

平成25年10月入学，平成26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15枚，下書き用紙は2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25年10月入学, 平成26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, 2に答えよ. 解答はそれぞれ所定の用紙に書け.

問題1

問1 容器の中に1 molの酸素 O_2 が封入されている. 酸素が気体状態にあるときには理想気体とみなせるものとする. 気体定数は $R=8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ とする. この容器内を系として, 次の(1)~(4)に答えよ.

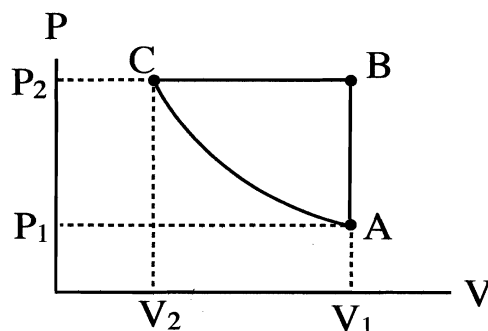
参考データ: 酸素 O_2 の物性値

融点 54 K, 沸点 90 K, 融点における密度: 液体 1.307 g/cm^3 , 固体 1.351 g/cm^3 ,

融解熱 0.444 kJ/mol , 蒸発熱 6.82 kJ/mol (以上 $1 \text{ bar}=10^5 \text{ Pa}$ における値)

臨界温度 155 K, 臨界圧力 50 bar, 分子量 32.00

- (1) 酸素が常に気体状態にある場合を考える. 図に示したように状態 A, B, C を定める. 状態 A, C の温度は T_1 , 状態 B の温度は T_2 とする. 経路 A→C は等温過程, A→B は定積過程, そして B→C は定圧過程である. 経路 A→C および経路 A→B→C について, 酸素の内部エネルギー変化 ΔU , 系になされる仕事 w , 系に与えられる熱 q を R, T_1, V_1, V_2 などを用いて表せ.



(2) 温度を 90 K に保ち、圧力が 0.5 bar になるように系の初期体積を選び、それから体積 V を減少させたときの圧力変化を観察した。体積がある値 V_3 になるまでは体積減少とともに圧力が増大し、 V_3 から V_4 までは圧力が一定値 1.0 bar をとり、さらに体積を減少させると圧力が急激に上昇した。次の(a)~(d)に答えよ。

(a) 初期条件および圧力変化の観察から酸素の状態(相の種類と数)はどのように変化したと推察できるか述べよ。

(b) V_3 (L 単位)を有効数字 2 桁で記せ。

(c) 体積が V_3 から V_4 に減少する過程で系から周囲に放出された熱(kJ 単位)を有効数字 2 桁で記せ。

(d) 体積が V_3 から V_4 に減少する過程のエントロピー変化 ΔS (J/K 単位)を有効数字 2 桁で記せ。

(3) 温度-圧力平面における酸素の相図を定性的に描け。ただし、三重点、臨界点、気液、固液、固気共存曲線、固体、液体、気体領域を図中に指し示し、共存曲線の傾きの正負がわかるようにすること。

(4) 三重点付近における固液共存曲線の傾き dP/dT を a 、気液共存曲線の傾き dP/dT を b とする。次の(a), (b)に答えよ。

(a) 次の不等式から正しいものを一つ選べ。

$$a < 0 < b, \quad 0 < a < b, \quad a < b < 0, \quad b < 0 < a, \quad 0 < b < a, \quad b < a < 0$$

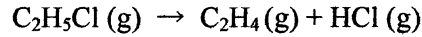
(b) クラウジウス-クラペイロンの式

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

の ΔH 、 ΔV が何を意味するのかを述べた上で、この式から(a)の理由を説明せよ。

問2 (1)～(4)のうち, 2問を選択し, 答えよ.

- (1) クロロエタンは高温で次のように分解する.



これは1次反応であり, 速度定数が $5.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ であることが実験により確認されている. ある時刻で濃度が 0.10 mol/L であるとき, その何秒後に濃度が 0.025 mol/L となるか有効数字2桁で記せ.

