

令和2年度4月および令和元年度10月入学者

化学専攻博士前期（修士）課程入学試験問題

## 化学

令和元年 8 月 26 日 13 : 30 ~ 16 : 00

### 【注意】

- (1) 化学 [1-1] ~ [3-2] は、全問題に解答すること。
- (2) 化学 [4] ~ [6] は、3題の中から2題を選んで解答すること。
- (3) 解答用紙は9枚配布する。そのうちの1枚は下書き用紙とする。化学[1-1]、[1-2]、[2-1]、[2-2]、[3-1]、[3-2]、および化学[4] ~ [6] の問題番号ごとに解答用紙を別にして解答すること。
- (4) 解答用紙の所定の欄に、問題番号、受験番号および氏名を記入すること。下書き用紙には、問題番号欄に下書きと記入し、受験番号と氏名を記入すること。
- (5) 解答用紙は裏面を使用してもよい。その場合は、下部の裏に解答(あり)に○をつけること。
- (6) 解答の有無にかかわらず、すべての解答用紙と下書き用紙を提出すること。
- (7) 試験開始後30分までは退出を禁止する。
- (8) 問題冊子は、持ち帰ってよい。
- (9) 辞書、計測または記憶機能を有する時計、および下敷きの使用は禁止する。
- (10) 携帯電話の電源を切ること。携帯電話を机の上に置かないこと。
- (11) 電卓を貸与するので、使用してよい。

## 化学 [ 1 - 1 ] (必須問題)

【注意：化学[1-1]と[1-2]は別々の解答用紙に解答すること】

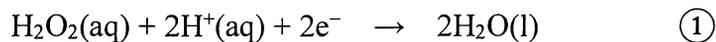
問 1 次の化合物のルイス構造を書け。

- (1) 過酸化水素 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )
- (2) ヒドラジン ( $\text{N}_2\text{H}_4$ )

問 2 過酸化水素の O-O-H の角度とヒドラジンの N-N-H の角度は、どちらがより小さくなるか、その理由とともに述べよ。

問 3 二酸素陽イオン ( $\text{O}_2^+$ )、酸素分子 ( $\text{O}_2$ )、超酸化物イオン ( $\text{O}_2^-$ )、過酸化物イオン ( $\text{O}_2^{2-}$ ) について、O-O 間の結合距離および O-O 伸縮振動の振動数の大小関係をそれぞれ答えよ。また、その理由を書け。

問 4 過酸化水素の酸化還元に関する半反応式は、以下の①及び②に示すとおりである。①の反応の標準電極電位は+1.76 V、②の反応の標準電極電位は+0.70 V とする。



- (1)  $\text{O}_2(\text{g})$ を還元して  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ を生成する反応の半反応式を示せ。
- (2)  $\text{O}_2(\text{g})$ を還元して  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ を生成する反応の標準電極電位を求めよ。計算の過程も示せ。
- (3)  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ が  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ と  $\text{O}_2(\text{g})$ に不均化する反応は標準状態で自発的に進行するか否か述べよ。その理由も示せ。

## 化学 [1-2] (必須問題)

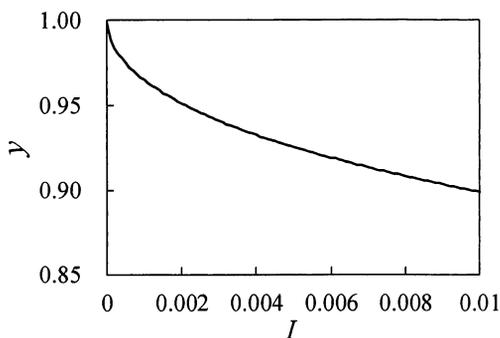
【注意：化学 [1-1] と [1-2] は、別々の解答用紙に解答すること】

溶液と沈殿の平衡に関する次の問 1～3 に答えよ。問 1 と問 2 については計算過程も示すこと。溶液の温度は 25℃ とする。問 1 と問 2 では、活量係数を 1 とする。

