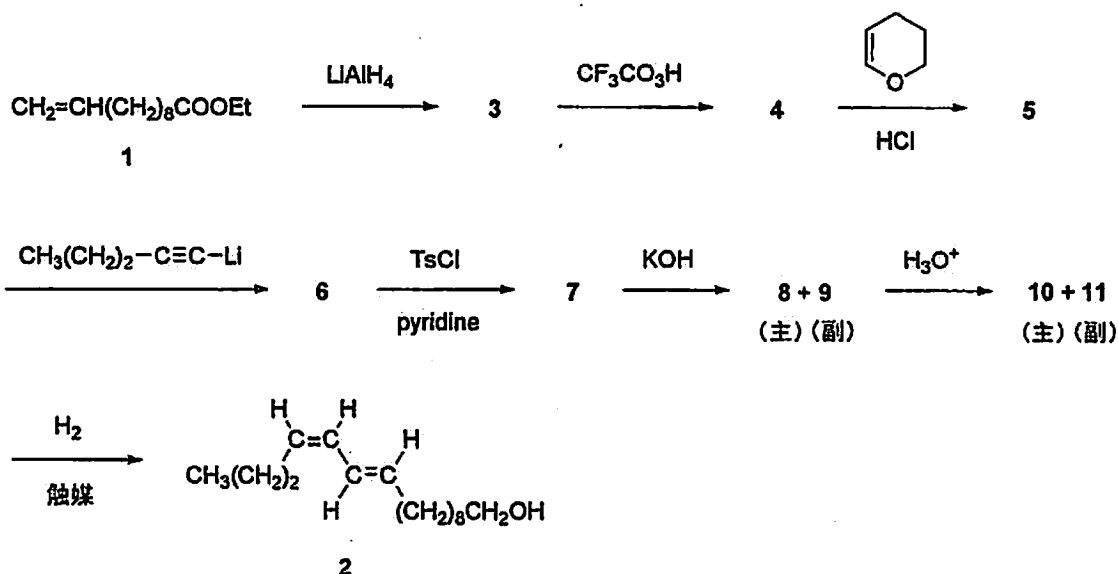
問題1 以下の問1と2に答えよ。

問1 化合物 A に対してナトリウムエトキシドを作用させた後、酸処理を行ったところ未反応の A が得られるのみであった。一方、化合物 B に対して同様の操作を行うと、同じ分子式をもつ構造異性体 C が生成する。これらの結果を説明せよ。化合物 C の構造も示すこと。



問2 臭素分子によるアセトンの臭素化反応において、酢酸を用いた場合と水酸化ナトリウムを用いた場合では異なる結果を与える。それぞれどのような反応が起こるのかを反応機構とともに示せ。また、その違いを説明せよ。

問題2 以下の反応スキームは、ウンデシレン酸エチル (1) からフェロモンの1種であるボンピコール (2) を合成する経路を示している。以下の問1～3に答えよ。



問1 化合物 4 から化合物 5 への変換反応は、ある官能基の保護を目的としている。化合物 4 と 5 の構造式を示すとともに、この変換反応の反応機構を書け。

問2 化合物 7 に KOH を作用させると、2種類の生成物 8 と 9 が生じた。さらに 8 と 9 の混合物に対して希硫酸を作用させると、化合物 10 と 11 が生成した。副生成物である化合物 11 の  $^1\text{H}$  NMR を測定したところ、5.5 ppm 付近にカップリング定数 12 Hz をもつ二重線が観測された。化合物 11 の構造式を書け。

問3 化合物 10 に対し、ある触媒を用いて立体選択的な部分還元（水素添加）をおこない、最終目的生成物 2 を合成した。この変換反応に用いられる触媒の名称と、その中に含まれている遷移金属を元素記号で書け。



