

環境科学院環境物質科学専攻
令和6年4月入学修士課程（博士前期課程）（秋季）・
令和5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。 $\ln 2 = 0.69$ 、 $\ln 3 = 1.1$ 、
気体定数 $R = 8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.082 \text{ atm dm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

1

次の文章を読み、問1)~6)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。

1 電子の原子またはイオンを水素型原子と呼び、原子番号が Z であるとき、そのエネルギー固有値 E_H は、次の(1)式で与えられる。

$$E_H = -\frac{Z^2 \mu e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} \quad (1)$$

- 1) e 、 ϵ_0 、 \hbar は物理定数である。それぞれ何であるか答えよ。なお、 n は量子数である。
2) μ は換算質量と呼ばれ、原子核の質量 m_N と電子の質量 m_e を用いて、次の(2)式で表される。

$$\mu = \frac{m_N \cdot m_e}{m_N + m_e} \quad (2)$$

μ の物理的意味を説明せよ。また、原子核の質量は電子の質量と比べて十分に大きく $m_N \gg m_e$ とすると、 $\mu \approx m_e$ となることを示せ。

- 3) 量子数 n はどのような値を取り得るかを答えよ。
4) 水素原子のイオン化エネルギーを、(1)式に基づいて式で示せ。
5) 基底状態にある水素原子に十分なエネルギーを与えて電子を励起させると、その後 $n = n_2$ から $n = n_1$ ($n_2 > n_1$) への電子遷移に対応した発光が観測される。この光の波長 λ が、次の(3)式で与えられることを(1)式に基づいて示せ。ただし、 A は定数である。

$$\lambda = A \left(\frac{n_2^2 \cdot n_1^2}{n_2^2 - n_1^2} \right) \quad (3)$$

6) バルマーは、水素原子の発光スペクトルの可視部にある 4 本のスペクトル線の波長が

$$\lambda_1:\lambda_2:\lambda_3:\lambda_4 = \frac{9}{5}:\frac{16}{12}:\frac{25}{21}:\frac{36}{32}$$

の関係にあることを実験から見出した (バルマー系列)。このことを(3)式に基づいて説明せよ。

2

次の文章を読み、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。

(i)4.4 g の固体の化合物 X を 101.325 kPa (1 atm)、200 K で完全に昇華させたのち、
(ii)定圧可逆過程で 200 K から 300 K まで加熱した。その後、(iii)300 K のまま体積を 2 倍へ
可逆的に膨張させた。

化合物 X のモル質量は 44 g mol^{-1} 、化合物 X の 200 K での昇華に伴う標準エンタルピー変化は 25 kJ mol^{-1} である。気体の化合物 X の定圧モル熱容量は次式で与えられる。

$$C_p = 27 + 3.5 \times 10^{-2} T \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

なお、化合物 X の 101.325 kPa における昇華点は 200 K であり、気体の化合物 X の圧力 P 、体積 V 、絶対温度 T は理想気体の状態方程式に従う。エンタルピー H とギブズエネルギー G はそれぞれ $H = U + PV$ 、 $G = H - TS$ と定義され、 U は内部エネルギー、 S はエントロピーである。

- 1) 下線部(i)について、この過程におけるエンタルピー変化 ΔH とエントロピー変化 ΔS をそれぞれ有効数字 2 桁で求めよ。
- 2) 下線部(ii)について、この過程における仕事 W と熱量 Q 、および内部エネルギー変化 ΔU は下記の式で求めることができる。なお、式中の n は化合物 X の物質量を示す。空欄 (ア) ~ (ウ) に当てはまる値をそれぞれ有効数字 2 桁で求めよ。単位も示すこと。

