

環境科学院環境物質科学専攻
平成 31 年 4 月入学修士課程（博士前期課程）（秋季）・
平成 30 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 $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J s}$ 、真空中の光の速さ $c = 3.0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ 、 $1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$ 、原子量 $\text{Al} = 27.0$

1

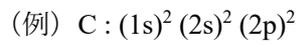
以下の設問 I、II に答えよ。それぞれ解答用紙 1 枚を用い、問題番号欄 に「1-I」あるいは「1-II」を記入すること。

I. アルミニウム (Al) は周期表の 13 族に属する元素である。以下の問 1)~4) に答えよ。

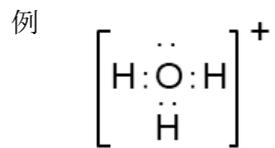
- 1) 金属 Al は面心立方格子の結晶構造をとる。Al 原子の配位数と単位格子中の原子の数を答えよ。
- 2) 金属 Al の単位格子の一辺の長さを d [nm]、密度を $2.7 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ としたとき、アボガドロ定数を d を用いた式で表せ。
- 3) 次の(i)、(ii)に答えよ。
 - (i) 波長 660 nm の光子のエネルギー [J] を有効数字 2 桁で求めよ。
 - (ii) 振動数 $1.5 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ の光を金属 Al に照射したときに発生する光電子の運動エネルギー [J] を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、金属 Al の仕事関数は、4.3 eV である。

4) 次の(i)~(iii)に答えよ。

(i) Al の電子配置を例にならって示せ。



(ii) テトラクロリドアルミン酸イオン ($[\text{AlCl}_4]^-$) の Lewis 構造式を例にならって示せ。



(iii) $[\text{AlCl}_4]^-$ がどのような立体構造をとるか述べ、なぜそのような構造をとるのか説明せよ。

II. 1 mol の理想気体の準静的断熱変化に関する以下の文章を読み、問 1)、2) に答えよ。なお、気体定数を R 、定積モル熱容量を C_V 、定圧モル熱容量を C_P とし、 C_V 、 C_P は温度に依存しないものとする。

気体の準静的な断熱変化では、変化に伴って気体の圧力 P 、体積 V 、温度 T のすべてが変化するが、ここではまず、圧力の変化が無視できるような微小な変化を考える。微小変化に伴う系（気体）の内部エネルギー変化を dU 、系に移動する熱量を δQ 、系が受ける仕事を δW とすると、熱力学の第一法則は一般的に

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1)$$

で表される。断熱変化の場合、系と外界は熱の出入りが断たれているので、 $\delta Q = \boxed{\text{(a)}}$ である。また δW は、気体の圧力 P と微小変化に伴う体積変化 dV を用いて

$$\delta W = - \boxed{\text{(b)}} \quad (2)$$

と表される。これらより、 dU は

$$dU = \boxed{\text{(a)}} - \boxed{\text{(b)}} \quad (3)$$

と表すことができる。さらに 1 mol の理想気体に対する状態方程式 $PV = RT$ を用いると、

$$dU = \boxed{\text{(c)}} \times \frac{dV}{V} \quad (4)$$

が得られる。一方、理想気体の dU は、定積モル熱容量 C_V と、温度の微小変化 dT を用いて、

$$dU = C_V dT \quad (5)$$

で表される。式 (4)、(5) から、

$$C_V dT = \boxed{\text{(c)}} \times \frac{dV}{V} \quad (6)$$

が得られる。左辺に温度の関数、右辺に体積の関数をまとめると、最終的に

$$\frac{C_V dT}{T} = \boxed{\text{(d)}} \times \frac{dV}{V} \quad (7)$$

の関係が導かれる。式 (7) を状態 1 (P_1, V_1, T_1) から状態 2 (P_2, V_2, T_2) まで積分することで、理想気体の準静的な断熱変化に関する温度と体積の関係式

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \quad (8)$$

を得ることができる。ただし、 $C_P / C_V = \gamma$ である。

- 1) 空欄 (a) から (d) に当てはまる適切な値あるいは式を答えよ。
- 2) 状態 1 (P_1, V_1, T_1) から状態 2 (P_2, V_2, T_2) への準静的な断熱膨張 ($V_1 < V_2$) に関する、次の(i)~(iii)に答えよ。
- (i) T_1 と T_2 の大小関係を記せ。
 - (ii) 式 (8) をもとに、理想気体の準静的な断熱変化において、 PV^γ が一定であることを示せ。途中の式変形を省略せず記すこと。
 - (iii) 式 (7) から、式 (8) を導け。途中の式変形を省略せず記すこと。必要ならば $C_P - C_V = R$ の関係を用いよ。

