

令和3年度4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2年9月24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)

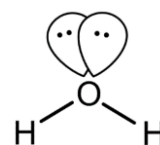
【注意：化学 [1-1] と [1-2] は別々の解答用紙に解答すること】

問1 14族元素のうち、原子番号の小さいものから順に、ア、イ、ウ、エ、オとする。次の問に答えよ。

- (1) 原子ウの基底状態の電子配置を例にならって記せ。例 He の場合: $(1s)^2$
- (2) 元素オの原子番号を記せ。
- (3) 元素ア、イ、ウの第一イオン化エネルギーの大きさの順番を答えよ。
- (4) 常温常圧において、元素イの単体中の原子は 4 配位四面体構造をとる。これと同じ結晶構造の単体ア、単体イ、単体ウについて、バンドギャップの大きさの順番を答えよ。
- (5) 常温付近で、元素エには二つの同素体が存在する。一方の単体は体心立方構造をとる。これを X とする。他方の単体中では、原子は 4 配位四面体構造をとる。この単体を Y とする。常温付近で温度を上昇させたとき、X と Y の電気伝導度は、それぞれ増加するか減少するかを答えよ。ただし、温度変化の過程で構造相転移は起こらないものとする。

問2 リン化合物に関する次の問に答えよ。

- (1) 三塩化リンのルイス構造式を書け。
- (2) 右図の例にならって、三塩化リンの幾何構造を書き、結合角の大きさについて VSEPR モデルに基づいて説明せよ。



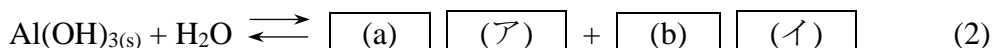
- (3) 五塩化リン分子の幾何構造を書き、原子価結合理論に基づいて中心の P 原子がどの混成軌道をとるかを答えよ。

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】

沈殿の生成と溶解に関する次の文章を読んで、問に答えよ。

難溶性塩である Al(OH)_3 は式(1)及び(2)の平衡が成立しており、 pH の変化によって溶存するアルミニウムの量が増える。ここで下付きの(s)は固体を表す。



式(1)および(2)における溶解度積は、それぞれ $1.0 \times 10^{-33} \text{ mol}^4 \text{ L}^{-4}$ および $1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ とする。水のイオン積は $K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ である。

今回、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ の Al^{3+} が含まれている $\text{pH} = 2.0$ の水溶液に NaOH 水溶液を加えたところ Al(OH)_3 の沈殿が生成し、さらに NaOH 水溶液を加えたところ Al(OH)_3 の沈殿が溶解した。なお、 pH の変化に際して、水溶液の体積は変化しないものとする。

- 問 1 (ア)に入る適切な陽イオン、(イ)に入る適切な陰イオンを答えよ。また、(a)、(b)に入る適切な数字を答えよ。
- 問 2 今回の条件において、 Al(OH)_3 の沈殿が生成し始める pH と、 Al(OH)_3 の沈殿が全て溶解する pH を求めよ。導出の過程も示せ。
- 問 3 式(1)と(2)それぞれに基づいて、溶解しているアルミニウムの濃度の常用対数値と pH との関係式を導け。導出の過程も示せ。
- 問 4 今回の条件において、溶解しているアルミニウムの濃度の常用対数値と水溶液の pH との関係を解答用紙のグラフに図示せよ。
- 問 5 初めの Al^{3+} の物質質量に対して 99.9%以上のアルミニウムが沈殿する pH の範囲を求めよ。

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】

気体のエンタルピー、エントロピーに関連した、以下の間に答えよ。気体定数は、 $R=8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。また、二原子分子の理想気体の定容モル熱容量は $\frac{5}{2}R$ であり、熱容量の温度依存性は無視できるものとする。

