

環境科学院環境物質科学専攻
 令和2年4月入学修士課程（博士前期課程）（秋季）・
 令和元年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（**1**、**2**、**3**）および有機化学系（**4**、**5**、**6**）合計6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。

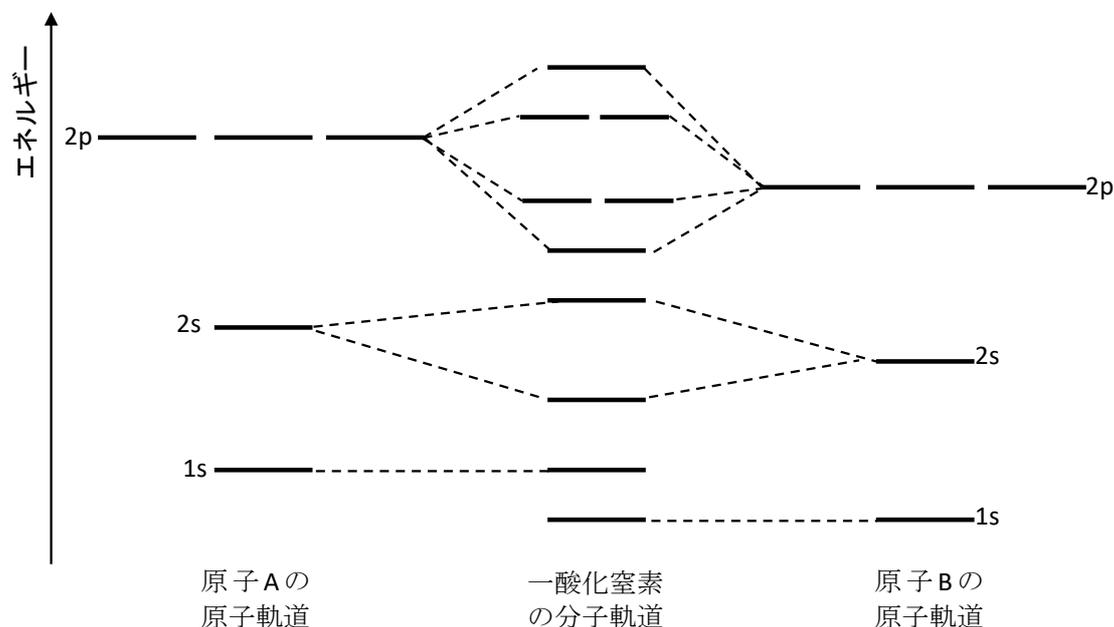
$\ln 2 = 0.69$ 、 $\ln 3 = 1.1$ 、 $\ln 5 = 1.6$ 、電気素量 $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$

1

次の文章を読み、以下の問1)~5)に答えよ。

解答用紙1枚を用い、問題番号欄 に「1」を記入すること。

異種二原子分子の分子軌道は、等核二原子分子と比べて複雑になることが一般的であるが、原子番号が近い原子同士からなる場合は、等核二原子分子と同じように分子軌道を構成することができる。下図は、窒素原子、酸素原子の原子軌道と一酸化窒素 NO 分子の分子軌道の関係を近似的に表したエネルギー準位図である。



- 1) 原子AとBのどちらが酸素か、記号で答え、その理由を記せ。
- 2) 上のエネルギー準位図を解答用紙に描きとり、電子の異なるスピン状態に対してそれぞれ \uparrow 、 \downarrow を書き入れることで窒素原子、酸素原子、一酸化窒素分子の基底状態での電子配置を示せ。

- 3) 電子配置に基づき、一酸化窒素の結合次数を求めよ。また、一酸化窒素から電子を一つ除いた NO^+ 、一酸化窒素に電子を一つ加えた NO^- における結合力は、一酸化窒素と比べて強くなるか、弱くなるか、それぞれについて理由を付して答えよ。
- 4) 一酸化窒素の双極子モーメントは $\mu = 0.50 \times 10^{-30} \text{ C m}$ であり、結合距離は 0.115 nm である。窒素原子と酸素原子、どちらに何%の電子が偏っていると予想されるか答えよ。また、一酸化窒素の水への溶解度が高いか低いか、理由を付して答えよ。
- 5) 一酸化窒素分子の磁性について、基底状態での電子配置に基づいて述べよ。

2

次の文を読み、問 1)~4)に答えよ。

解答用紙 1 枚を用い、問題番号欄 に「2」を記入すること。

ファンデルワールスの状態方程式

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2} \quad (\text{式 1})$$

にしたがう n モルの気体について考える。ここで、 R は気体定数、 P は気体の圧力、 V は気体の体積、 T は気体の温度である。式 (1) に含まれる a は (a)、 b は (b) に関する定数である。

