

環境科学院環境物質科学専攻
平成 30 年 4 月入学修士課程（博士前期課程）（秋季）・
平成 29 年 10 月入学修士課程（博士前期課程）
入学試験問題（基礎化学選抜）

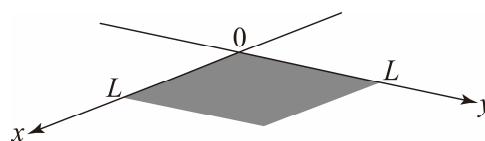
物理化学系（、）および有機化学系（、）合計 4 題が出題されている。すべてに解答せよ。必要があれば、次の数値を用いよ。プランク定数 $h = 6.6 \times 10^{-34}$ J s、真空中の光速度 $c = 3.0 \times 10^8$ m s⁻¹、アボガドロ定数 $N_A = 6.0 \times 10^{23}$ mol⁻¹

1

以下の設問 I、II に答えよ。それぞれ解答用紙 1 枚を用い、問題番号欄 に「1-I」あるいは「1-II」を記入すること。

I. 次の文を読み、問 1)~3)に答えよ。

二次元の箱の中の粒子の運動を考える。 $0 \leq x \leq L$ および $0 \leq y \leq L$ の箱の中では、ポテンシャルエネルギー ($V(x,y)$) は 0 である。箱の外 ($x < 0, L < x$ および $y < 0, L < y$) では $V(x,y) = \infty$ である。粒子の質量を m 、波動関数を $\psi(x,y)$ 、エネルギーを E とすると、箱の中における粒子の



(あ) 方程式は、 h をプランク定数として

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2 \psi(x,y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi(x,y)}{\partial y^2} \right) = E\psi(x,y) \quad (\text{式 1})$$

で与えられる。変数分離法を用いると波動関数を x または y だけに依存する関数の積として、

$$\psi(x,y) = X(x) \cdot Y(y) \quad (\text{式 2})$$

と記述でき、全エネルギーは

$$E = E_x + E_y \quad (\text{式 3})$$

と表すことができる。 E_x と E_y は、それぞれ粒子の x 軸、 y 軸に平行な運動に伴うエネルギーである。これらを式 1 に代入して整理すると、次の二つの常微分方程式が得られる。

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{d^2 X(x)}{dx^2} \right) = E_x X(x) \quad (\text{式 4})$$

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{d^2 Y(y)}{dy^2} \right) = E_y Y(y) \quad (\text{式 5})$$

式 4 と式 5 の一般解は、任意定数 A_x, B_x, A_y, B_y および k_x, k_y を用いて

$$X(x) = A_x \cos(k_x x) + B_x \sin(k_x x) \quad (\text{式 6})$$

$$Y(y) = A_y \cos(k_y y) + B_y \sin(k_y y) \quad (\text{式 7})$$

と書き表すことができる。境界条件 $X(0) = Y(0) = 0$ より、

$$A_x = A_y = \boxed{\text{(ア)}} \quad (\text{式 8})$$

となる。また、 $X(L) = Y(L) = 0$ より

$$k_x = n_1 \times \boxed{\text{(イ)}} \quad (\text{式 9})$$

$$k_y = n_2 \times \boxed{\text{(イ)}} \quad (\text{式 10})$$

となる。ただし、 $n_1 = 1, 2, 3 \dots$ および $n_2 = 1, 2, 3 \dots$ とする。規格化条件より、

$$B_x = B_y = \sqrt{\frac{2}{L}} \quad (\text{式 11})$$

となる。以上をまとめると、波動関数とエネルギーは

$$\psi(x, y) = X(x) \cdot Y(y) = \boxed{\text{(ウ)}} \quad (\text{式 12})$$

$$E = E_x + E_y = n_1^2 \times \boxed{\text{(エ)}} + n_2^2 \times \boxed{\text{(エ)}} \quad (\text{式 13})$$

となる。

$n_1 = 1, n_2 = 2$ の波動関数と $n_1 = 2, n_2 = 1$ の波動関数は異なるが、二つの波動関数は同じエネルギーをもつ。このような状態を $\boxed{\text{(イ)}}$ という。

箱の外のポテンシャルエネルギーが有限の値をもつ場合、箱の外にもわずかに漏れ出す。古典的には禁止されている領域に波動関数が漏れ出すことを 現象という。

1) 空欄 ~ にあてはまる適切な語句を記せ。

2) 空欄 ~ にあてはまる適切な式もしくは値を記せ。

3) 位置 (x, y) の粒子の存在確率は、 $\psi^2(x, y)$ で表される。基底状態 ($n_1 = 1, n_2 = 1$) にある粒子の存在確率が最大になる位置を、導出過程も含めて示せ。