問1 二原子分子である HCl 気体が、 $T=300 \text{ K}$ 、 $p=100 \text{ kPa}$ 、 $V=3.0 \text{ dm}^3$ の状態から、温度一定の条件下で 10.0 dm^3 まで可逆的に膨張した。この変化に伴うエンタルピーとエントロピーの変化量を求めよ。HCl は理想気体であるとする。導出の過程も示すこと。

問2 問1と同様の HCl 気体が、 $T=300 \text{ K}$ 、 $p=100 \text{ kPa}$ 、 $V=3.0 \text{ dm}^3$ の状態から、圧力一定の条件下で 350 K まで可逆的に温度上昇して体積変化した。この変化に伴うエンタルピー、エントロピー変化量を計算せよ。導出の過程も示すこと。

問3 問1、2と同様の HCl 気体が、 $T=300 \text{ K}$ 、 $p=100 \text{ kPa}$ 、 $V=3.0 \text{ dm}^3$ の状態から、可逆的な状態変化により、 $T=350 \text{ K}$ 、 $V=10.0 \text{ dm}^3$ となり平衡状態になった。この変化に伴うエントロピー変化量を計算せよ。導出の過程も示すこと。

問4 Ne とほぼ同様の分子量をもつ気体である HF、 D_2O 、 ND_3 の 25°C における標準エントロピーは表1のように与えられる。構成原子数によって標準エントロピーが、このように変化をする理由を、定性的に説明せよ。

表1

	分子量	原子数	標準エントロピー / $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Ne	20.18	1	146.33
HF	20.01	2	173.78
D_2O	20.03	3	198.34
ND_3	20.05	4	203.93

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】

侵入できない壁のある二次元の箱の中の粒子の運動について、以下の文章を読み、問に答えよ。

図1のポテンシャル中の質量 m の粒子についてシュレディンガー方程式は、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} \right) = E\Psi \quad (1)$$

と表される。ただし、式(1)の \hbar は、プランク定数 h を 2π で割ったものである。このかたちの偏微分方程式の波動関数は、(A) を使うことで、

$$\Psi(x, y) = X(x)Y(y) \quad (2)$$

となる。ただし、 $\iint_0^L \Psi(x, y)^2 dx dy = 1$ である。式(2)を式(1)に代入して整理すると、

$$(B) = -\frac{2mE}{\hbar^2} \quad (3)$$

となる。この方程式は、 X と Y について独立した常微分方程式になり、それぞれを解くと、

$$\begin{cases} X_{n_x}(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) & 0 \leq x \leq L \\ Y_{n_y}(y) = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) & 0 \leq y \leq L \end{cases} \quad (4)$$

が得られる。ここで n_x と n_y はそれぞれ 1 以上の整数である。また、粒子のエネルギーは以下ようになる。

$$E_{n_x, n_y} = \frac{(n_x^2 + n_y^2) \hbar^2}{L^2 8m} \quad (5)$$

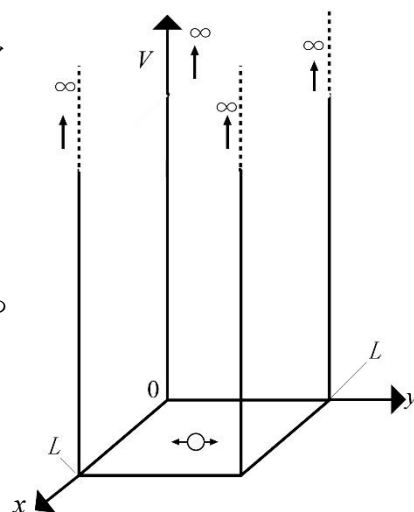


図1 侵入できない壁のある二次元の箱の中の粒子 ($x < 0$, $x > L$, $y < 0$, $y > L$ において $V = \infty$ 、 $0 \leq x \leq L$ と $0 \leq y \leq L$ において $V = 0$)

