

# 平成 29 年 度

## 大学院 入 学 試 験 問 題

### 化 学

(応用化学専攻受験者用)

午後 1 : 00 ~ 3 : 00

#### 注 意 事 項

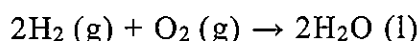
1. 試験開始の合図があるまで、この問題冊子を開かないこと。
2. 本冊子に落丁、乱丁、印刷不鮮明の箇所などがあつた場合には申し出ること。
3. 7 問のうち、修士課程出願者は 5 問、博士課程出願者は 4 問を選んで解答すること。
4. 解答用紙は、修士課程出願者へは 5 枚、博士課程出願者へは 4 枚が渡される。1 問ごとに必ず 1 枚の解答用紙を使用すること。必要があれば、解答用紙の裏面を用いてもよい。
5. 解答用紙上方の指定された箇所に、受験番号およびその用紙で解答する問題番号を忘れずに記入すること。また、上方にある「くさび型マーク」のうち、記入した問題番号および修士課程と博士課程の区別に相当する箇所を、試験終了後に監督者の指示に従い、はさみで正しく切り取ること。したがって、解答用紙 1 枚につき 2 ヶ所切り取ることとなる。
6. 草稿用白紙は本冊子から切り離さないこと。
7. 解答に関係のない記号、符号などを記入した答案は無効とする。
8. 解答用紙及び問題冊子は持ち帰らないこと。

受験番号	No.
------	-----

上欄に受験番号を記入すること。

## 第 1 問 基礎物理化学

- I. 水素と酸素を使う燃料電池の全反応は、以下に示す水素の酸化反応である。

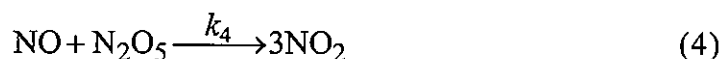
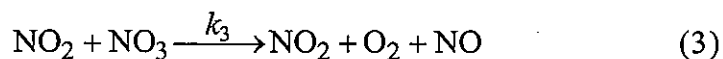
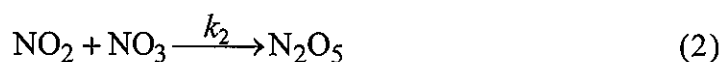
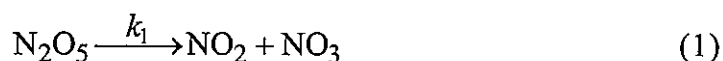


これは発熱反応であり、298.15 K における標準反応エンタルピーは、 $-286 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。温度は 298.15 K に保たれていると仮定し、以下の問いに答えよ。なお、有効数字は 3 桁とし、必要に応じて以下の値を使用せよ。

表 1.1 298.15 K における標準モルエントロピー

$\text{H}_2(\text{g})$	131 $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$\text{O}_2(\text{g})$	205 $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	189 $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	69.9 $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$

- $\text{H}_2(\text{g})$  の酸素酸化反応の標準反応エントロピーを求めよ。
  - $\text{H}_2(\text{g})$  の酸素酸化反応による周囲のエントロピー変化を求めよ。
  - $\text{H}_2(\text{g})$  の酸素酸化反応による  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  の生成反応の標準反応ギブズエネルギーを求めよ。
  - 水素を燃料とする燃料電池の標準起電力を求めよ。ファラデー定数は  $9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$  とする。
  - 作動温度が高くなると燃料電池の電圧は高くなるか、低くなるか。また、その理由を述べよ。
- II.  $\text{N}_2\text{O}_5$  の分解反応 ( $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ ) は、実験的に一次反応に従うことが知られており、その活性化エネルギー  $E_a$  は  $103.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。また、この反応は以下に示す窒素酸化物の化学反応(1) ~ (4) の組み合わせで起こると考えられている。それぞれの反応速度定数を  $k_1 \sim k_4$  として以下の問いに答えよ。気体定数  $R$  は  $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$  とする。



1.  $\text{N}_2\text{O}_5$  の分解反応の反応中間体  $\text{NO}$  と  $\text{NO}_3$  の濃度について定常状態近似が成り立つと仮定し、 $\text{N}_2\text{O}_5$  の濃度の時間変化を示す微分形の反応速度式を導け。
2. 問 II. 1 の結果を用い、時刻  $t = 0$  における  $\text{N}_2\text{O}_5$  の濃度(初濃度)を  $[\text{N}_2\text{O}_5]_0$  として、その濃度の時間変化を表す式を求めよ。
3. 367 K,  $1.0 \times 10^5$  Pa で 1.0 mol の  $\text{N}_2$  を体積が 80% になるまで可逆的に断熱圧縮した。 $\text{N}_2$  が理想気体であると仮定し圧縮後の到達温度を求めよ。ただし、 $\text{N}_2$  の定積モル熱容量は  $20.74 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  とする。有効数字は 2 桁とし、必要に応じて以下の値を用いよ。

$$1.25^{2.5} = 1.75, \quad 1.25^{0.4} = 1.09, \quad 0.8^{2.5} = 0.572, \quad 0.8^{0.4} = 0.915$$

