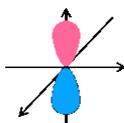


環境科学院環境物質科学専攻
 令和7年4月入学修士課程（博士前期課程）（秋季）・
 令和6年10月入学修士課程（博士前期課程）
 入学試験問題（基礎化学選抜）

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。

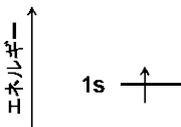
1 以下の問1)~5)に答えよ。
 解答用紙1枚を用い、問題番号欄に「1」を記入すること。

- 1) 原子軌道について、「原子核」および「波動関数」を用いて説明せよ。
- 2) ある原子軌道について電子の存在確率の分布を表すときに、下図のように電子の分布を赤色-青色の組み合わせによって塗り分けることがある。この色の組み合わせは何の違いを表しているか答えよ。



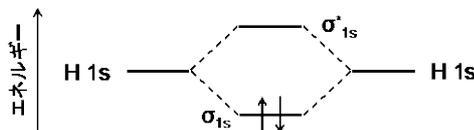
- 3) 多電子原子では、2p軌道にある電子のエネルギーは2s軌道のそれより高くなる理由を、「遮へい」を用いて説明せよ。
- 4) 下図を参考にして、基底状態にある(1) ${}_{14}\text{Si}$ 、(2) ${}_{21}\text{Sc}$ の各原子の原子軌道と電子配置をそれぞれ示せ。

例 ${}_{1}\text{H}$



- 5) 下図を参考にして、基底状態のシアン化物イオン CN^- の分子軌道と電子配置を表す図を示せ。元の原子軌道も含めて示すこと。また、最高被占軌道 (HOMO) と最低空軌道 (LUMO) の分子軌道をそれぞれ○で囲み、どちらかわかるように示せ。

例 H_2



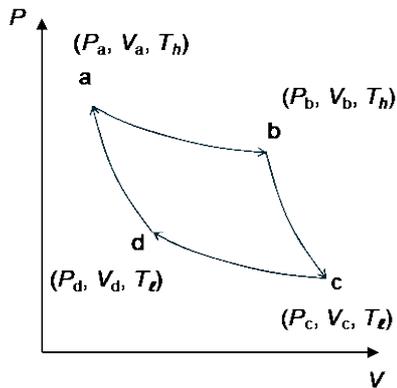
2

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「2」を記入すること。

I. 次の文を読み、問 1)~4)に答えよ。

準静的な可逆変化が起こる n mol の理想気体のカルノーサイクルを考える。気体定数は R とし、仕事 W と熱量 Q はいずれも外界から系に入る方向を正とする。



過程 ab: 等温可逆膨張

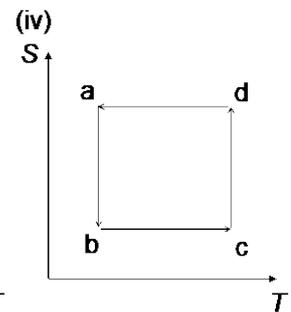
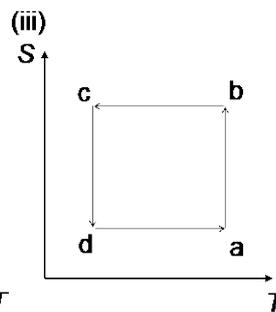
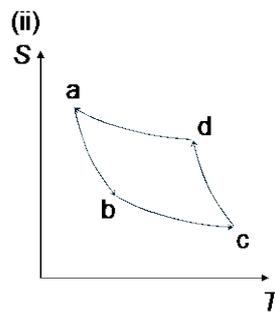
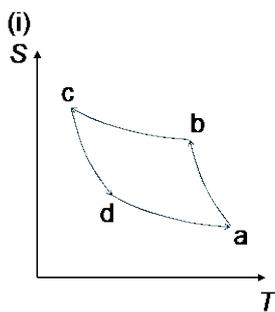
過程 bc: 断熱可逆膨張

過程 cd: 等温可逆圧縮

過程 da: 断熱可逆圧縮

(P: 圧力、V: 体積、T: 温度)

- 1) 閉じた系の内部エネルギー変化を $\Delta U = W + Q$ と表す法則の名称を答えよ。
- 2) 過程 ab における熱量 Q_{ab} 、エントロピー変化 ΔS_{ab} を V_a と V_b を含んだ式で表せ。
- 3) カルノーサイクルにおいて温度 T とエントロピー S の関係を表したグラフとして、以下の(i)~(iv)のうちから最も適切なものを記号で答えよ。