問 1 シュウ酸  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  の酸解離定数  $K_{a1}$  と  $K_{a2}$  は、それぞれ  $6.5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  と  $6.2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  である。pH 4.00 における  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  のモル濃度の比  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] : [\text{HC}_2\text{O}_4^-] : [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$  を求めよ。

問 2 シュウ酸を含まない pH 4.00 の緩衝溶液に、過剰量のシュウ酸カルシウム  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  を加えて、飽和溶液を調製した。この飽和溶液中に溶解している  $\text{Ca}^{2+}$  のモル濃度を求めよ。ただし、シュウ酸カルシウムの溶解度積  $K_{sp}$  は  $2.6 \times 10^{-9} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$  である。シュウ酸の酸解離定数は問 1 の値を使うこと。また、溶解に伴う pH 変化は無視できるものとする。

問 3 右図は、1 価のイオンの活量係数  $\gamma$  とイオン強度  $I$  の関係の典型例を示したものである。この図のように、活量係数を 1 とする仮定は、実際には常に成り立つとは限らない。右図をもとに次の問を考えよ。



純水に過剰量の塩化銀  $\text{AgCl}$  を加えて調製した飽和溶液 A と、 $0.01 \text{ mol L}^{-1}$  の硝酸

カリウム  $\text{KNO}_3$  水溶液に過剰量の塩化銀を加えて調製した飽和溶液 B を考える。溶解している  $\text{Ag}^+$  のモル濃度は、A と B でどちらが高いかを答えよ。またその理由を説明せよ。

## 化学 [2-1] (必須問題)

【注意：化学 [2-1] と [2-2] は、別々の解答用紙に解答すること】

気体の熱力学的性質に関して、以下の問に答えよ。なお、気体は完全気体（理想気体）として振舞うものとし、気体定数およびアボガドロ定数にはそれぞれ  $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  および  $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  の値を用いよ。

- 問1 体積  $1.00 \text{ m}^3$  の断熱容器に、速度  $300 \text{ m s}^{-1}$  のアルゴン分子を1個ずつ送りこんだ。容器内の分子の総量が  $0.100 \text{ mol}$  になったとき、この系全体の内部エネルギーを求めよ。なお、アルゴンのモル質量を  $M_{\text{Ar}} = 40.0 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$  とし、断熱容器の重心は動かないものとする。
- 問2 上記の系が熱平衡に達したとき、気体の温度  $T$  および圧力  $p$  を求めよ。
- 問3 気体の体積  $V$  を断熱可逆変化させるとき、その圧力  $p$  は  $pV^\gamma = \text{一定}$  を満たす。ここで、 $\gamma$  は気体の定圧熱容量と定容熱容量の比  $\gamma \equiv C_p/C_v$  である。アルゴンに対する  $\gamma$  を求めよ。
- 問4 上記の系を体積  $0.500 \text{ m}^3$  まで断熱可逆圧縮したとき、この系の内部エネルギーを求めよ。

## 化学[2-2] (必須問題)

【注意：化学[2-1]と[2-2]は、別々の解答用紙に解答すること】

$\pi$ 共役系を持つ有機分子は一般に、可視光から紫外光の領域に、電子遷移による吸収帯を示す。 $\pi$ 共役系の電子遷移について、以下の間に答えよ。

問1 この吸収帯の原因となる電子遷移の名称を答えよ。

直鎖の $\pi$ 共役系中の $\pi$ 電子は、一次元の箱の中の粒子モデルで定性的に説明することができる。このモデルでは、粒子の波動関数は、位置座標を $x$ 、量子数を $n$ として、