熱力学的状態方程式：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (\text{式 2})$$

を用いると、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \text{ (c) }$$

の関係が得られる。等温圧縮にともない、分子間の平均距離が (d) なり、 (a) が大きくなる。その結果、内部エネルギー U は (e)。

- 1) 空欄 (a), (b) に当てはまる適切な語句を答えよ。
- 2) 空欄 (c) に当てはまる適切な式を答えよ。
- 3) 空欄 (d), (e) に当てはまる適切な語句を下記から選び、それぞれ記号で答えよ。
(i) 長く (ii) 短く (iii) 最適に (iv) 増大する (v) 低下する (vi) 変化しない
- 4) 理想気体の状態方程式と熱力学的状態方程式 (式 2) を利用して、理想気体の内部エネルギーが体積に依存しないことを示せ。さらに、その理由を分子論的に説明せよ。

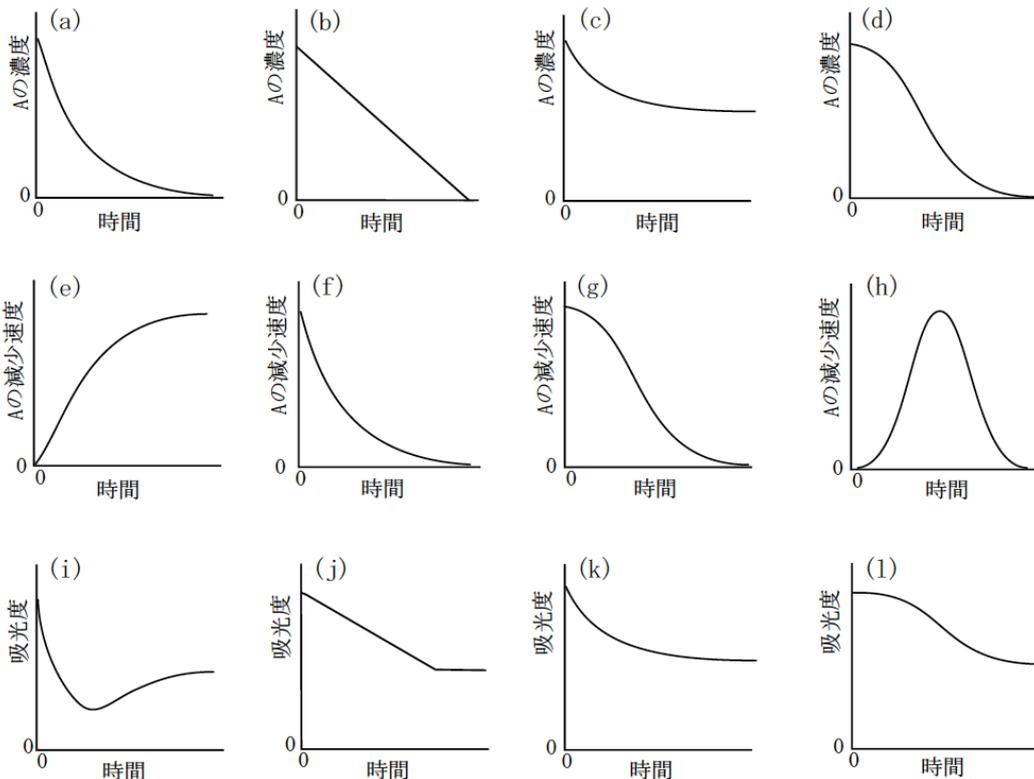
3

次の文を読み、問 1)~5)に答えよ。

解答用紙1枚を用い、問題番号欄 に「3」を記入すること。

A→Bの反応を吸光度の経時変化によって測定する場合を考える。反応は一次反応であり、ある波長における分子A、Bのモル吸光係数をそれぞれ $100 \text{ cm}^{-1} \text{ L mol}^{-1}$ 、 $50 \text{ cm}^{-1} \text{ L mol}^{-1}$ とする。時間0における吸光度は1.10であり、その時のBの濃度は $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 、光路長は1.0 cmである。また、10分後の吸光度は0.80であった。なお、A→Bの反応以外は起きないものとする。

- 1) 測定される吸光度は、A、B各成分の吸光度の和となる。このことに基づいて、Aの初濃度を求めよ。
- 2) 10分後のA、Bの濃度をそれぞれ求めよ。
- 3) A→Bの反応の一次速度定数 k を求めよ。解答は単位を含めて書け。
- 4) Aの濃度、Aの減少速度、吸光度の時間変化を表すグラフを下の(a) ~ (l) からそれぞれ選べ。