$$W = - \int P dV = - \int_{200}^{300} n R dT = \text{(ア)}$$

$$Q = \int_{200}^{300} n C_p dT = \text{(イ)}$$

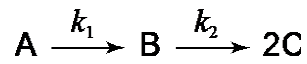
$$\text{よって、} \Delta U = \text{(ウ)}$$

- 3) 下線部(iii)について、この過程における仕事 W とギブズエネルギー変化 ΔG をそれぞれ有効数字 2 桁で求めよ。

3

次の文章を読み、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。

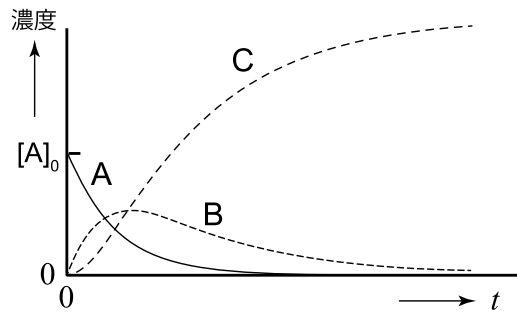
次の反応



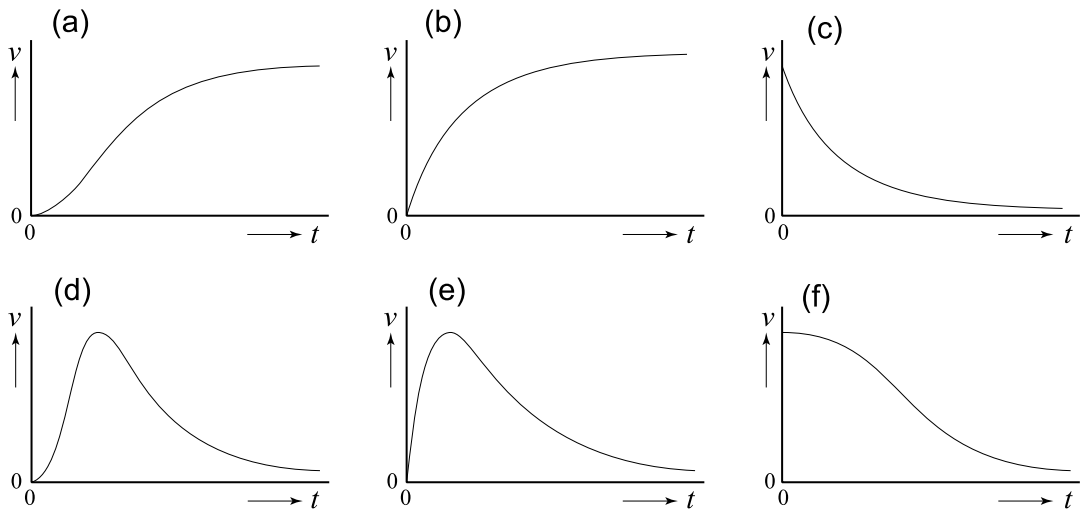
の $A \rightarrow B$ および $B \rightarrow C$ は共に一次反応であり、 k_1 、 k_2 はそれぞれの速度定数である。いま、 B と C は存在せず、初濃度 $[A]_0$ の A のみが存在する条件で反応を開始した。反応時間 t における A 、 B 、 C の濃度をそれぞれ $[A]$ 、 $[B]$ 、 $[C]$ と表し、単位は mol dm^{-3} とする。

- 1) $\frac{d[B]}{dt}$ を $[A]$ 、 $[B]$ 、 k_1 、 k_2 を含んだ式で表せ。
- 2) $[A]$ を $[A]_0$ 、 t 、 k_1 を含んだ式で表せ。
- 3) $t=60\text{ s}$ での $[A]$ は $[A]_0$ の $\frac{1}{4}$ であった。 k_1 を有効数字 2 桁で求めよ。単位も示すこと。
- 4) $[A]_0$ 、 $[A]$ 、 $[B]$ 、 $[C]$ の関係を式で示せ。

5) 下図は $k_1=2k_2$ であるときの t と $[A]$ 、 $[B]$ 、 $[C]$ の関係である。次の問 i)、ii) に答えよ。



i) C の生成速度 v と t の関係を表す最も適当な図を下の(a)~(f)から選び記号で答えよ。



ii) C の生成速度が最大となる反応時間 t_{\max} を、 k_1 と k_2 を含んだ式で表せ。なお、 $[B]$ は次式で与えられる。

$$[B] = [A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} \{ \exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t) \}$$

4

問 I、II 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) 次の化合物の構造式を描け。

a) *n*-decane

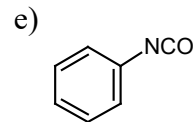
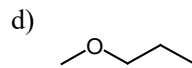
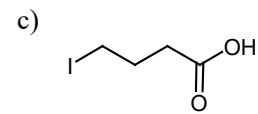
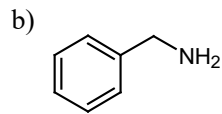
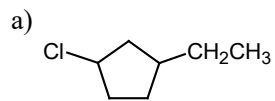
b) hept-5-yne-1-ol

c) (*E*)-4-methyl-4-hexenal

d) 4-methylpent-3-ene-2-one

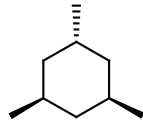
e) 4-chlorotoluene

2) 次の化合物の IUPAC 名を記せ。



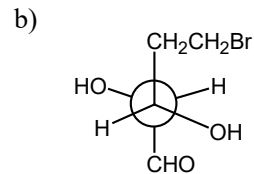
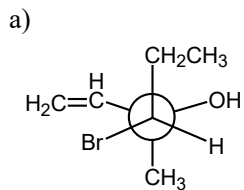
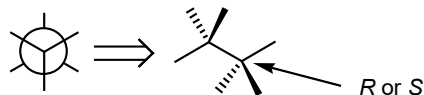
II. 立体化学に関する以下の問に答えよ。