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (1)$$

と表される。ここで、 $L$ は箱の大きさである。粒子のエネルギーは、

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2} \quad (2)$$

である。ここで、 $h$ はプランク定数、 $m$ は粒子の質量である。

問2 式(1)の波動関数のうち、量子数が異なる2つの関数の積を、 $x = 0$ から $x = L$ の範囲で積分した値はいくらか答えよ。

問3 直鎖の $\pi$ 共役系中の $\pi$ 電子を、一次元の箱の中の粒子で近似すると、 $\pi$ 共役系の電子状態は一次元の波動関数を用いて表現することができる。基底状態を表す波動関数が箱の中心に対して対称な場合、光学許容であるためには、励起状態の波動関数はどのような対称性を持たなければならないかを、遷移双極子モーメントに基づいて説明せよ。

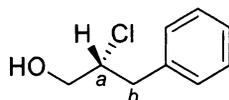
問4 全トランス 1,3,5-ヘキサトリエンの $\pi$ 共役系を、一次元の箱の中の粒子モデルで考える。電子基底状態にある全トランス 1,3,5-ヘキサトリエンについて、電子遷移に伴う光吸収の波長を、式(2)に含まれる記号を用いて表せ。ただし、光吸収後の電子励起状態を、電子基底状態の最高被占軌道から最低空軌道へ1電子が移動した状態と仮定する。また、 $\pi$ 電子は互いに独立に振る舞うと仮定する。

## 化学 [3-1] (必須問題)

【注意：化学[3-1]と[3-2]は、別々の解答用紙に解答すること】

問1 *trans*-1,4-dimethylcyclohexane の最も安定な立体配座を示せ。

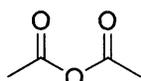
問2 次の化合物 **A** について、以下の 1) と 2) に答えよ。



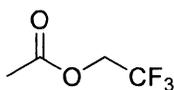
**A**

- 1) 化合物 **A** の IUPAC 名を、絶対配置の表記 (*R*, *S* 表記) も含めて英語で記せ。
- 2) 化合物 **A** の炭素原子 *a* と炭素原子 *b* の結合について、最も不安定なねじれ型立体配座を、炭素原子 *a* の側から見た Newman 投影式により示せ。

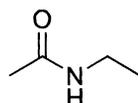
問3 次の5種類の化合物 **B**~**F** について、水による求核付加-脱離反応の相対的反応性が高い順に並べ、アルファベットで示せ【解答例：(最も反応性が高い) **V** > **W** > **X** > **Y** > **Z** (最も反応性が低い)】。



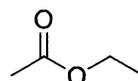
**B**



**C**



**D**

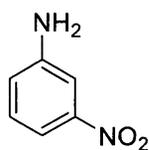
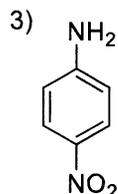
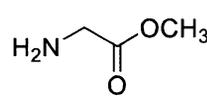
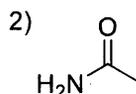
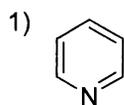


**E**



**F**

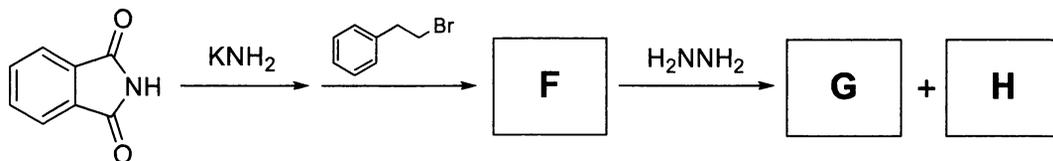
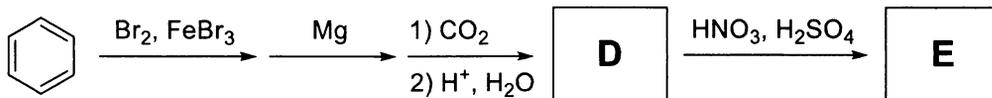
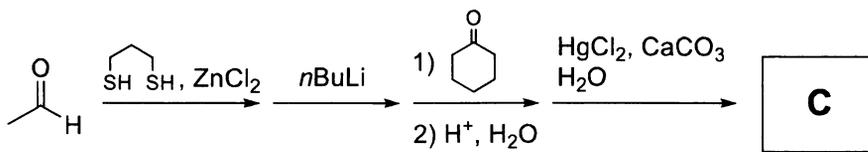
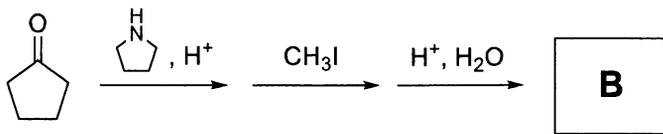
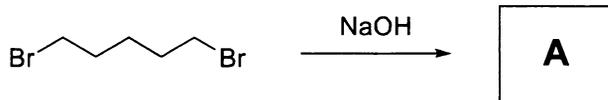
問4 次の各組で、より大きな  $pK_a$  値を持つ共役酸を与えるのはどちらの化合物か、構造式で示せ。



