

環境科学院環境物質科学専攻  
令和4年4月入学修士課程（博士前期課程）（秋季）・  
令和3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、次の数値および定数を用いよ。

$\log_{10}2=0.30$ 、 $\log_{10}3=0.48$ 、 $\log_{10}5=0.70$ 、 $\sqrt{10}=3.2$ 、円周率  $\pi=3.14$ 、プランク定数  $h=6.6 \times 10^{-34}$  J s、電子の質量  $m_e=9.1 \times 10^{-31}$  kg、真空中の光速  $c=3.0 \times 10^8$  m s<sup>-1</sup>

1

次の文を読み、下の問1)~4)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。

ド・ブロイは「物質粒子は波のような性質（波動性）をもつ」というド・ブロイ波の概念を提唱した。運動量  $p$  の粒子が波動性を示すとき、ド・ブロイ波長は  $\lambda=h/p$  である。

- 質量 100 g のボールが 60 m s<sup>-1</sup> で直線運動しているとき、このボールのド・ブロイ波長 [m] を有効数字2桁で求めよ。
- a) 電位差  $Z$  で加速した質量  $m_e$  の電子の速度が  $v$  であるとき、電子のド・ブロイ波長を  $h$ 、 $m_e$ 、 $e$ （電気素量）、および  $Z$  を用いて表せ。  
b) 電位差 1 V で加速した電子のド・ブロイ波長は  $1.2 \times 10^{-9}$  m であった。ド・ブロイ波長が水素原子の直径（0.10 nm とする）に最も近くなるのは電位差  $Z$  がいくつの場合か、次の（あ）～（え）から選べ。  
（あ）10 V （い）100 V （う）1 kV （え）10 kV
- 電子が半径  $r$  の円軌道上を速さ  $v$  で周回運動するとき、ボーアの量子条件によれば、正の整数を  $n$  として円運動に伴う角運動量が  $h/2\pi$  の  $n$  倍となるような運動のみ許される。この条件下で、円軌道の長さは電子のド・ブロイ波長  $\lambda$  の正の整数倍となる。  
a) 下線部の関係を示す式を導出せよ。  
b) 下線部の関係はどのように解釈できるか、「位相」、「定常波」、および「干渉」の語句をすべて用いて簡潔に説明せよ。
- ド・ブロイの発見は、「粒子の正確な位置と正確な運動量を同時に決定することはできない」というハイゼンベルクの不確定性原理につながった。位置と運動量の不確か

さをそれぞれ  $\Delta x$ 、 $\Delta p$  とすると、不確定性原理の式は  $\Delta x \cdot \Delta p \geq h/4\pi$  である。原子内の電子の位置を  $\Delta x = 0.011 \text{ nm}$  の精度で決定できたとき、電子の質量  $m_e$  が一定であるとして速度の不確かさの最小値 [ $\text{m s}^{-1}$ ] を有効数字 2 桁で求めよ。

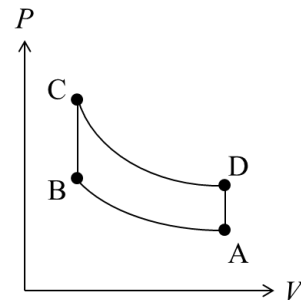
2

次の文を読み、問 1)~3)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。

1 mol の理想気体を、①~④の 4 つの準静的な可逆変化を経て元の状態に戻すサイクルについて考える。この気体の定積モル熱容量  $C_v$  および定圧モル熱容量  $C_p$  は絶対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  $R$  とする。

- ①断熱圧縮  $A(P_A, V_A, T_A) \rightarrow B(P_B, V_B, T_B)$
- ②定積加熱  $B(P_B, V_B, T_B) \rightarrow C(P_C, V_B, T_C)$
- ③断熱膨張  $C(P_C, V_B, T_C) \rightarrow D(P_D, V_A, T_D)$
- ④定積冷却  $D(P_D, V_A, T_D) \rightarrow A(P_A, V_A, T_A)$



過程①の変化に伴う系の内部エネルギー変化  $\Delta U_1$  と仕事  $W_1$  の関係は熱力学第一法則より、 あ  となる。また、過程②の変化に伴う系の内部エネルギー変化  $\Delta U_2$  と系に加えられた熱量  $Q_2$  の関係は、 い  となる。