V 次の問題 1 と 2 に答えよ。解答はそれぞれ所定の用紙に書け。

問題 1 フッ化水素 HF について以下の問 1 から 5 に答えよ。

問 1 HF の双極子モーメント  $\mu$  は 1.98 D であり、結合距離  $r$  は  $0.917 \times 10^{-10}$  m である。電子の電荷  $e = 1.602 \times 10^{-19}$  C,  $1 \text{ D} = 3.336 \times 10^{-30}$  Cm であるとするとき、HF 結合のイオン性を有効数字二桁で % で示せ。なお、途中の計算の過程を、単位換算もわかるように記載すること。

問 2 H の 1s 原子軌道と F の 2s, 2p 原子軌道のエネルギーレベルを、それぞれのイオン化エネルギーを考慮して、相対的エネルギー関係がわかるように図示せよ。このとき縮退しているものは、それがわかるように示すこと。

問 3 問 2 に図示した H の 1s 原子軌道と F の 2s, 2p 原子軌道をもとに、HF の分子軌道エネルギー図を作成せよ。このとき縮退しているものは、それがわかるように示すこと。また、分子軌道エネルギー準位にはそれぞれの特性 ( $\sigma$  性,  $\pi$  性, 非結合性など) がわかるように表示し、分子軌道がどの原子軌道の重ね合わせから作られているかがわかるように、線をつなぐこと。

問 4 問 3 に図示した分子軌道エネルギー準位をもとに結合次数を求めよ。また、その結合次数を得るにいたった理由を 50 字以内で記載せよ。

問 5 問 3 に図示した分子軌道エネルギー準位と、問 4 の解答をもとにすると、HF における負の部分電荷はどこに局在しているといえるかを述べよ。また、50 字以内でその理由を述べよ。

問題2 以下の問1～5に答えよ。

問1 半径 $r$ の球からなる最密充填固体の八面体および四面体間隙の中に入れることができる球の最大半径(それぞれ $r_0$ ,  $r_1$ とする)を求めよ。

問2 窒化チタンの場合, 侵入型合金の形成は可能か? その理由と共に述べよ。ただし, チタンは六方最密充填構造をとる。ここで, Ti, Nの半径は以下の値とする。

Tiの原子半径 147 pm : Nの共有結合半径 54 pm

問3  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_2^+$ について, VSEPR則に基づいてそれぞれの構造を推定せよ。また,  $\text{NO}_2$ 分子について, その磁氣的性質について論ぜよ。 $\text{NO}_2$ が固体となったときにはどのような構造, 磁氣的性質を有すると考えられるか述べよ。

問4 N-NとP-P間の単結合, 二重結合, 三重結合の強さ(結合エネルギー)が下の表に与えてある。また, As-Asの単結合の強さ(結合エネルギー)も与えてある。以下の(1)から(3)に答えよ。

- (1) これを使って, Nだけが三重結合の二原子分子として化学的に安定に存在することを示せ。また, そのようになる理由を考察せよ。
- (2) P-P単結合エネルギーがN-N単結合エネルギーやAs-As単結合エネルギーよりも大きい理由を考察せよ。
- (3) P=P三重結合がN=N三重結合のエネルギーよりも著しく小さい理由について考えを述べよ。

Type of bond	Bond energy ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
N-N	163
P-P	201
As-As	180
N=N	409
P=P	310
N≡N	946
P≡P	480

問5 下の表に示す一連の水素化物 $\text{EH}_3$ におけるH-E-H角の傾向を解釈し, 説明せよ。

$\text{EH}_3$	H-E-H angle ( $^\circ$ )
$\text{NH}_3$	106.7
$\text{PH}_3$	93.5
$\text{AsH}_3$	92
$\text{SbH}_3$	91.5