- 5) 活性化エネルギー E_a は次の式で与えられる: $k = C \exp(-E_a/RT)$ 。ここで、 C は定数、 R は気体定数、 T は温度である。この式を用いて活性化エネルギーを求めるために必要な実験およびデータの解析方法を説明せよ。

4

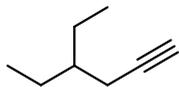
以下の設問 I、II、III に答えよ。解答用紙 1 枚を用い、問題番号欄 に「4」を記入すること。

I. 以下の化合物の構造式を描け。

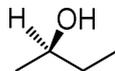
- 1) *o*-dichlorobenzene
- 2) (*R*)-4-bromopentanal
- 3) (*2E,5E*)-5-bromo-2-chloro-2,5-heptadiene

II. 次の化合物の IUPAC 名を英語で書け。

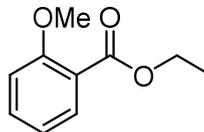
1)



2)



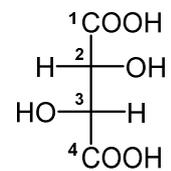
3)



III. 立体化学に関する以下の問に答えよ。

1) 酒石酸の立体異性体のひとつを、Fischer 投影式で右に示す。

- a) この異性体を、C₂-C₃ の結合に沿って見通す Newman 投影式で描け。ただし、2 つのカルボキシ基がアンチペリプラナーに配置されるように描くこと。



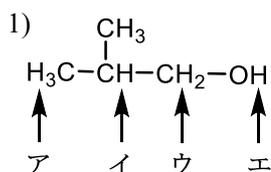
- b) この異性体以外のすべての立体異性体を、重複がないように例にならって Fischer 投影式で描き、アキラルな異性体を○で囲め。

2) 1,2-dimethylcyclohexane のトランスおよびシス異性体について、どちらの立体異性体がより安定か答えよ。また、その理由をシクロヘキサン環のいす型配座を用いて説明せよ。

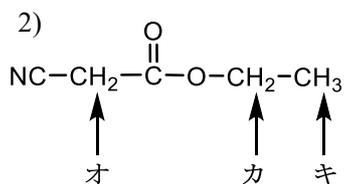
5

以下の設問 I、II に答えよ。解答用紙 1 枚を用い、問題番号欄 に「5」を記入すること。

I. 次の 1)、2) の有機化合物の $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 を測定溶媒に用い、tetramethylsilane を基準とする) と IR に関する問に答えよ。



- a) 左記のア～エのプロトンのうち、0.9 ppm に二重線として観測されるものはどれか。記号で答えよ。
b) 左記のア～エのプロトンのうち、四重線以上の多重線として観測されるものはどれか。記号で答えよ。
c) 3339 cm^{-1} の吸収を与える官能基名を書け。



- a) 左記のオ～キのプロトンのうち、3.5 ppm に単一線として観測されるものはどれか。記号で答えよ。
b) 左記のオ～キのプロトンのうち、三重線として観測されるものはどれか。記号で答えよ。
c) 2266 cm^{-1} の吸収を与える官能基名を書け。

II. 以下の組み合わせのそれぞれについて、不等号を用いて記号で示せ。(例: a) > b)
また、その理由についても説明せよ。

1) a) フェノール b) クロロベンゼン の芳香族求電子置換反応の反応速度

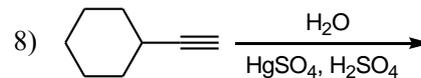
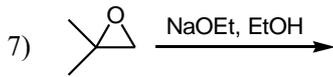
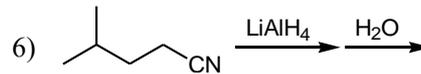
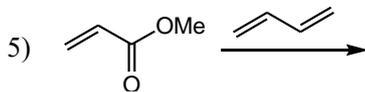
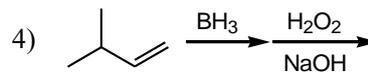
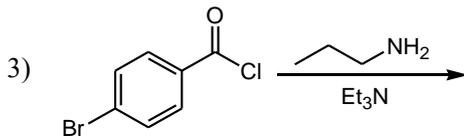
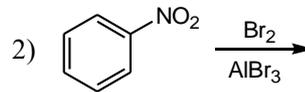
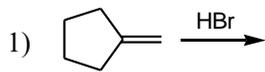
2) a) トリフルオロ酢酸 b) トリブロモ酢酸 のカルボキシ基の pK_a

3) a) 1-bromobutane b) 2-bromobutane の $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応の反応速度

6

以下の設問 I、II に答えよ。解答用紙 1 枚を用い、問題番号欄 に「6」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)、2) 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。