II. 以下の問 1)~4)に答えよ。

1) Fe^{3+} の電子配置を下の例にならって書け。なお、Feの原子番号は26である。

例. $\text{H } 1s^1$

2) 下記の金属イオンのうち、3d軌道に収容されている電子の数が3個 (d^3)、5個 (d^5)、7個 (d^7)、10個 (d^{10}) のものを、それぞれすべて選べ。

Cu^+

Co^{2+} Cr^{2+} Cu^{2+} Fe^{2+} Mn^{2+} Ni^{2+} Zn^{2+}

Cr^{3+} Ti^{3+}

3) 金属錯イオンの電子配置と光の吸収について述べた次の文章の、空欄

(あ)

～

(お)

に入る適切な数値を書け。また、

(か)

、

(き)

に当てはまる適切な語句を選択肢 (a) ~ (d)から選び記号で答えよ。

6配位八面体型をとる金属錯イオンにおいて、d軌道の電子数が (あ) から (い) までの金属イオンは高スピン型と低スピン型の2つの電子配置を取りうる。また、d軌道の電子数が (う) および (え) の金属イオンは必ず反磁性であり、(お) では常磁性、反磁性のどちらにもなる可能性がある。

配位子が金属イオンのd軌道のエネルギー準位を分裂させる能力を比較すると、

$\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{OH}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{ピリジン} < \text{NH}_3 < \text{NO}_2^- < \text{CN}^-$

となる。d-d遷移による吸収では、d軌道のエネルギー準位を分裂させる能力が大きいほど極大吸収波長が (か) へ、エネルギーとしては (き) へ移動する。

(選択肢)

(a) 長波長側 (b) 短波長側 (c) 低エネルギー側 (d) 高エネルギー側

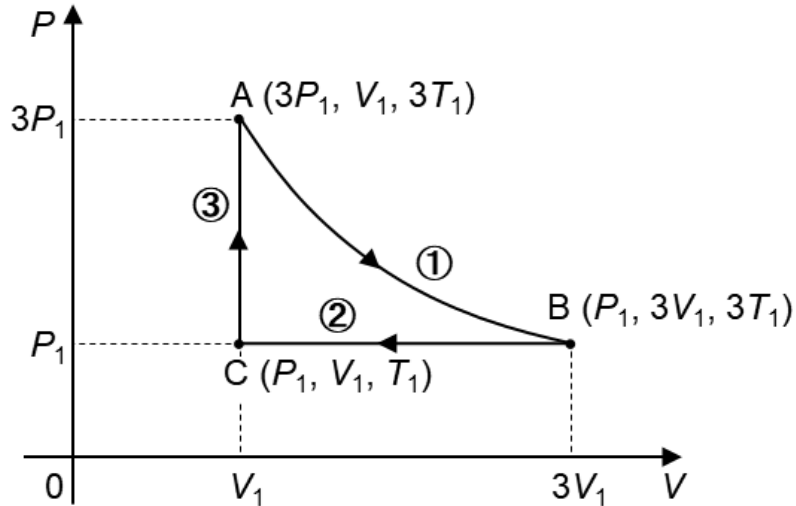
4) 濃度 0.1 mol L^{-1} の $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ を含む溶液の吸収スペクトルは 510 nm に吸収極大を持ち、その波長における吸光度は 0.5 であった。なお、セルの光路長は 1 cm であり、また $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ の対アニオンは 510 nm の光を吸収しないものとする。

- (i) 510 nm における $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ のモル吸光係数を単位とともに示せ。
- (ii) 波長 510 nm の光のエネルギーを kJ mol^{-1} の単位で求めよ。

2

以下の設問 I、II に答えよ。それぞれ解答用紙 1 枚を用い、問題番号欄 に「2-I」あるいは「2-II」を記入すること。

I. 下図に示した圧力 $3P_1$ 、体積 V_1 、絶対温度 $3T_1$ の状態 A にある 1 mol の理想気体を、①～③の 3 つの可逆変化を経て元の状態 A に戻すサイクルを考える。



①等温過程 $A(3P_1, V_1, 3T_1) \rightarrow B(P_1, 3V_1, 3T_1)$

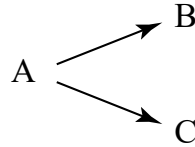
②定圧過程 $B(P_1, 3V_1, 3T_1) \rightarrow C(P_1, V_1, T_1)$