- (2) ある化学反応の速度定数 k の温度依存性は

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

であることが実験で確かめられた. ここで A, E_a, R は定数である. 温度を T から $T/(1-x)$ に上昇させると速度定数が2倍になった. x を文字式で記せ.

- (3) 1気圧, 300 K における一酸化炭素を考える. CO の振動状態が基底状態と第一励起状態にある確率 P_0 と P_1 の比 P_1/P_0 を計算し, 有効数字2桁で記せ. ただし, 振動エネルギー準位は

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

であたえられ, $h\nu = 4.52 \times 10^{-20} \text{ J}$, ボルツマン定数 $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ とする.

- (4) 一酸化炭素 CO の並進, 振動, 回転の全自由度について, エネルギー等分配則が成り立つとすれば, 1分子あたりの平均の並進エネルギー, 振動エネルギー, および回転エネルギーの合計は $k_B T$ の何倍になるかを記せ.

また, 1気圧, 300 K において, エネルギー等分配則が当てはまらない自由度があるかどうかを理由とともに記せ.

問題 2

x 軸上で $x=0$ と $x=a$ の間に閉じ込められた質量 m の粒子に対するシュレディンガー方程式は、 $0 \leq x \leq a$ でのポテンシャルエネルギー (V) を零 [$V(x) = 0$] として、

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \quad 0 \leq x \leq a \quad (1)$$

と書け、その解は

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (2)$$

である。次の問 1 ~ 9 に答えよ。必要であれば下記の公式を用いよ。

(公式)

$$\int x \sin^2 \alpha x \, dx = \frac{x^2}{4} - \frac{x \sin 2\alpha x}{4\alpha} - \frac{\cos 2\alpha x}{8\alpha^2}$$

$$\int \sin^2 \alpha x \, dx = \frac{x}{2} - \frac{\sin 2\alpha x}{4\alpha}$$

$$\sin \alpha \sin \beta = \frac{1}{2} \cos(\alpha - \beta) - \frac{1}{2} \cos(\alpha + \beta)$$

問 1 粒子のエネルギーを m , a , \hbar , n を用いて表せ。

問 2 基底状態 ($n=1$) における粒子の位置の平均値 $\langle x \rangle$ を求めよ。

問 3 運動量に対応する演算子 (\hat{p}_x) は $\hat{p}_x = -i\frac{\hbar}{2\pi} \frac{d}{dx}$ である。これを用いて基底状態 ($n=1$) における粒子の運動量の平均値 $\langle p_x \rangle$ を求めよ。

問 4 \hat{p}_x と位置に関する演算子 (\hat{x}) は可換でないことを示せ。また、このことより運動量と位置についての観測の間にはどのような関係があると言えるか、簡潔に述べよ。

問 5 励起状態 ($n=2$) において、粒子が $0.25a \leq x \leq 0.75a$ に見出される確率を求めよ。

問 6 直鎖状共役炭化水素化合物における分子の長さとその第一励起状態への一電子遷移スペクトルの波長との関係を、問 1 の結果を利用して説明せよ。

問7 $0 \leq x \leq a$ でのポテンシャルエネルギーが零より

$$V(x) = V_0 x \quad 0 \leq x \leq a/2$$

$$V(x) = V_0(a - x) \quad a/2 \leq x \leq a$$

(V_0 は定数) に変化したとき, この変化を摂動と見なして, 基底状態の粒子のエネルギーに対する1次のエネルギー補正値を求めよ.

問8 与えられたハミルトニアン \hat{H} に対して, 変分パラメーターを c_1 と c_2 とする試行関数

$$\phi = c_1 f_1 + c_2 f_2$$

を用いる変分法では, 以下のような2次の永年方程式を解くことによって, 最良の基底状態エネルギー (E) を求めることができる.

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0$$

ただし, $H_{ij} = \int f_i^* \hat{H} f_j d\tau$ $S_{ij} = \int f_i^* f_j d\tau$ である.