- 4) この系が 1 サイクルで外界にする仕事を V_a, V_b, T_h, T_l を含んだ式で表せ。なお、 $V_b/V_c = V_a/V_d$ が成り立つとする。

II. 下の表に示す標準状態 (1 bar、298 K) における標準燃焼エンタルピー $\Delta_c H^\circ$ と標準モルエントロピー S_m° に関するデータを用いて、問 1)~2)に答えよ。

	標準燃焼エンタルピー $\Delta_c H^\circ$ [kJ mol ⁻¹]	標準モルエントロピー S_m° [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
ベンゼン(液体)	-3268	173
水素(気体)	-286	131
炭素(グラファイト)	-394	5.7

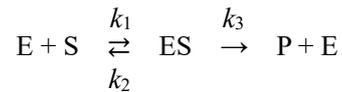
- 1) ベンゼンの 298 K における標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ$ を計算せよ。
- 2) ベンゼンの 298 K における標準生成ギブズエネルギー $\Delta_f G^\circ$ を計算せよ。

3

次の文を読み、問 1)~6)に答えよ。

解答用紙 1 枚を用い、問題番号欄 に「3」を記入すること。

多くの酵素反応は下に示す反応機構で説明することができる。なお、E は酵素、S は基質、ES は酵素と基質の結合状態、P は生成物を表し、時間 t におけるそれぞれの濃度を $[E]$ 、 $[S]$ 、 $[ES]$ 、 $[P]$ とする。また、 k_1 、 k_2 、 k_3 は各反応の反応速度定数である。



- 1) P の生成速度 $\frac{d[P]}{dt}$ を k_3 と $[ES]$ を含んだ式で表せ。
- 2) ES の濃度変化 $\frac{d[ES]}{dt}$ を $[E]$ 、 $[S]$ 、 $[ES]$ 、 k_1 、 k_2 、 k_3 を含んだ式で表せ。
- 3) 酵素 E の初期濃度を $[E]_0$ とし、 $[E]_0 = [E] + [ES]$ が成り立つとき、ES の濃度が低く一定であると仮定し、 $[ES]$ を $[E]_0$ 、 $[S]$ 、 k_1 、 k_2 、 k_3 を含んだ式で表せ。
- 4) 定数 $K_M = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$ として、P の生成速度 $\frac{d[P]}{dt}$ を $[E]_0$ 、 $[S]$ 、 k_3 、 K_M を含んだ式で表せ。
- 5) S が大過剰に存在し、 $K_M \ll [S]$ と仮定できるとき、4) で求めた式はどのようなようになるか表し、P の生成速度における $[S]$ に対する反応次数を答えよ。
- 6) 過酸化水素の分解を触媒する酵素カタラーゼ 12 mg を過剰の過酸化水素水に加えたとき、酸素の生成速度 $\frac{d[O_2]}{dt}$ は 1.0 mol s^{-1} であった。反応は 300 K で等温的に進行するものと仮定し、カタラーゼの分子量は 240,000 とする。
 - (i) この反応の反応式を、カタラーゼを含まずに書け。
 - (ii) カタラーゼの過酸化水素に対する触媒回転頻度 $[\text{s}^{-1}]$ を求めよ。なお、触媒回転頻度とは、一つの触媒サイトにおいて単位時間あたりに生成物に変換できる基質分子数である。また、カタラーゼ 1 分子の触媒サイトは一つである。

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) 2-bromopentane

b) (*E*)-2-methyl-2,4-hexadiene

c) 2-ethyl-1,3-cyclopentanediol

d) methyl 3-methoxybenzoate

e) 5,5-dimethyl-3-hexanone

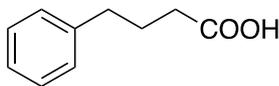
f) *N,N*-diphenylpropionamide

2) 次の化合物の IUPAC 名を記せ。

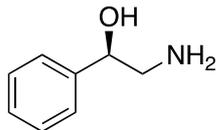
a)



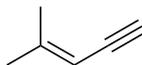
b)



c)



d)