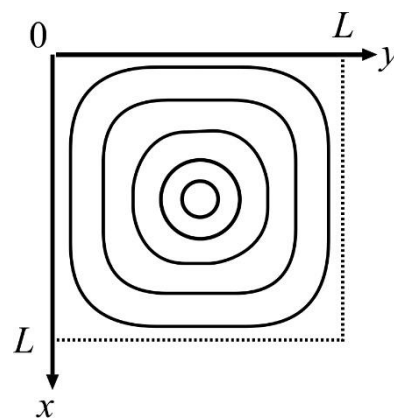


図2 $n_x = 1$ 、 $n_y = 1$ の時の波動関数の概略図

問1 (A) にもっともよく当てはまる数学用語を記せ。

問2 式(3)の左辺の (B) を答えよ。

問3 図2は、 $n_x = 1$ 、 $n_y = 1$ の時の、二次元の箱の中に閉じ込められた粒子の波動関数の概略図である。同じように $n_x = 2$ 、 $n_y = 2$ のときの、二次元の箱の中に閉じ込められた粒子の波動関数の概略図を図示せよ。ただし、波動関数の値が正のときは実線、負のときは破線で図示することとする。

問4 二次元の箱に閉じ込められた粒子のエネルギーを $n_x = 1, 2, 3$ 、 $n_y = 1, 2, 3$ の9通りの場合について、具体的に粒子のエネルギーを縦軸に示しながらすべての量子状態のエネルギー準位を図示せよ。

問5 二次元の箱の辺の長さが $L_x = L_y = L$ から $L_x = 2L$ 、 $L_y = L$ に変化した場合、問4で作図したエネルギー準位図がどのように変化するかを簡潔に説明せよ。

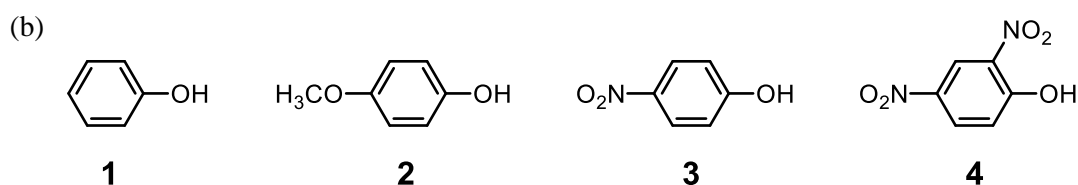
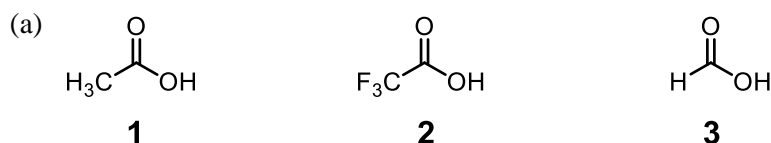
化学 [3-1] (必須問題)

【注意：化学 [3-1] と [3-2] は別々の解答用紙に解答すること】

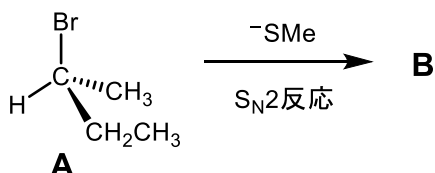
問1 次の(a)~(e)について、中心原子の混成状態を記せ。また、その分子形状について、直線形、折れ線形、三方形、四面体形のいずれかから選択せよ。

- (a) BH_3 (b) CH_3^+ (c) NH_4^+ (d) CO_2 (e) HCN

問2 次の化合物を酸性度の高い順に並び変えよ。解答には化合物の下に示されている化合物番号を用いてよい。



問3 光学活性化合物 **A** に対し、チオメトキシドイオンを反応させたところ、 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応が起きて化合物 **B** が生成した。



- (a) 化合物 **A** を IUPAC のルールに従って命名せよ。(日本語でも英語でもよい。立体配置は、*R*, *S* 表記を用いること。)
- (b) 化合物 **B** を Fischer 投影式で示せ。