問7と同様の系のハミルトニアン

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$

$$V(x) = V_0 x \quad 0 \leq x \leq a/2$$

$$= V_0(a - x) \quad a/2 \leq x \leq a$$

に対して, 変分パラメーターを c_1 と c_2 とする試行関数

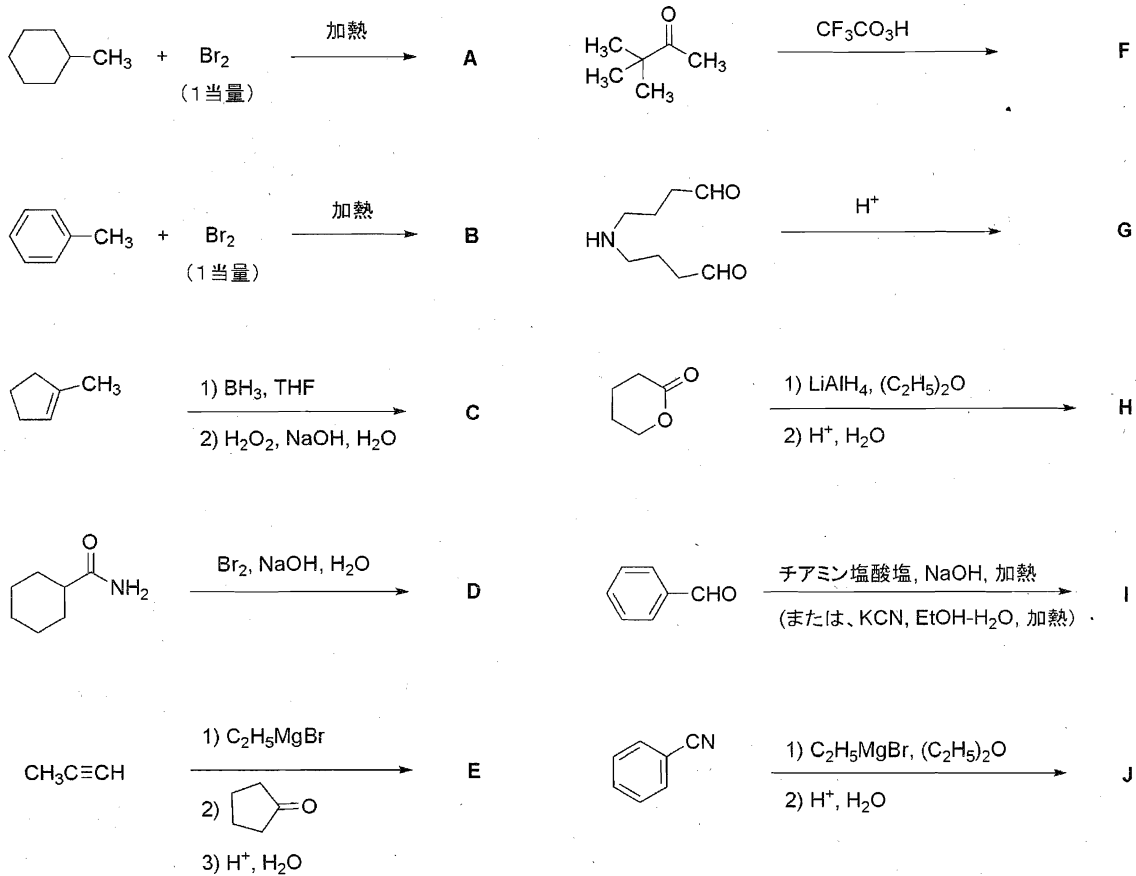
$$\phi(x) = c_1 \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a} + c_2 \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi x}{a}$$

を用いて, 基底状態エネルギーを求めよ.

問9 式 (1) と (2) を参考にして, xy 平面上で $x=0$ と $x=a$ および $y=0$ と $y=b$ の間に閉じ込められた質量 m の粒子 (ポテンシャルエネルギーは零とする) に対するシュレディンガー方程式を記せ. また, その解とエネルギーを求めよ.