2

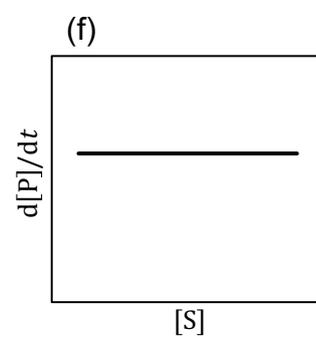
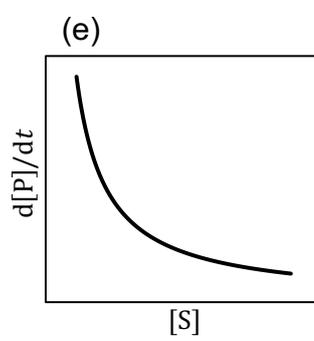
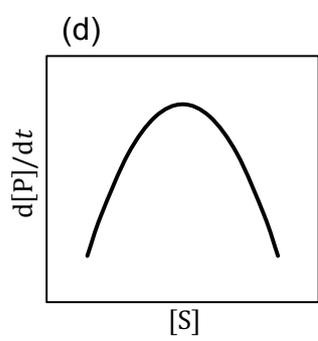
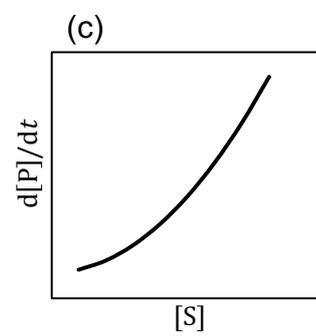
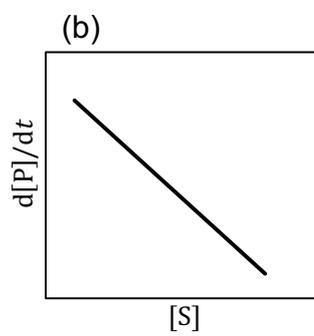
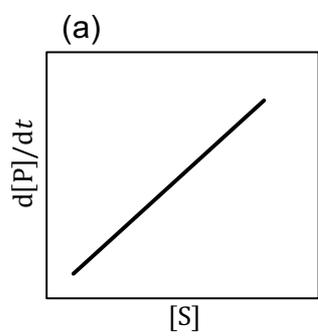
以下の設問に答えよ。解答用紙 1 枚を用い、問題番号欄 に「2」と記入すること。

C が触媒としてはたらいで基質 S が生成物 P へと変化する液相での素反応(1)–(3)を考える。



SC は基質と触媒が会合した反応中間体である。 k_1 は反応(1)の二次反応速度定数であり、 k_{-1} 、 k_2 はそれぞれ反応(2)および(3)の一次反応速度定数である。以下の問 1)~5)に答えよ。なお、ある時間 t における S、C、SC、P の濃度をそれぞれ[S]、[C]、[SC]、[P]とし、また、C の初濃度を $[C]_0$ と表記する。

- 1) 反応(1)の速度 (r_1) を[S]、[C]、 k_1 を用いて表せ。
- 2) 基質 S は反応(1)で消費され、反応(2)によって再生されるため、S の消費速度 ($-d[S]/dt$) は反応(1)の反応速度と反応(2)の反応速度の差として表される。
 $-d[S]/dt$ を[S]、[C]、[SC]、 k_1 、 k_{-1} を用いて表せ。
- 3) [SC]の時間変化 ($d[SC]/dt$) を[S]、[C]、[SC]および k_1 、 k_{-1} 、 k_2 を用いて表せ。
- 4) [SC]が反応時間によらず変化しない ($d[SC]/dt=0$) として、[SC] を [S]、 $[C]_0$ および k_1 、 k_{-1} 、 k_2 を用いて表せ。なお、 $[C]_0 = [C] + [SC]$ が成り立つとする。
- 5) P の生成速度 ($d[P]/dt$) に関する次の (i)、(ii)に答えよ。なお、 $K_M = (k_{-1} + k_2) / k_1$ である。
 - (i) $d[P]/dt$ を [S]、 $[C]_0$ 、 K_M 、 k_2 を用いて表せ。
 - (ii) $K_M \ll [S]$ であるとき $d[P]/dt$ と [S] の関係を表す最も適当な図を次ページの (a)~(f)から選び記号で答えよ。