問4 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ の組成を持ち、次のスペクトルデータを示す化合物(a), (b)を構造式で示せ。

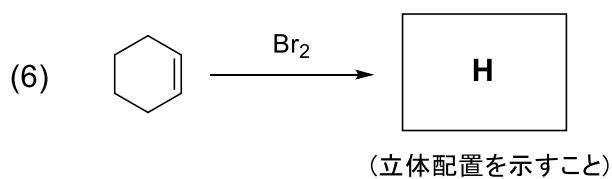
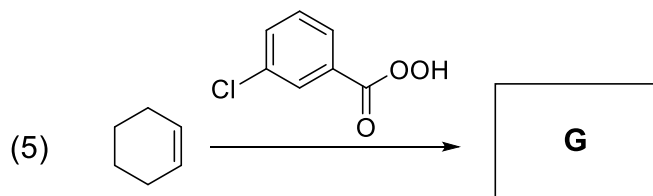
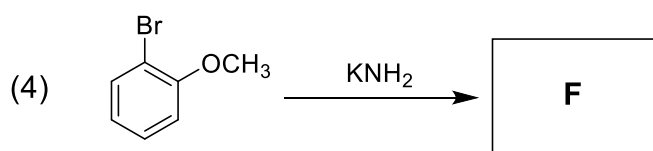
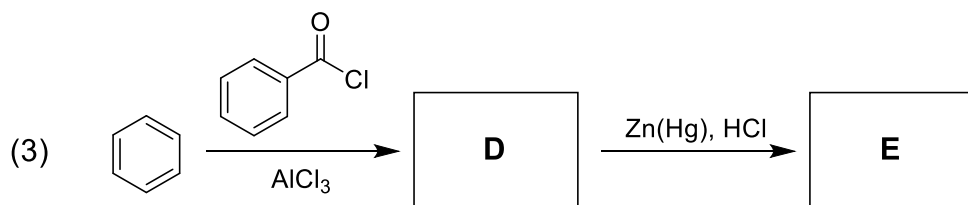
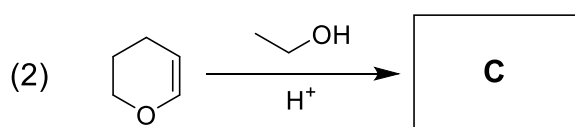
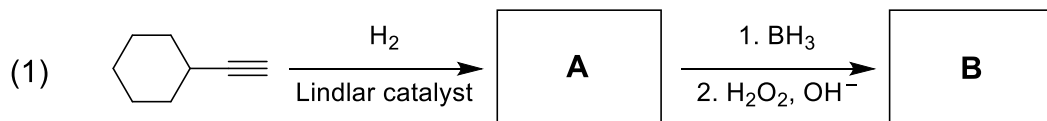
(a) $^1\text{H NMR}$: $\delta = 2.46$ (q, $J = 7.0$ Hz, 2H), 2.14 (s, 3H), 1.06 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H) ppm
 $^{13}\text{C NMR}$: $\delta = 209, 37, 29, 8$ ppm
 IR: 1718 cm^{-1}

(b) $^1\text{H NMR}$: $\delta = 9.57$ (d, $J = 1.4$ Hz, 1H), 2.39 (m, $J = 1.4, 7.0$ Hz, 1H),
 1.06 (d, $J = 7.0$ Hz, 6H) ppm
 (5本以上の分裂ピークは m と表記した)
 $^{13}\text{C NMR}$: $\delta = 204, 41, 15$ ppm
 IR: 1737 cm^{-1}

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、指示がない限り、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)

原子核の結合エネルギーと放射性壊変についての以下の文章を読み、問に答えよ。

原子番号 Z 、質量数 A の核種を考えたとき、原子核の結合エネルギー B は、 Z 個の陽子と N 個 ($= A - Z$) の中性子の質量の和と、原子核の質量との差により求められる。原子核の安定性を考えるとき、核子 1 個当たりの結合エネルギー (B/A) で比較すれば良いので、核子当たりの質量が小さいほど原子核は安定 (B/A が大きい) であることを意味している。