このサイクルで仕事を伴う過程は、①および③であり、系が外界に行った正味の仕事は  $\Delta U_1$  と、過程③の変化に伴う系の内部エネルギー変化  $\Delta U_3$  を用いて、 う  となる。熱機関の熱効率  $\varepsilon$  は、系に加えられた熱に対して系が外界に行った仕事の比として定義される。このサイクルで系に加えられた熱は  $Q_2$  であるから、このサイクルの熱効率  $\varepsilon$  は  $T_A, T_B, T_C, T_D$  を用いて、 $\varepsilon =$   え  と導出できる。

準静的な断熱変化では、 $\gamma = C_p/C_v$  として、 $PV^\gamma$  が一定値になることが知られている。この関係を使って熱効率  $\varepsilon$  は、

$$\varepsilon = 1 - \left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{1-\gamma} \quad (1)$$

と書くことができる。 $V_A/V_B$  は圧縮比と呼ばれ、熱機関の性能を決める要素の一つである。

- 1) 空欄  あ  から  え  に当てはまる適切な式を答えよ。
- 2) この気体の定積モル熱容量  $C_v$  が  $1.5R$ 、圧縮比が 8 であるとき、マイヤーの法則 ( $C_p = C_v + R$ ) を使って熱効率  $\varepsilon$  を計算せよ。
- 3) このサイクルの熱効率  $\varepsilon$  が式(1)になることを示せ。

3

コバルト錯体に関する次の文を読み、問 1)~7)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。

コバルト (原子番号 27) を含む金属錯体 (a) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  は、(b) $\text{NH}_3$  の非共有電子対がコバルトイオンへ供与されることで形成された化学結合をもつ。 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  は水に可溶であり、(c)淡橙色の水溶液が得られる。コバルト錯体は多様な構造、スピン状態を持つことが知られている。例えば、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  と  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  は共に 6 配位八面体構造であるがスピン状態が異なり、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  は低スピン型、(d) $[\text{CoF}_6]^{3-}$  は高スピン型の電子配置をとる。

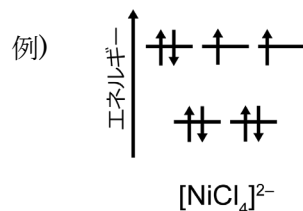
- 1) 下線部(a)の金属錯体について、コバルトの酸化数および d 軌道に存在する電子数を答えよ。
- 2) 下線部(a)の磁氣的性質として最も適切なものを以下の選択肢(あ)~(う)から 1 つ選び、記号で答えよ。

(あ) 反磁性 (い) 常磁性 (う) 強磁性

- 3) 下線部(b)について、この化学結合のことを何結合と呼ぶか。適切な語句を答えよ。
- 4) 下線部(b)と同じ結合様式を持つ物質を、以下の(か)~(こ)の中から全て選び、記号で答えよ。

(か)  $\text{NH}_4^+$  (き)  $\text{ClO}_4^-$  (く)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  (け)  $\text{CH}_4$  (こ) グラファイト

- 5) 下線部(c)の濃度が  $0.014 \text{ mol L}^{-1}$  の場合、その極大吸収波長  $477 \text{ nm}$  における透過率は 20% であった。この波長におけるモル吸光係数  $[\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$  を有効数字 2 桁で求めよ。なお、光路長を  $1.0 \text{ cm}$  とする。
- 6) 下線部(d)の d 軌道における電子配置図を以下の例にならって図示せよ。



- 7) d-d 遷移に起因する吸収について、 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ の極大吸収波長は  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  のそれより、長波長側もしくは短波長側のどちらに観察されるか。以下の 2 つの語句を両方使い、理由とともに答えよ。

d 軌道の分裂、極大吸収波長

4

問 I 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. 化合物の構造に関する以下の問に答えよ。

1) 次の化合物 a) ~ d) の構造式を描け。

a) 3-methylcyclopentene

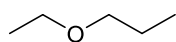
b) (*E*)-3-methyl-1,3-pentadiene

c) benzoyl chloride

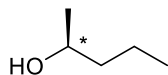
d) dimethylsulfoxide

2) 次の化合物 a) ~ d) の IUPAC 名を書け。なお b) についてはキラル中心の絶対立体配置も含めること。

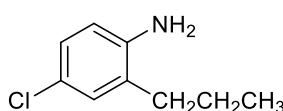
a)



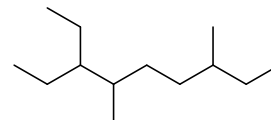
b)



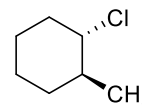
c)



d)