## 化学 [3-2] (必須問題)

【注意：化学[3-1]と[3-2]は、別々の解答用紙に解答すること】

問 次の反応で得られる主生成物 **A**~**H** を構造式で示せ。ただし、生成物の立体配置を示す必要はない。



化学 [4] (選択問題 : [4] ~ [6] の中から 2 題を選ぶこと)

第一遷移元素の金属錯体に関する以下の問に答えよ。

問 1 第一遷移元素の金属イオンの周りに 6 個の配位原子が存在する八面体構造 ( $O_h$  対称場) の下では、d 軌道が三重縮重した  $t_{2g}$  軌道と二重縮重した  $e_g$  軌道に分裂する。

このとき例えば  $3d^8$  の基底状態の電子配置は  $t_{2g}^6 e_g^2$  となる。一方、 $3d^4$ ,  $3d^5$ ,  $3d^6$ ,  $3d^7$  では  $O_h$  対称の弱配位子場と強配位子場において、基底状態の電子配置は異なる。これらの  $3d^4$ ,  $3d^5$ ,  $3d^6$ ,  $3d^7$  の電子配置と不対電子数をすべて答えよ。なお、解答用紙には次の様式で表を作成して解答すること。

<解答様式>

	弱配位子場		強配位子場	
	電子配置	不対電子数	電子配置	不対電子数
$3d^4$				
$3d^5$				
$3d^6$				
$3d^7$				
(例) $3d^8$	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	$t_{2g}^6 e_g^2$	2

問 2  $Cr^{3+}$  の周りに 6 個の同じ配位子 L が存在する八面体構造の  $[CrL_6]$  錯体を考える。この錯体の  $t_{2g}$  軌道と  $e_g$  軌道のエネルギー差である配位子場分裂パラメーター  $\Delta_o$  が以下の表のようであるとき、A~D に当てはまる配位子 L を  $CN^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$  の中から選べ。このとき、 $\Delta_o$  は分光化学系列に従って変化するものとする。

$[CrL_6]$  の配位子場分裂パラメーター  $\Delta_o$

配位子 L	A	B	C	D
$\Delta_o/cm^{-1}$	13,700	17,400	21,500	26,600

問 3 293 K で  $MnSO_4 \cdot 5H_2O$  の磁化率の測定を行ったところ、実験値として得られた有効磁気モーメントは  $5.9 \mu_B$  であった。ここで  $\mu_B$  はボーア磁子である。

- (1) 全スピン量子数  $S$  に対してスピンオンリーの磁気モーメントの値を与える  $\mu/\mu_B = 2[S(S+1)]^{1/2}$  の式を利用し、このときの  $Mn^{2+}$  の不対電子数を求めよ。
- (2)  $MnSO_4 \cdot 5H_2O$  の水溶液において、可視領域に観測される d-d 遷移吸収帯は  $\epsilon \approx 0.03 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  と非常に小さいモル吸光係数を示す。この理由を説明せよ。

問4 第一遷移元素の金属イオンの周りに4個の同じ配位原子が存在する四面体構造 ( $T_d$  対称場) では、d 軌道が二重縮重した e 軌道と三重縮重した  $t_2$  軌道に分裂する。