B/A の質量数 A 依存性を示す図 1 を見ると、 $A \sim 60$ (Fe や Ni) が一番安定であり、それより重い原子核では、 A が大きくなるに従い B/A は緩やかに小さく (不安定) になる。そのため、重い原子核は (ア) 壊変により A が 4 ずつ小さくなることでより安定な核になり、親核と娘核の結合エネルギーの差に対応するエネルギーが放出される。また、非常に重い原子核では、(イ) により、二つの半分程度の A の核になり、大きなエネルギーが放出される。

次に、同じ質量数 ($A = \text{一定}$) で B/A の原子番号 Z 依存性を見ると、電荷のバランスが取れたところで B/A が極大 (安定) になり、陽子が多い不安定核は β^+ 壊変や (ウ) 壊変で、中性子が多い不安定核は (エ) 壊変で安定な核に壊変する。図 2 に、実例として $A = 137$ の原子核の壊変図式を示す。ここでは、 B/A の極大は質量の最も軽い ^{137}Ba である。

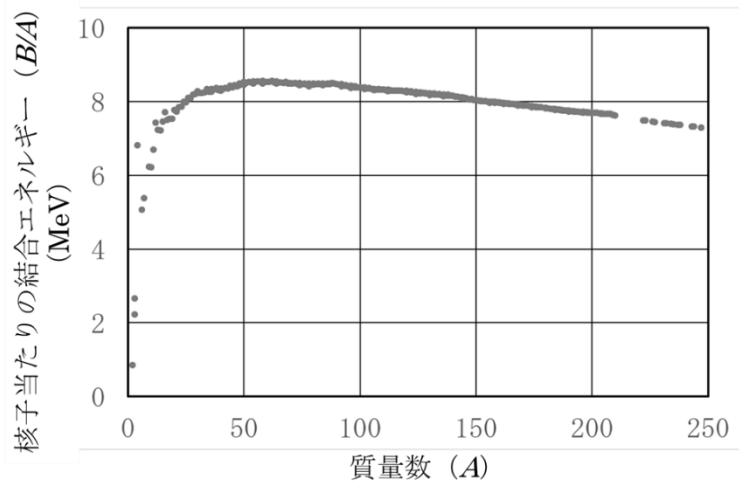


図 1 核子 1 個当たりの結合エネルギーの質量数依存

このような 原子核の結合エネルギーすなわち質量をよく説明できる原子核のモデルとして (オ) が知られている。

問1 上の文中と図 2 の (ア) ~ (オ) に最も適した用語を書け。

問2 ^{137}Cs の壊変速度を考える時、以下のような 2 種類の原子の変化経路で、化学反応のアナロジーとして純粋な一次反応と考えることができる。ここで、各ルートの反応速

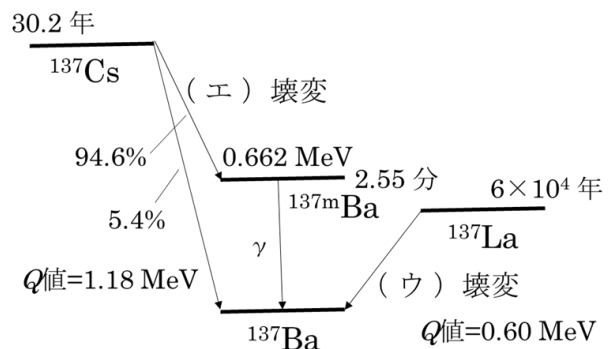
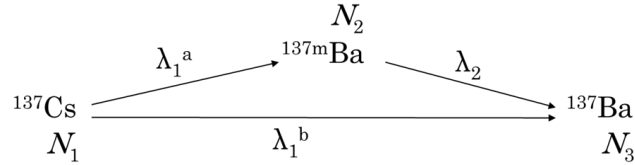