VI 次の問題 1 と 2 に答えよ。解答はそれぞれ所定の用紙に書け。

問題 1 次の問 1 ～ 5 に答えよ。溶存化学種の活量係数はすべて 1 とする。また、計算過程も書くこと。計算に必要な定数は、以下の値とし、特にことわらない限り、解答は有効数字二桁で答えよ。

$$\text{水のイオン積} : K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2$$

$$\text{AgCl の溶解度積} : K_{sp(\text{AgCl})} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.0 \times 10^{-10} \text{ (mol/L)}^2$$

$$\text{PbCl}_2 \text{ の溶解度積} : K_{sp(\text{PbCl}_2)} = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = 2.4 \times 10^{-4} \text{ (mol/L)}^3$$

$$\text{Ag(NH}_3\text{)}^+ \text{ の生成定数} : \beta_1 = [\text{Ag(NH}_3\text{)}^+]/[\text{Ag}^+][\text{NH}_3] = 2.5 \times 10^3 \text{ (mol/L)}^{-1}$$

$$\text{Ag(NH}_3\text{)}_2^+ \text{ の生成定数} : \beta_2 = [\text{Ag(NH}_3\text{)}_2^+]/[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2 = 2.5 \times 10^7 \text{ (mol/L)}^{-2}$$

- 問 1 純水に対する AgCl と PbCl<sub>2</sub> の溶解度  $S$  (mol/L) をそれぞれ求めよ。
- 問 2  $1.0 \times 10^{-2}$  mol/L の HCl 水溶液に対する AgCl の溶解度  $S$  (mol/L) を求めよ。
- 問 3  $1.0 \times 10^{-3}$  mol の AgCl を 100 mL の NH<sub>3</sub> 水溶液に完全に溶解するために必要な NH<sub>3</sub> の最小の平衡濃度はいくらか。
- 問 4  $1.0 \times 10^{-1}$  mol/L の H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 水溶液における電荷収支式、およびリン酸の物質収支式を記せ。
- 問 5  $2.00 \times 10^{-8}$  mol/L の HCl 水溶液の pH を小数点以下第二位まで求めよ。

問題2 マンガンは原子番号 25, レニウムは原子番号 75 で, どちらも 7 族元素である. 種々のマンガンまたはレニウム錯体に関する以下の問 1 と 2 に答えよ.

問1 マンガンは多様な酸化状態の化合物を形成することができる. マンガン化合物に関する以下の問いに答えよ.

- (1) マンガン(0) のカルボニル錯体で, 18 電子則に基づいて安定と予想される分子の構造を図示せよ.
- (2) ヘキサアクアマンガン(II) イオン  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  の水溶液はほぼ無色である. この理由を, 錯イオンの d 電子状態と電子遷移の選択則に基づいて説明せよ.
- (3) ミョウバンといわれる化合物は  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  の組成をもつ複塩であり,  $\text{M}^{\text{III}}$  は 6 つの  $\text{H}_2\text{O}$  が配位したヘキサアクア金属(III) イオン  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  として存在している. 代表的なカリウムアルミニウムミョウバン  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  の他にも,  $\text{Al}^{\text{III}}$  の代わりに  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{III}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$  などのミョウバンが知られている. しかし, マンガンミョウバン  $\text{KMn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  には, アルミニウムミョウバンやクロムミョウバン  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , 鉄ミョウバン  $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  とは構造上の明らかな相違点が観測される. どのような相違点か. また, その理由はどのように説明できるか.
- (4) マンガン(VII) のオキソ酸イオンは非常に強力な酸化剤であり, 可視領域にモル吸光係数の非常に大きな吸収帯を示す. このオキソ酸イオンに酸性条件下で過酸化水素を加えると, 気体を発生しながらほぼ無色の溶液になった. 一方, 同様の反応を塩基性溶液中で行うと, 褐色の沈殿が得られた. この各々の反応を反応式 (もしくは 2 つの半反応式) を用いて説明せよ.

問2 レニウム(III) 二核錯体  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  には, 金属—金属間に  $\delta$  結合が存在する. このレニウム二核錯体に関する以下の問いに答えよ.

- (1)  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  の構造を簡単に図示せよ. ただし, 金属—金属間の  $\delta$  結合に由来する Cl 配位子の立体配置がわかるように工夫すること.
- (2) この二核錯体中の金属—金属間結合の結合次数はいくらか. d 軌道の軌道エネルギー準位図と電子配置に基づいて説明せよ.