3

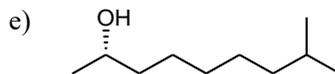
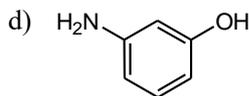
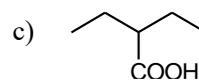
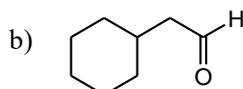
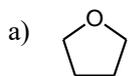
以下の設問 I、II に答えよ。それぞれ解答用紙 1 枚を用い、問題番号欄 に「3-I」あるいは「3-II」を記入すること。

I. 化合物の構造に関する以下の問に答えよ。

1) 次の化合物の構造式を描け。

- a) 1-penten-3-yne b) 1,3-cyclopentadiene c) ethyl phenylacetate
d) 3-heptanone e) 1-bromonaphthalene

2) 次の化合物の IUPAC 名を書け。



3) 有機化合物の立体異性体に関する以下の a)~c) の問に答えよ。

- a) 1-bromo-1,2-diphenylpropane には、四つの立体異性体が存在する。それぞれの異性体を立体化学がわかるように破線くさび形構造式を描け。
- b) (1*S*,2*R*)-1-bromo-1,2-diphenylpropane の一つのねじれ型配座について、C1-C2 の結合に沿って見通した Newman 投影式を描け。
- c) (1*R*,2*R*)-1-bromo-1,2-diphenylpropane および (1*R*,2*S*)-1-bromo-1,2-diphenylpropane それぞれを基質として用い、強塩基存在下において E2 反応を行った。それぞれについて得られる生成物の構造式を立体化学がわかるように描け。

II. 以下の化合物の組み合わせについて 1)~6)の文に適合する化合物を選べ。また選んだ理由を簡潔に記せ。

1) 塩基としてより強い化合物：ピペリジンとピリジン



2) 酸としてより強い化合物：2-クロロブタン酸と4-クロロブタン酸



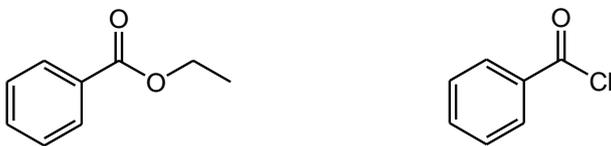
3) より安定なカルボカチオンを生成する化合物：2-ブロモ-2-メチルプロパンと2-ブロモプロパン



4) ニトロ化反応がより速い化合物：メトキシベンゼン（アニソール）とニトロベンゼン



5) *n*-ブチルアミンに対する置換反応がより速い化合物：安息香酸エチルと塩化ベンゾイル



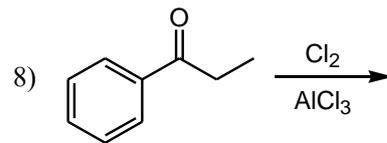
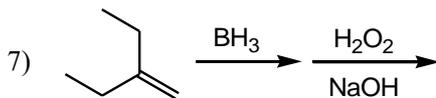
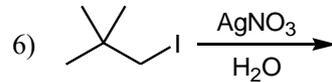
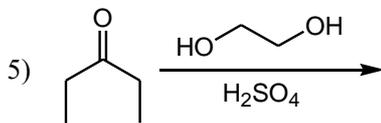
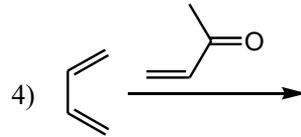
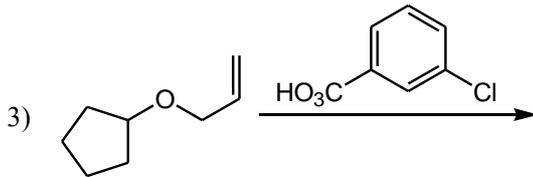
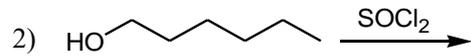
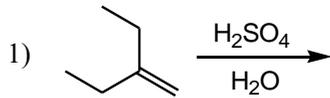
6) 沸点がより高い化合物：*n*-プロピルアミンとトリメチルアミン



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) ~ 8) 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。