1) 以下に示す化合物の最も安定なイス型立体配座を描け。



2) 以下の Newman 投影図で記された化合物を解答例に従い、立体配置がわかるように描け。またキラル中心について *RS* 表示法を用いて記せ。

(解答例)

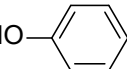
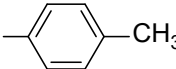
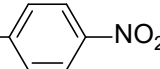


5

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

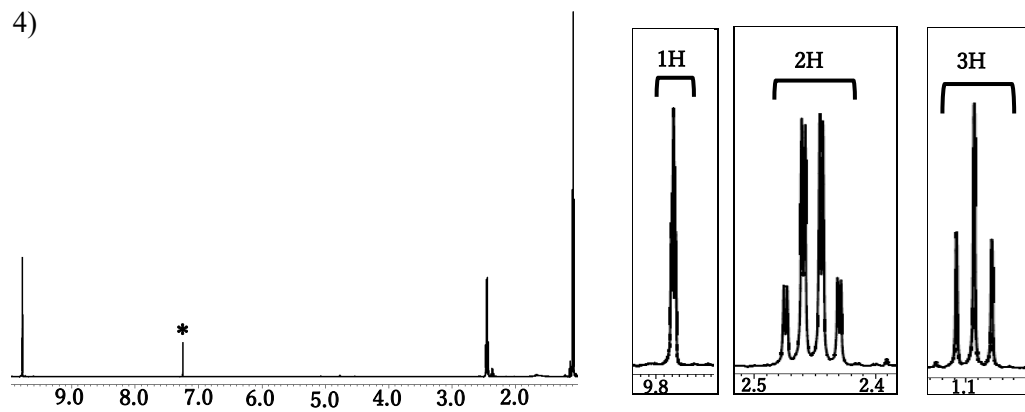
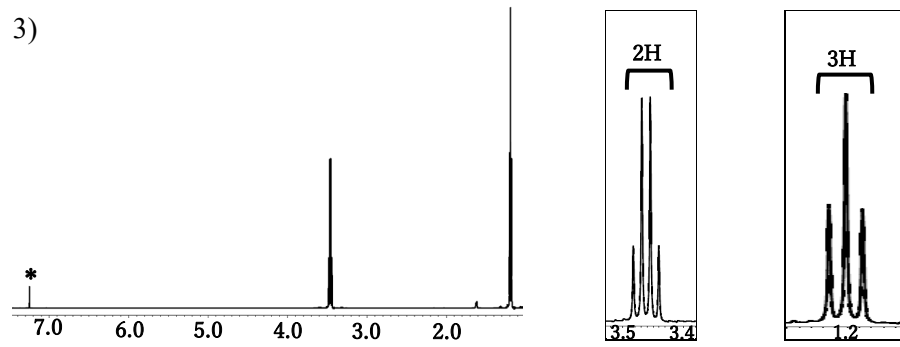
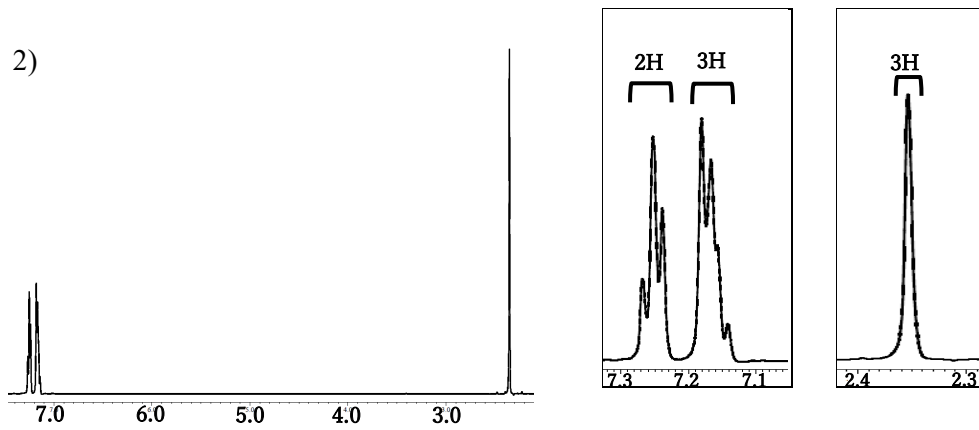
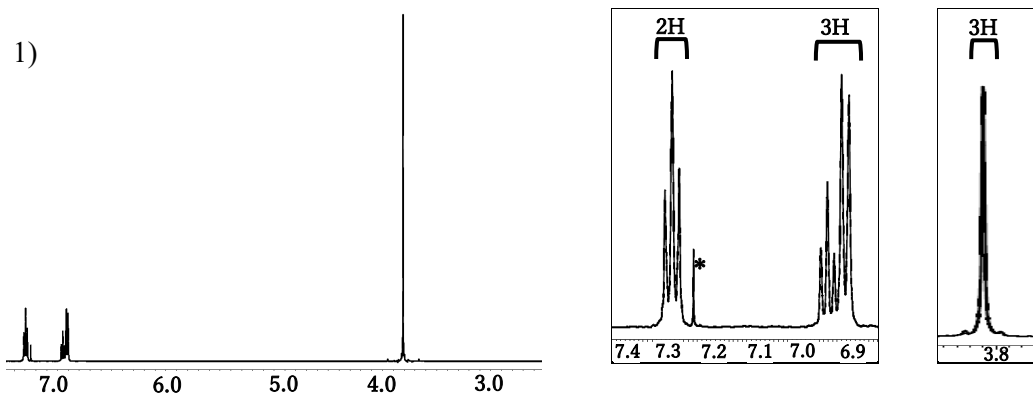
1) a) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ b) $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ c) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ 下線で示した炭素の ^{13}C -NMR の化学シフト値 (ppm)