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



問題2 マレイン酸(1), フマル酸(2)について次の問1~5に答えよ.

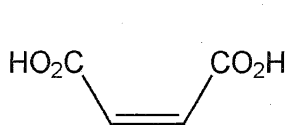
問1 1および2のIUPAC名を書け.

問2 1の第一酸解離定数は2のそれよりも約1000倍大きい. この理由を説明せよ.

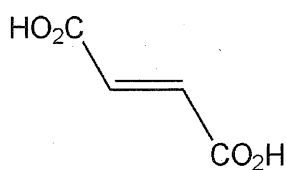
問3 1および2のそれぞれに Br_2 を反応させ, 臭素付加体を得た. それらの構造式を全て書き, キラルなものを○で囲め. また, 不斉炭素原子には絶対配置を表示せよ.

問4 1をジメチルエステルに変換し, シクロペンタジエンと反応させたところ単一の付加体を得た. 生成物の立体化学を明示した構造式を記せ.

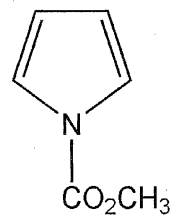
問5 1のジメチルエステルの臭素付加体を完全に脱臭化水素化した化合物とピロール-1-カルボン酸メチル(3)を $200\text{ }^\circ\text{C}$ で加熱すると, ピロール-1,3,4-トリカルボン酸トリメチルが得られた. この反応機構を記せ.



1

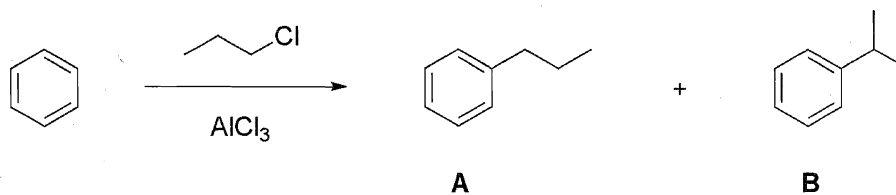


2



3

問題3 ベンゼンに対し、以下の反応を用いて化合物 **A** を合成しようとしたところ、化合物 **B** が主生成物として得られてきた。以下の問1～5に答えよ。



- 問1 この反応は人名反応として知られている。その反応名を書け。
- 問2 化合物 **A** および **B** が生成する反応機構を示せ。
- 問3 化合物 **B** が主生成物として得られてきたのはなぜか。その理由を説明せよ。
- 問4 この反応で化合物 **A** を合成しようとする時、化合物 **B** の生成の他に、もう一つ問題が予想される。この問題とはどのようなものか。それが生じる理由とともに説明せよ。
- 問5 上記の問題点を回避し、ベンゼンから出発して化合物 **A** を収率良く合成するにはどのような反応を用いればよいか。うまくいくと考える根拠も示せ。

Ⅲ 次の問題 1 から 4 に答えよ。解答はそれぞれ所定の用紙に書け。

問題 1 原子構造に関して以下の問 1 から問 3 に答えよ。

- 問1 水素型原子についてのシュレディンガー方程式を解いて得られる波動関数は 3 個の量子数 (主量子数: n , 方位量子数: l , 磁気量子数 m_l) によって一意的に決まる。それぞれの量子数が満たす条件とお互いの関係を記載せよ。 $n=3$, $l=2$ で指定される軌道は何と呼ばれるか。また、これにはいくつの軌道が存在するか。これにスピンに関係した量子数 (スピン磁気量子数: m_s) を加えて 4 つの量子数で電子の状態を定めることができる。この 4 つの量子数が同じ数をもつ状態を電子は取りえない。この規則を何と呼ぶか。
- 問2 C の電子配置は $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ であり, $(1s)^2$ がヘリウム型の閉じたコアであることに注意すると, $[\text{He}](2s)^2(2p)^2$ と記載できる。このようにコアに対応する部分は希ガスにより表すことにする。これをもとにして, Ca の電子配置, Ti の電子配置, Ti^{3+} の電子配置および Cr の電子配置を記載せよ。
- 問3 有効核電荷 Z_{eff} の増加の仕方について, C から N に行く場合と, N から O に行く場合でどちらが大きいかを遮蔽効果を考えながら説明せよ。また, 同様に, B から C に行くとき, Li から Be に行くときでどちらが大きいかを説明せよ。