ここで弱配位子場を与える配位子 L を用いた四面体構造の  $[ML_4]$  錯体 ( $M = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$ ) を考える。このとき、e 軌道と  $t_2$  軌道の配位子場分裂パラメーターがいずれの錯体でも  $\Delta_T$  として配位子場安定化エネルギーを求めよ。また、これらの  $[ML_4]$  錯体の中で最も安定になるものを選び、その理由を説明せよ。なお、解答用紙には次の様式で表を作成して解答すること。

<解答様式>

M	電子配置	配位子場安定化エネルギー
$Mn^{2+}$		
$Fe^{2+}$		
$Co^{2+}$		
$Ni^{2+}$		
$Cu^{2+}$		

## 化学 [5] (選択問題:[4]~[6]の中から2題を選ぶこと)

以下の文章を読み、問1~問5に答えよ。

分子が固体表面に吸着する仕方は、働く相互作用の強さにより [ア] と [イ] の二つに分けることができる。[ア] では、分子と表面の間に [ウ] 相互作用が働き、吸着のエンタルピーは分子の凝縮のエンタルピーと同程度の大きさである。一方、[イ] では、分子は表面に [エ] を形成して吸着し、吸着エンタルピーの絶対値は、[ア] の場合よりも [オ] 。

[イ] の場合には、気体分子と固体表面の吸着と脱着の動的平衡過程は次式で表すことができる。



ここで、A(気体)、M(表面)、および AM(表面)は、それぞれ自由気体の分子 A、固体表面の吸着点、および固体表面に吸着した分子 A を表し、A は解離吸着しないとする。また、吸着と脱着の速度定数はそれぞれ  $k_a$ 、 $k_d$  とする。固体表面の吸着点はすべて等価であるとし、その総数を  $N$  として表面被覆率  $\theta$  を下式で定義する。

$$\theta = \frac{\text{吸着分子で占められている吸着点の数}}{\text{固体表面の吸着点の総数 } N}$$

設定温度  $T$  における  $\theta$  の圧力依存性を表す吸着等温式の一つに単分子層吸着を説明するラングミュアの等温式がある。この等温式を利用して固体試料の表面積を求めることができる。

問1 分子が固体表面に吸着する仕方の名称 [ア]、[イ] ならびにそれらを特徴づける [ウ]、[エ] の名称を答えよ。また、[オ] に入る適切な語句を答えよ。

問2 理想気体として振舞う気体分子 A(気体)の分圧を  $p$  とし、吸着速度  $r_a$  と脱着速度  $r_d$  をそれぞれ  $p$ 、 $\theta$ 、 $N$  ならびに  $k_a$ 、 $k_d$  を用いて表せ。ただし、 $k_a$  と  $k_d$  が  $\theta$  に依存しないとする。

問3 吸着と脱着が動的平衡にあるとき、表面被覆率  $\theta$  を平衡定数  $K (= k_a/k_d)$  および分圧  $p$  を用いて表すラングミュアの等温式を求めよ。

[次頁につづく]

問4 問3において、表面被覆率  $\theta$  で吸着している分子と単分子層で完全被覆した時の分子の吸着量を、標準状態における理想気体の体積に換算するとそれぞれ  $V$  および  $V_{\infty}$  であった。これらを用いて、問3で求めたラングミュアの等温式を次の形に変形した。空欄 (i) と (ii) を  $K$ 、 $V_{\infty}$  を用いて表せ。