4. 微量の  $\text{N}_2\text{O}_5$  を含む  $\text{N}_2$  を問 II. 3 と同じ条件で圧縮した時、圧縮前と圧縮後でその初期の分解速度はどのように変化するか、活性化エネルギーや濃度変化を考慮し、その理由とともに答えよ。ただし、圧縮過程における  $\text{N}_2\text{O}_5$  の分解は無視する。

## 第 2 問 基礎無機化学

以下の問いに答えよ。必要であれば、以下の値を用いよ。

$$\pi = 3.14, \sqrt{2} = 1.41, \sqrt{3} = 1.73, \sqrt{5} = 2.24, \sqrt{7} = 2.65$$

I. 分子や原子に関する以下の問いに答えよ。

1. 水素分子は等核二原子分子 ( $\text{H}_2$  分子) として安定に存在する。これに対してヘリウム分子は通常、等核二原子分子 ( $\text{He}_2$  分子) としては存在せず、単原子分子 ( $\text{He}$  分子) として存在する。この理由について、軌道相関図を用いて説明せよ。
2. 原子価殻電子対反発 (valence-shell electron-pair repulsion; VSEPR) モデルを用いて  $\text{BCl}_3$  と  $\text{NH}_3$  の分子構造を示せ。また、どちらの分子がより高い極性をもつかを理由とともに述べよ。

II. イオン結晶に関する以下の問いに答えよ。

1. 次の物質をイオン結合性が強い順番に並べよ。必要であれば、以下の電気陰性度 ( $\chi$ ) の値を用いよ。

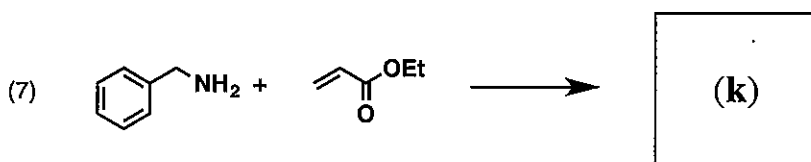
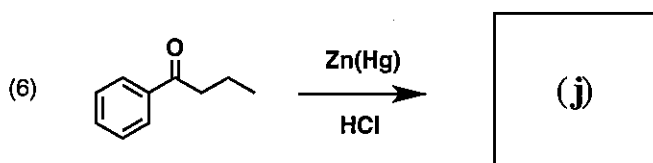
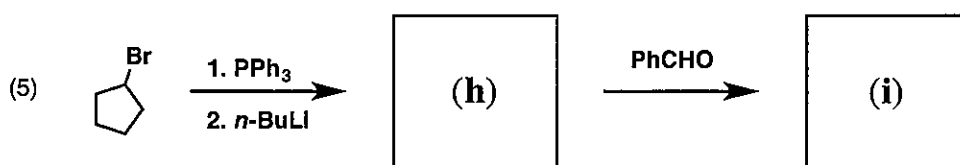
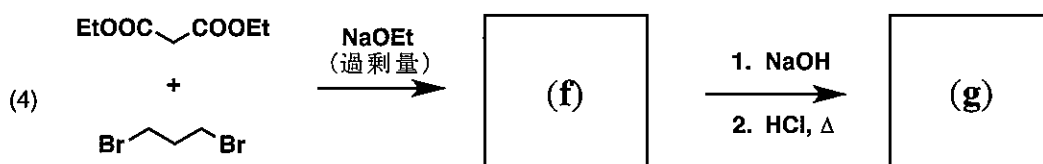
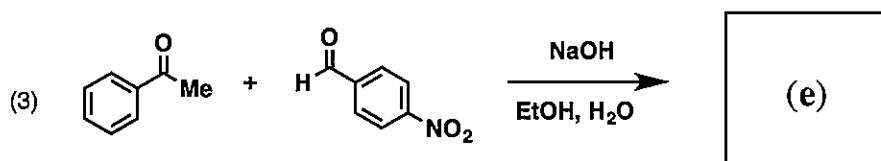
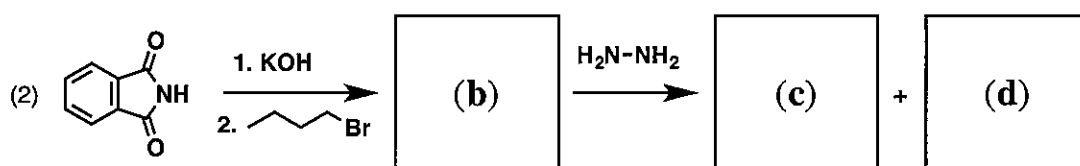
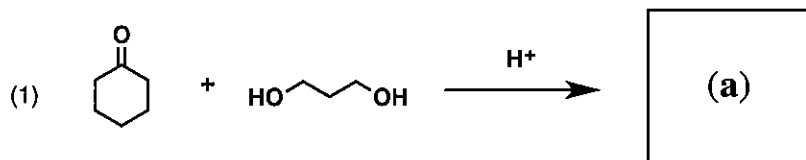
$$\chi_{\text{H}} = 2.20, \chi_{\text{Na}} = 1.01, \chi_{\text{F}} = 4.10, \chi_{\text{Cl}} = 2.83$$