II. 立体化学に関する以下の問に答えよ。

1) ジクロロシクロプロパンの 4 つの異性体の構造を全て描け。またその異性体のうち、NMR で区別できないものを指摘せよ。

2) (*R*)-2-ヨードブタンに無水アセトン中で NaI を作用させると徐々に光学活性が失われる。この現象を、構造と反応式を用いて説明せよ。

3) 2,3-diphenylbutane のアキラルな異性体の構造を描け。またその異性体について、C2→C3 の方向からみた Newman 投影式を H 原子が *Gauche* 型になるように示せ。

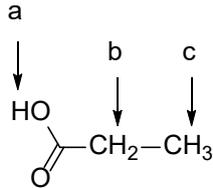
5

問 I ~ V 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。

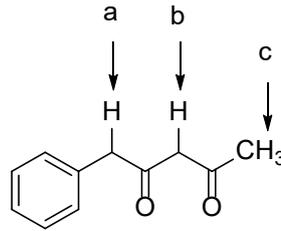
I. 次の化合物中の矢印で示された水素について、酸性度が強いものから順番に並べよ。

(解答例 $a > b > c$)

1)



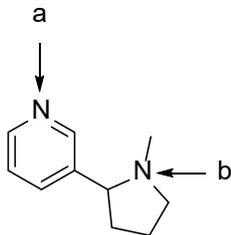
2)



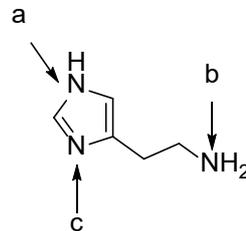
II. 次の化合物中の矢印で示された窒素原子について、塩基性度の強いものから順番に並べよ。なお、2)については、その理由も記せ。

(解答例 $a > b > c$)

1)



2)

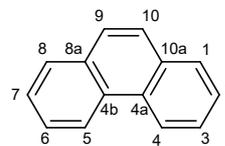


III. 1)~4) に示した各文は、 S_N1 、 S_N2 、 $E1$ 、 $E2$ のいずれの反応について当てはまるか。当てはまる反応をすべて記せ。

- 1) カルボカチオン中間体を経由する。
- 2) 2 段階の反応機構である。
- 3) 溶媒をプロトン性溶媒から非プロトン性溶媒にかえると反応速度は増す。
- 4) 反応は二次の反応速度式に従う。

IV. 次の化合物の共鳴構造に関する以下の問に答えよ。

- 1) 全部で5つの共鳴構造がある。残りの4つの構造を示せ。
- 2) 最も短い炭素-炭素結合を予測せよ。
C1-C2のように示せ。
- 3) その理由を述べよ。



V. 次の分子式とスペクトルデータに合う構造式を示せ。

1) $C_4H_8Br_2$

1H NMR 1.87 ppm (一重線、6 H)
 3.86 ppm (一重線、2 H)

2) $C_3H_6Br_2$

1H NMR 2.40 ppm (五重線、2 H)
 3.50 ppm (三重線、4 H)

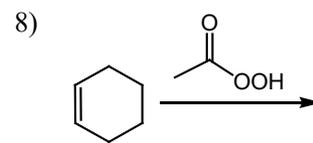
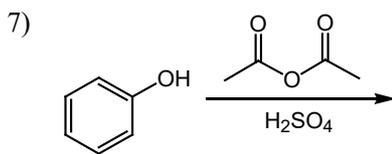
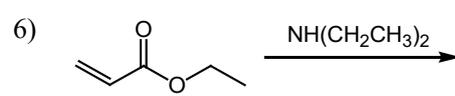
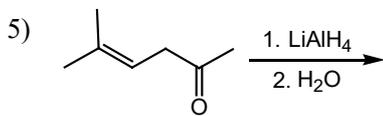
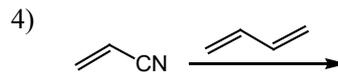
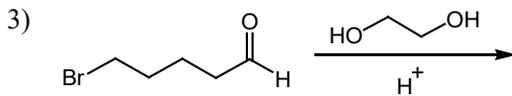
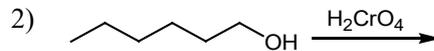
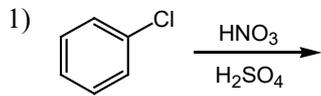
3) C_3H_6O

IR (赤外吸収) 1730 cm^{-1}
 1H NMR 1.11 ppm (三重線)
 2.46 ppm (多重線)
 9.79 ppm (三重線)

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)～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示せ。