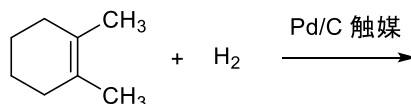


3) 右に示す *trans*-1-クロロ-2-メチルシクロヘキサンの二つの  
いす型配座を記せ。また、二つのうち安定な配座を丸で囲め。

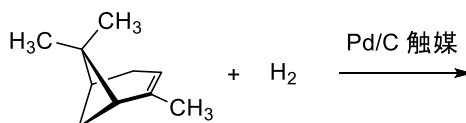


4) アルケンは、触媒の存在下に  $H_2$  と反応して、対応する飽和のアルカンを与える。この反応は接触水素化と呼ばれ、触媒としてパラジウムを活性炭に担持した Pd/C を用いることができる。接触水素化では、 $H_2$  が触媒表面に吸着した後にアルケンと反応するために、シン (*syn*) の立体化学で起こる。以下の a) と b) の間に答えよ。

a) 次の反応で主に生成する有機化合物の構造式を立体配置がわかるように描け。



b) 次の反応で主に生成する有機化合物の構造式を立体配置がわかるように描け。また、その理由を説明せよ。



5

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. 以下の1)~5)について指示にしたがって答えよ。

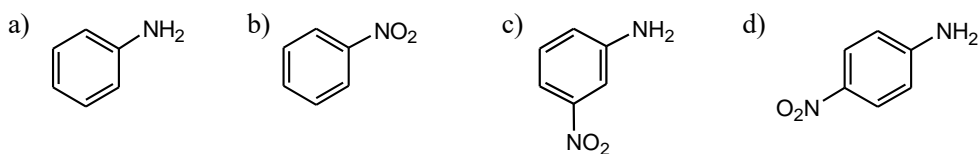
1) 沸点の最も高い化合物を記号で記せ。



2) プロパンアミドの赤外吸収スペクトルは、特徴的なカルボニル基由来の吸収ピークを与える。このカルボニル基に帰属できる波数を記号で記せ。



3) 可視紫外吸収スペクトルにおいて極大吸収波長が最も長波長側に観察される化合物を記号で記せ。

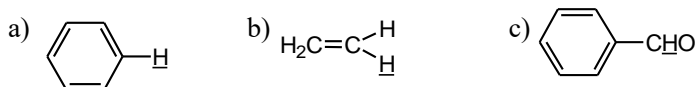


4) 炭素-ハロゲン結合の結合解離エネルギーが最も低い化合物を記号で記せ。



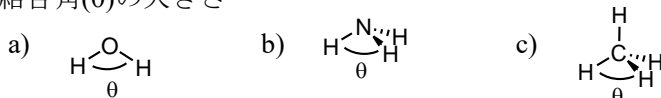
5) 下線で示した水素の $^1\text{H-NMR}$ の化学シフト値(ppm)が大きい順に並べよ。

(例:  $x > y > z$ )

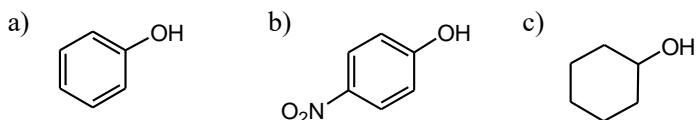


Ⅱ. 以下の組み合わせのそれぞれについて指示に従って不等号で示せ。(例:  $x > y > z$ )  
また、その理由についても説明せよ。

1) 結合角( $\theta$ )の大きさ



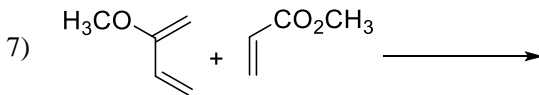
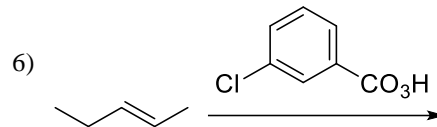
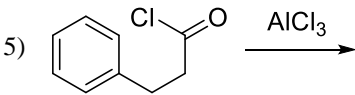
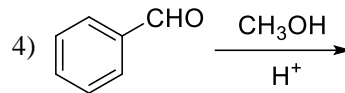
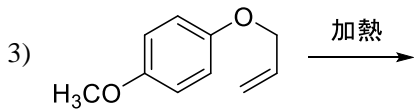
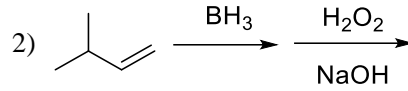
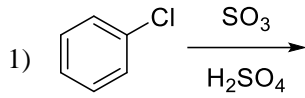
2) 水酸基のプロトン解離のしやすさ



6

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)～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示せ。