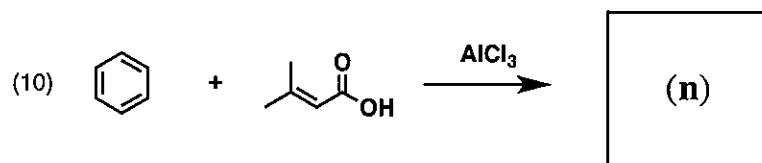
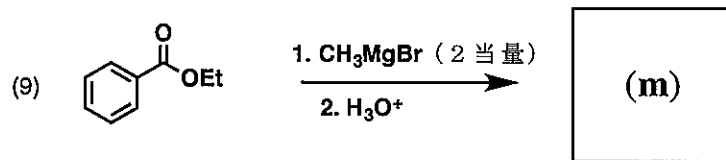
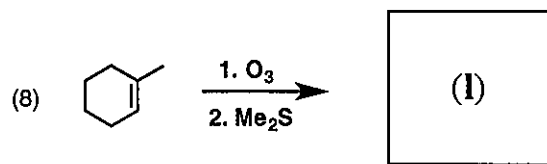
(a) HF      (b) HCl      (c) NaF      (d) NaCl

2. イオン結晶の結晶構造は一般に、陽イオンの陰イオンに対する半径比に強く影響を受ける。一方で、共有結合結晶の結晶構造は原子の半径比にほとんど影響を受けない。その違いが生じる理由について、簡潔に説明せよ。
3.  $\text{NaCl}$  からなる結晶は、配位数が 6 である典型的なイオン結晶である。単位格子中における  $\text{Cl}^-$  と  $\text{Na}^+$  の配置を図示せよ。
4.  $\text{NaCl}$  の結晶構造における原子の空間充填率を、有効数字 2 桁で計算せよ。ただし、それぞれのイオンは剛体球と近似でき、陽イオンの陰イオンに対する半径比は 0.52 であるとせよ。

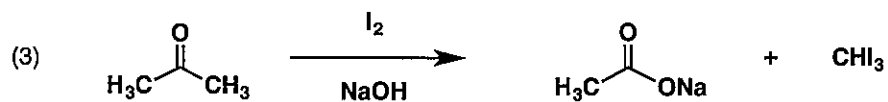
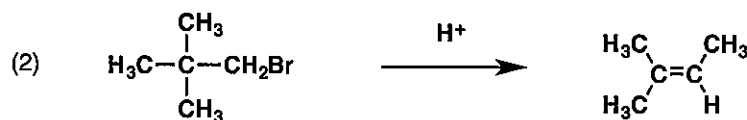
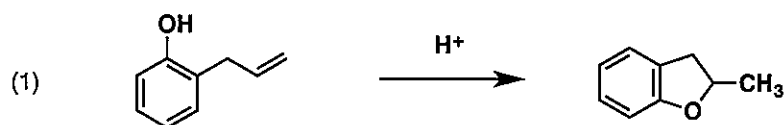
### 第3問 基礎有機化学