③定積過程 $C(P_1, V_1, T_1) \rightarrow A(3P_1, V_1, 3T_1)$

以下の問 1)～5)に答えよ。この気体の定積モル熱容量 C_V は温度によらず一定であり、1 mol の理想気体に関する系の内部エネルギー変化について $dU = C_V dT$ が成り立つとする。また、仕事、熱量はいずれも外界から系に入る方向を正とする。なお、気体定数を R とし、対数はそのまま記してよい。

- 1) 系の内部エネルギー変化を ΔU 、外界から系になされる仕事を W 、系に入る熱量を Q とするとき、熱力学第一法則を式で示せ。
- 2) 過程①の変化に伴う仕事 W_1 および熱量 Q_1 を求めよ。
- 3) 過程②の変化に伴う仕事 W_2 および熱量 Q_2 を求めよ。
- 4) 過程③の変化に伴う仕事 W_3 および熱量 Q_3 を求めよ。
- 5) 1 サイクルで系が吸収する熱量 Q を求めよ。

II. 反応物 A から 2 つの生成物 B および C が生成する次の併発反応について、以下の問 1)~4)に答えよ。



なお、B および C の生成速度はいずれも A の濃度の一次に比例し、また B の生成速度は常に C の生成速度の 3 倍である。

1) A の消費速度 (r_A) と B の生成速度 (r_B) の関係式を示せ。

2) ある時間 t において B と C の濃度が $[B]$ および $[C]$ であるとき、B の選択率は次式で表される。

$$\text{B の選択率 (\%)} = \frac{[B]}{[B]+[C]} \times 100$$

反応時間 t と B の選択率の関係を、 $t = 0$ から十分に長い時間が経過して全ての A が消費されるまでの時間について、B の選択率の値が分かるように図示せよ。

- 3) A の初濃度 a_0 で反応を開始した。ある時間 t において A の濃度が x であるとき、
- (i) B の濃度 ($[B]$) および C の濃度 ($[C]$) を、 a_0 および x を用いて表せ。
 - (ii) A の消費速度 (r_A) を、A から B が生成する反応の反応速度定数 (k_B) および a_0 、 x を用いて表せ。
 - (iii) x を t 、 a_0 および k_B を用いて表せ。
- 4) A から B が生成する反応の活性化エネルギーが、A から C が生成する反応の活性化エネルギーよりも大きいとき、反応温度を上げると B の選択率はどうか、理由と共に述べよ。

以下の設問 I、II に答えよ。それぞれ解答用紙 1 枚を用い、問題番号欄 に「3-I」あるいは「3-II」を記入すること。

I. 化合物の構造に関する以下の問に答えよ。

1) 次の a)~e) の化合物の構造式を描け。

a) 3-phenylpropionic acid

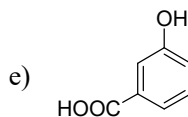
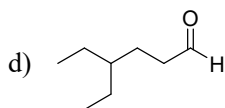
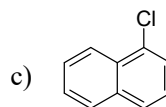
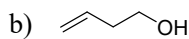
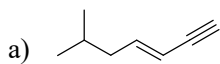
b) (Z)-2-iodo-2-pentene

c) (S)-2-octanol

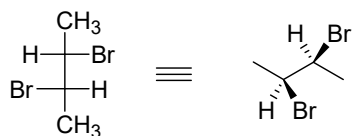
d) methyl 4-ethylbenzoate

e) 2-methylpyridine

2) 次の a)~e) の化合物の IUPAC 名を日本語あるいは英語で書け。



3) 次の Fischer 投影式および破線くさび形表記法で表される化合物について、a)~c) の間に答えよ。



a) この化合物の IUPAC 名を *R-S* 表示法を用いて日本語あるいは英語で書け。

b) 上記の構造式を C₂-C₃ の結合に沿って見通す Newman 投影式で描け。

c) この化合物には他に二つの立体異性体が存在する。その二つの立体異性体、各々について構造を Fischer 投影式および破線くさび形表記法で描け。

II. 以下の間に答えよ。

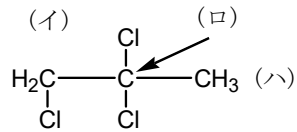
- 1) 以下の a)~d) の組み合わせのそれぞれについて、不等式を用いて順に記号で示し、その理由について簡潔に述べよ。(例：(イ)>(ロ)>(ハ))