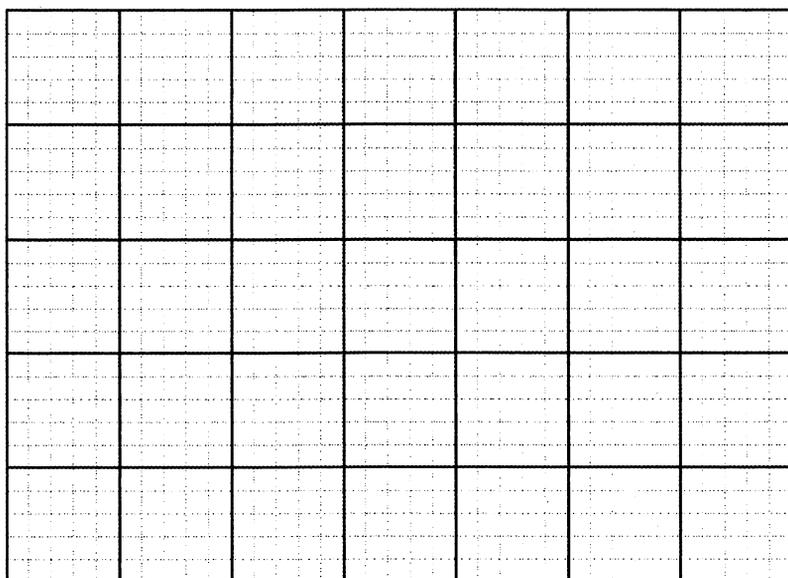
$$\frac{p}{V} = \boxed{\text{(i)}} \times p + \boxed{\text{(ii)}}$$

問5 ある固体試料 1.00 g に対して、温度 273 K での分子 A の吸着量を測定すると表1のようになった。 $p$  は平衡における A(気体)の分圧 (kPa)、 $V$  は吸着量を標準状態の気体に換算したときの体積 ( $\text{cm}^3$ ) である。A は理想気体として振舞うものとする。

表 1

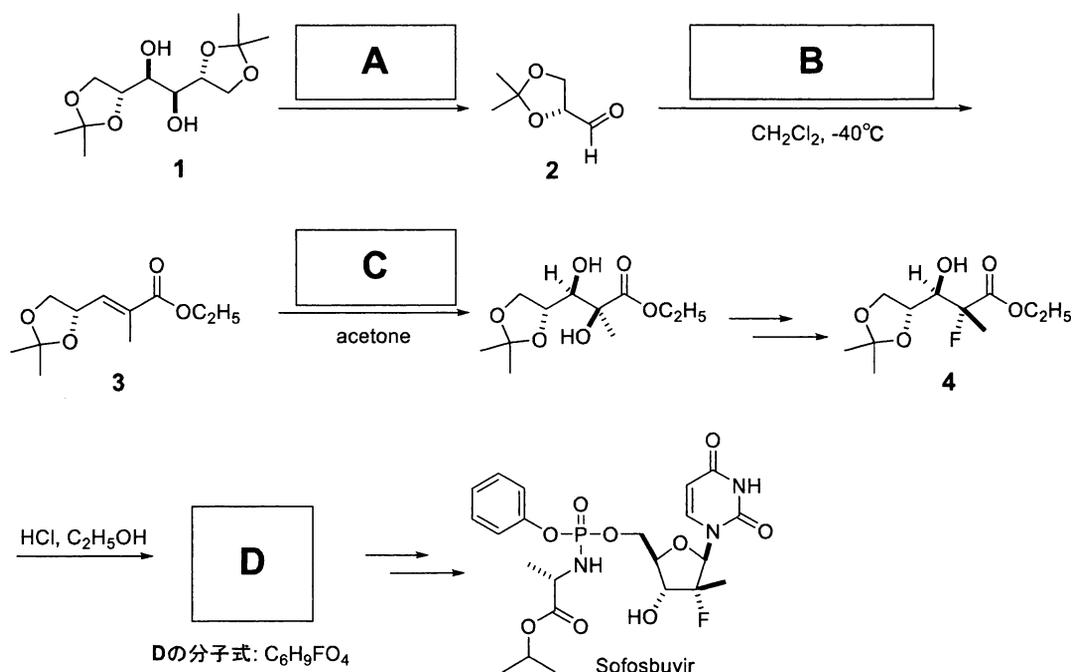
$p/\text{kPa}$	1.00	2.50	6.00	10.0
$V/\text{cm}^3$	10.0	20.0	33.0	40.0