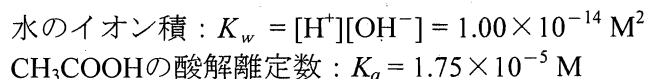
問題 2 次の問 1 から問 4 に答えよ。

- 問 1 NO_2 と CO_2 それぞれの分子構造を, VSEPR 法を適用して予測せよ。その際, 構造を予測した根拠となる, 電子数や中心原子の混成状態 (σ 結合, π 結合) を含めて示せ。また, 分子内の電子状態をもとに磁氣的性質の特徴を説明せよ。
- 問 2 電気双極子モーメントを定義し, NO_2 と CO_2 それぞれの分子における電気双極子モーメントの特徴を説明せよ。
- 問 3 NO_2 と CO_2 それぞれの分子について, 気体状態と低温 (固体) での構造や電子状態の特徴について論ぜよ。
- 問 4 CO_2 分子について, 振動分光法によって得られたデータと分子構造の関係はどのように説明されるか。振動の基準振動モードを振動の自由度を考慮して示せ。

観測された振動の波数 (ν/cm^{-1})

$^{12}\text{CO}_2$ 1337 (ν_1) 667 (ν_2) 2349 (ν_3)

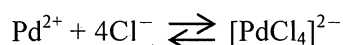
問題3 次の問1から問3に答えよ。計算過程も書くこと。溶存化学種の活量係数はすべて1とする。また、計算に必要な定数は、以下の値とし、特に記述がない場合、解答は有効数字3桁で答えよ。



問1 $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ の CH_3COOH 水溶液100 mLに1.00 Mの NaOH 水溶液10 μL を添加した。この溶液における電荷収支（電荷均衡）式を記せ。

問2 $[\text{OH}^-]$ は無視できるほど小さく、体積変化が無視できるものと仮定して、問1の溶液の NaOH 水溶液添加前と添加後のpHを小数点以下第二位まで求めよ。

問3 酸性溶液中におけるつぎの還元電位のデータ、 $E^\circ(\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}) = +0.915 \text{ V}$ 、および $E^\circ([\text{PdCl}_4]^{2-}/\text{Pd}) = +0.600 \text{ V}$ を用いて以下の反応の1 M HCl 水溶液中での平衡定数を求めよ。ただし、 $2.303RT/F = 0.059 \text{ V}$ とする。



問題4 コバルト(III)錯体 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]^{2+}$ と $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ の分光学的性質と酸化還元反応性を比較した次の問1から問3に答えよ。ただし、コバルトは原子番号27の9族元素、クロムは原子番号24の6族元素、ルテニウムは原子番号44の8族元素である。

問1 上記の錯体の可視紫外吸収スペクトルから求めた、ヒドロキッド配位子およびアクア配位子の分光化学系列は $\text{OH}^- < \text{H}_2\text{O}$ である。すなわち、陰イオンである OH^- の配位子場強度は、中性分子である H_2O のそれよりも弱い。この理由を説明せよ。必要であれば、分子軌道の模式図やエネルギー準位図を用いてもよい。

問2 水溶液中で $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]^{2+}$ を Cr^{2+} イオンを用いて還元する反応の反応速度は $1.5 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ である。これに対して、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ を同じ条件で還元する反応の反応速度は $0.1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以下である。この反応速度の違いの原因を、各々の反応機構を含めて説明せよ。

問3 問2と同様の反応条件で、還元剤に Cr^{2+} イオンの代わりに $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ を用いて $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]^{2+}$ を還元する場合、その反応速度は $0.04 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ に減少する。この理由を説明せよ。