a) (イ) アニリン (ロ) 4-ニトロアニリン (ハ) 4-メトキシアニリン の塩基性度の強さ

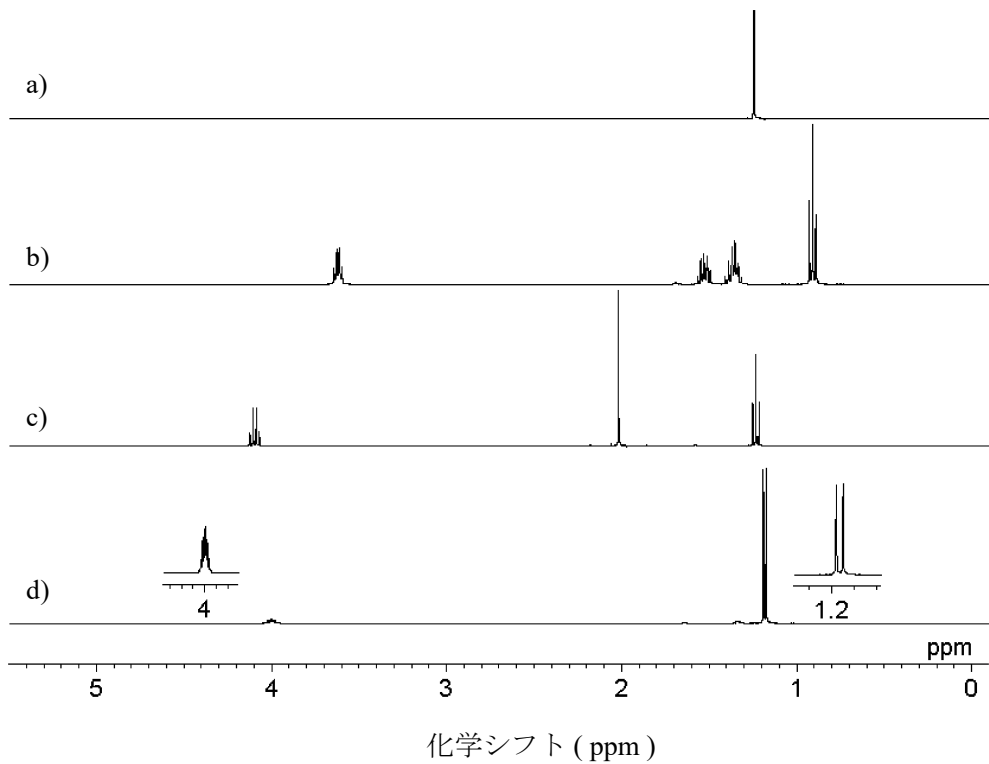
b) (イ) CH_3COOH (ロ) ClCH_2COOH (ハ) CCl_3COOH のカルボン酸の酸性度の強さ

c) (イ) CH_3OCH_3 (ロ) CH_3COOH (ハ) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ の沸点の高さ

d) 以下の 1,2,2-トリクロロプロパンの ^{13}C -NMR スペクトルで、(イ)、(ロ)、(ハ) の炭素原子のケミカルシフト値の大きさ



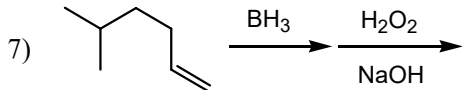
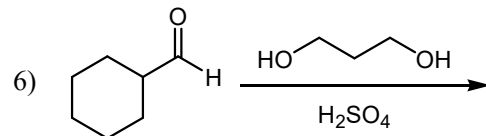
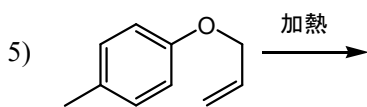
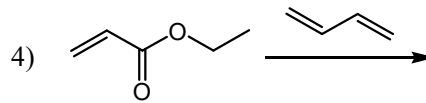
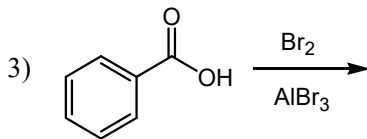
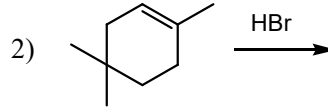
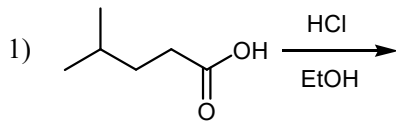
- 2) 以下の a)~d) の ^1H -NMR スペクトルは、1-ブタノール、酢酸エチル、2-メチル-2-プロパノール、2-プロパノールのいずれかを重水素化クロロホルム中、25℃の条件下において測定された。a)~d) のスペクトルに該当する化合物をそれぞれ構造式で示せ。なお、以下のスペクトルでアルコールの水酸基に由来するピークはいずれの場合も観測されていない。



4

以下の設問 I、II に答えよ。それぞれ解答用紙 1 枚を用い、問題番号欄 に「4-I」あるいは「4-II」を記入すること。

I. 次の 1) ~ 7) の反応で主に生成する有機化合物の構造式を描け。



II. 次の 1) ~ 3) の反応について電子対の移動を示す矢印を用いて、反応の過程を順を追って説明せよ。