図 2 $A = 137$ の壊変図式

度を図に示すように λ_i (壊変定数)、それぞれの原子数を N_i とする。この時、 ^{137}Cs 、 $^{137\text{m}}\text{Ba}$ 、 ^{137}Ba の原子数の時間変化 (それぞれ dN_1/dt 、 dN_2/dt 、 dN_3/dt) は λ_i と N_i を用いてどのような式で表されるか。



問3 親核 1 と娘核 2 の間で $\lambda_1 \ll \lambda_2$ の関係があるとき、十分時間がたつと親核からの供給と娘核の壊変が定常状態になる。この状態を放射平衡という。 ^{137}Cs と $^{137\text{m}}\text{Ba}$ が放射平衡の状態にある時、 ^{137}Cs の原子数 N_1 と $^{137\text{m}}\text{Ba}$ の原子数 N_2 の関係を表す近似式を示せ。また、図 2 のデータを使い、100 Bq の ^{137}Cs と放射平衡にある $^{137\text{m}}\text{Ba}$ の放射能は何 Bq か計算せよ。

問4 図 2 の ^{137}La は陽子過剰核であるが、 β^+ 壊変が起こらず (ウ) 壊変のみが起こる。その理由を述べよ。

問5 下線部(a)の考えに基づく質量をよく説明する半経験式として、(1)式で示すワイゼッカーの質量公式が知られている。これは 5 つの項からなるが、それぞれ具体的な物理的意味を持つ。例えば、右辺第 1 項は体積項と呼ばれ、原子核では最近接核子との相互作用のみが結合エネルギーに寄与するため、結合エネルギーは核子の総数 A (体積に対応) に比例することを示している。同様に第 2 項と第 3 項もモデルの物理的意味をよく表す項であるが、それぞれどういう物理的意味をあらわしているか、簡単に説明せよ。

ここで、 C_v 、 C_s 、 C_c 、 C_a 、 C_p は定数である。また、 ϵ は核子の偶奇効果を示すパラメーターである。

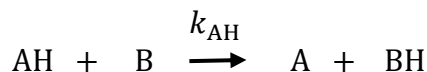
$$B(A, N) = C_v A - C_s A^{2/3} - C_c \frac{Z^2}{A^{1/3}} - C_a \frac{(N-Z)^2}{A} + C_p A^{-3/4} \epsilon \quad (1)$$

問6 図 2 のように、 A を一定にして質量の Z 依存性を考えたとき、壊変に対して安定な核を作る (極小がある) ことを、(1)式から説明せよ。

化学 [5] (選択問題：[4]～[6]の中から2題を選ぶこと)

反応速度における同位体効果に関する以下の文章を読んで問に答えよ。

水素移動反応は、生体、触媒反応など多くの化学過程で重要である。この水素移動が反応全体の律速過程である場合、水素を重水素に置き換えると反応速度の変化(同位体効果)が現れる。ここでは最も簡単な場合として、原子Aから原子Bへ水素Hが移動する反応



について考える。ここで k_{AH} は反応速度定数である。水素原子が原子Aから遷移状態 $\text{A}\cdots\text{H}\cdots\text{B}$ を経て原子Bへ移るには、活性化エネルギー $E_a(\text{AH})$ が必要である(トンネル効果は考えない)。この反応のポテンシャル曲線は、横軸を反応座標、縦軸をエネルギーとすると、図1の実線のようになる。

水素Hを重水素Dに置き換えたとき、ポテンシャル曲線は図1の破線で表される。水素化合物と重水素化合物の電子状態や原子間結合距離はほぼ同じであり、遷移状態のエネルギーも変化しない。