2) a)  b)  c)  の水酸基の $\text{p}K_{\text{a}}$ 値

3) a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ の沸点

4) a) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ b) $\text{CH}_3\text{HC}=\text{CHCH}_3$ c) $\text{CH}_3(\text{CHCl})_2\text{CH}_3$ の存在しうる立体異性体の数

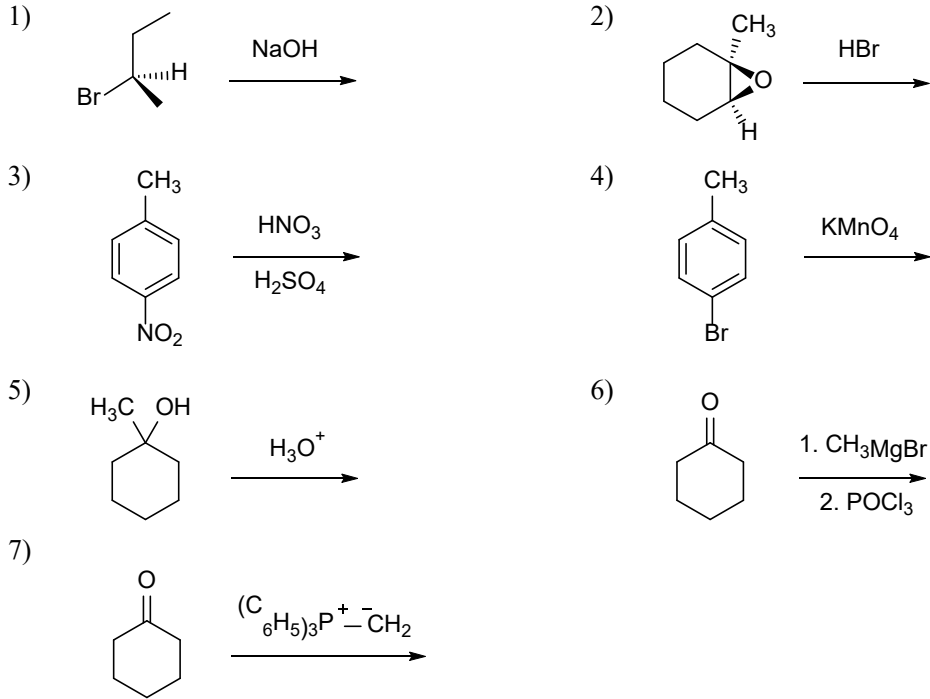
II. 以下の 1)~4) のスペクトルに該当する化合物は、4-ヘプタノン、プロパナール、ジエチルエーテル、メトキシベンゼン ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$)、 N,N -ジメチルアニリン ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$)、トルエンの 6 つのいずれかである。1)~4) に当てはまる化合物名をそれぞれ書け。なお、横軸の数字は化学シフト (ppm) を示しており、それぞれのピークの拡大を四角で囲みスペクトルの右に示している。積分比から得たプロトン数 (2H など) を示しており、*印をつけたピークは溶媒に由来する。1)~4) の ^1H -NMR スペクトルは、重水素化クロロホルム中、 $25\text{ }^\circ\text{C}$ において測定された。



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。1)、2) では立体配置がわかるように描け。



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。なお、1) では立体配置を、2) では立体配座を考慮せよ。