完全被覆した時、単分子層で吸着した A は 1 分子あたり面積  $0.13 \text{ nm}^2$  を占めることがわかっている。問4で求めた式を用いて、表1の測定値から、固体試料の単位質量あたりの表面積 ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) を有効数字 2 桁で求めよ。必要があれば下図方眼紙を用いよ。標準状態における気体分子 A の 1 mol の体積を  $22.7 \times 10^3 \text{ cm}^3$  とする。また、アボガドロ定数を  $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  とする。



化学 [6] (選択問題 : [4] ~ [6] の中から 2 題を選ぶこと)

次の反応は、C 型肝炎ウイルス感染症治療薬ソホスブビル<sup>®</sup>の合成経路の一部である。以下の間に答えよ。

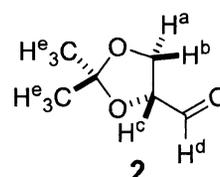


問 1 反応試薬 **A**、**B**、**C** を示せ。

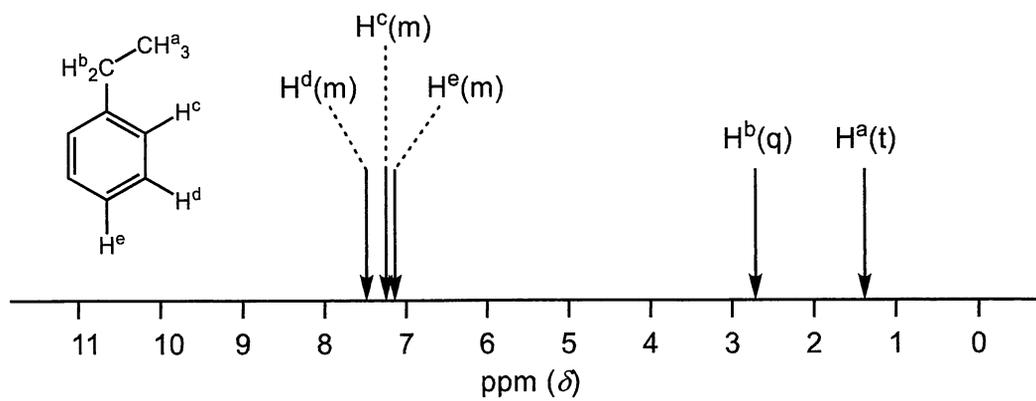
問 2 化合物 **3** の合成において、化合物 **3** 以外に生成する可能性のある異性体の構造式を立体配置がわかるように示せ。異性体は 1 種類とは限らない。

問 3 化合物 **4** からの化合物 **D** の生成は、触媒量の酸による脱保護反応から始まる。化合物 **D** の構造式を立体配置がわかるように示すとともに、**D** の生成機構をステップごとに図示せよ。

問 4 化合物 **2** の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル (300 MHz, 基準物質は  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ) について、右図の  $\text{H}^a \sim \text{H}^e$  のピーク位置 (化学シフト値) と分裂パターンを予測し、次ページに示す例に従って図示せよ。その際、ピークの大まかな位置を矢印で示し、分裂パターンを s (singlet), d (doublet), dd (double doublet), t (triplet), q (quartet), もしくは m (multiplet) から選んで記せ。なお、立体的に異なる環境にある 2 つのメチル基は、区別する必要はない。



(例) エチルベンゼンの  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルにおけるピーク位置と分裂パターン



## 試験問題 訂正・追加

### [2-2] 問4

問題文に以下の文を追加します。

「なお、解答には  $c$  (真空中の光速)、 $e$  (電気素量)、 $m_0$  (原子質量単位) を使ってもよい。」

### [4] 問4

問題文に以下の文を追加します。

「表には電子配置も記入すること。」

### [5] 問4

一行目

「...吸着している分子と...」を

「...吸着している分子の吸着量および...」に訂正