反応速度の同位体効果は、水素あるいは重水素が関わる伸縮振動を調和振動子で記述したときの零点エネルギー $E_{v=0}(\text{AH})$ 、 $E_{v=0}(\text{AD})$ の相違のみから生じ、反応速度定数は k_{AD} 、活性化エネルギーは $E_a(\text{AD})$ となる。ここで、原子A、Hの質量をそれぞれ m_A 、 m_H とすると、有効質量 $\mu_{\text{AH}} = m_A m_H / (m_A + m_H)$ である。重水素の場合も同様に $\mu_{\text{AD}} = m_A m_D / (m_A + m_D)$ である。ただし、AH結合の角振動数(1秒あたりのラジアン)を ω_{AH} 、プランク定数 h 、ボルツマン定数 k_B 、温度 T とする。

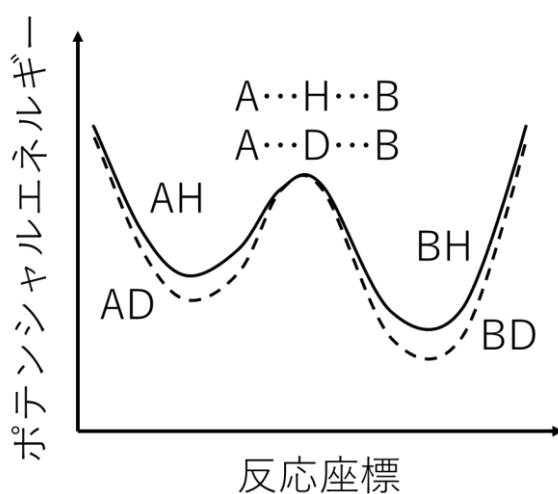
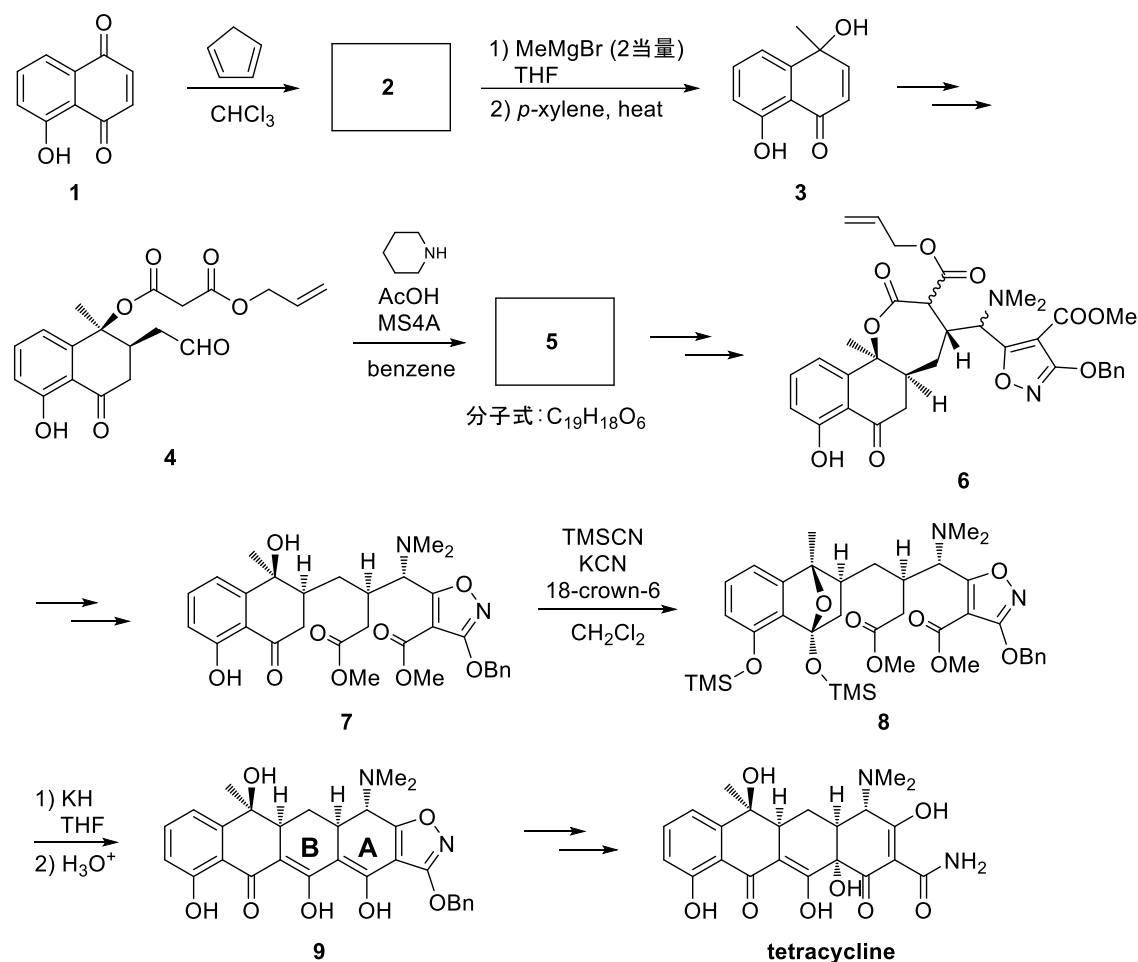


図1 水素移動反応のポテンシャル図

- 問1 AH伸縮振動の零点エネルギー $E_{v=0}(\text{AH})$ を ω_{AH} 、 h を用いて表せ。
- 問2 ADの零点振動における角振動数 ω_{AD} を ω_{AH} 、 μ_{AH} 、 μ_{AD} を用いて表せ。
- 問3 HをDに置き換えると、反応速度定数は大きくなるか小さくなるか、理由を付して述べよ。
- 問4 原子Aの質量が増加した場合、反応速度の同位体効果は大きくなるか小さくなるか、理由を付して述べよ。
- 問5 反応速度定数の比 $k_{\text{AD}}/k_{\text{AH}}$ を ω_{AH} 、 μ_{AH} 、 μ_{AD} 、 h 、 k_B 、 T を用いて表せ。

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

以下のスキームは、抗生物質である tetracycline の合成経路 (Stork, G. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5304) の一部である。以下の間に答えよ。



- 問1 化合物 **2** を構造式で示せ。ただし、立体配置を示す必要は無い。
- 問2 化合物 **2** への Grignard 試薬の求核的付加反応において、化合物 **3** を与える位置選択性を説明せよ。構造式を用いて説明してもよい。
- 問3 化合物 **1** から化合物 **3** に直接誘導する場合、化合物 **1** に Grignard 試薬を 2 当量反応させると、化合物 **3** 以外に、カルボニル基を 2 つ持つ副生成物が 2 種類得られることが予想される。それら 2 つの予想される副生成物を構造式で示せ。
- 問4 化合物 **5** を構造式で示せ。なお、化合物 **4** → 化合物 **5** の反応において、molecular sieves 4A (MS4A) は脱水の目的で用いられている。
- 問5 化合物 **7** に塩基を加え、化合物 **9** に直接誘導しようとしたが、化合物 **9** は得られなかった。そこで、trimethylsilyl (TMS) 基でヒドロキシ基を保護した化合物 **8** を経て、

化合物 **9** の合成を試みた。化合物 **8** に大過剰の水素化カリウム (KH) を用いることで、TMS 基の脱保護および環化に成功し、化合物 **9** を得た。この環化反応の機構を詳細に調べたところ、**B** 環よりも先に **A** 環が形成されることが分かった。なぜ、**B** 環よりも先に **A** 環が形成されないと化合物 **9** は得られないのか説明せよ。

問6 化合物 **7** → 化合物 **8** の反応において、18-crown-6 を用いる理由を説明せよ。

問7 上記の合成経路では、tetracycline はラセミ混合物として得られる。ラセミ混合物から一方のエナンチオマーを得る方法を2つ挙げよ。