I. 以下の反応における主生成物(a) ~ (n)の構造式を描け。

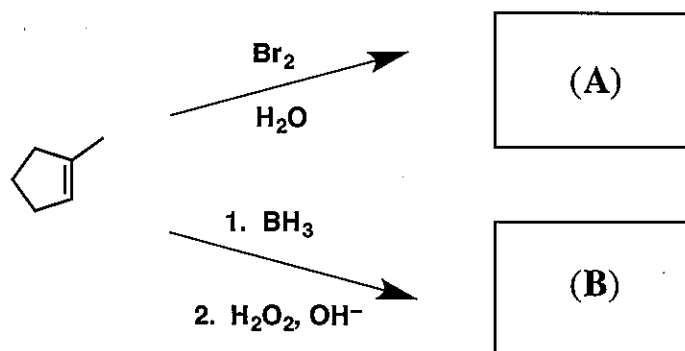




II. 次の反応の反応機構を示せ。



III. 次の反応の生成物(A)と(B)の構造を、立体化学に注意して示せ。



## 第4問 物理化学

I. 水素原子の電子の波動関数は極座標系( $r, \theta, \phi$ )を用いて

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi)$$

によって与えられる。ここで  $n$  は主量子数,  $l$  は方位量子数,  $m$  は磁気量子数,  $Y_l^m(\theta, \phi)$  は球面調和関数である。 $R_{nl}(r)$  は動径波動関数であり,

$$R_{nl}(r) = C_{nl} r^l \exp\left(-\frac{r}{na_0}\right) L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right)$$

によって与えられる。ここで  $C_{nl}$  は規格化定数,  $a_0$  はボーア半径,  $L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right)$  はラゲールの陪多項式と呼ばれる関数である。以下の問いに答えよ。

1. 軌道 3s, 3p, 3d を表す( $n, l, m$ )の組み合わせをすべて答えよ。
2.  $l = 1$  の球面調和関数  $Y_l^m(\theta, \phi)$  は

$$Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad Y_1^1 = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\phi}, \quad Y_1^{-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\phi}$$

によって与えられる。ただし,  $i$  は虚数単位である。ここで, 極座標系( $r, \theta, \phi$ )と直交座標系( $x, y, z$ )との関係は

$$x = r \sin \theta \cos \phi, \quad y = r \sin \theta \sin \phi, \quad z = r \cos \theta$$

によって与えられる。 $Y_1^0 \propto z$  なので  $Y_1^0$  はそのまま  $p_z$  軌道を表す ( $Y_{pz} = Y_1^0$ )。一方,  $p_x$  軌道と  $p_y$  軌道は  $Y_1^{\pm 1}$  の線形結合により実数化することによって得られる。 $p_x$  と  $p_y$  軌道の球面調和関数  $Y_{px}$  と  $Y_{py}$  を  $Y_1^{\pm 1}$  を用いて表せ。ただし, 規格化はしなくてもよい。

3. 図 4.1 は  $R_{nl}(r)$  を適当なスケールで図示したものである。(i) ~ (vi) はそれぞれ 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d 軌道のうちどれを表すか。

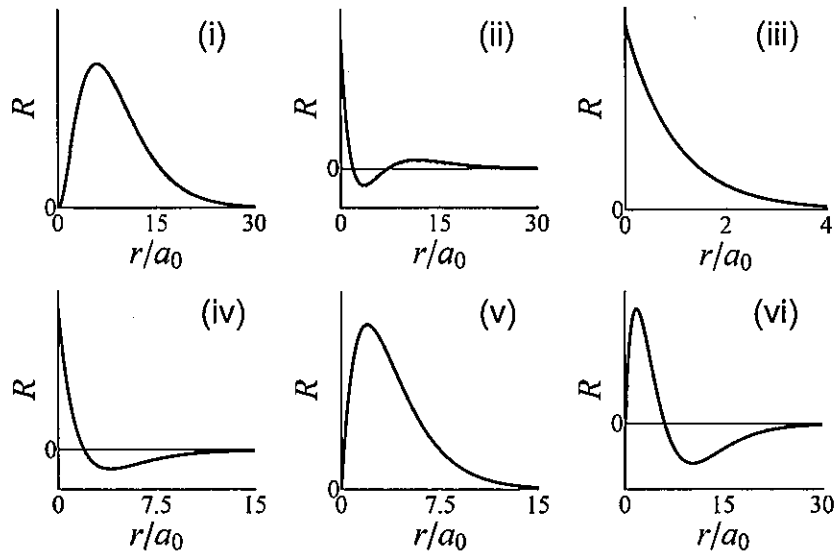


図 4.1

4. 図 4.2 は実数化された  $Y^m(\theta, \phi)$  のいくつかについて値の正負の分布を示したものである (濃淡は絶対値の大きさを表し, 点線は節を表す)。(A) ~ (F) はそれぞれ, s 軌道, p 軌道, d 軌道のどれを表すか。

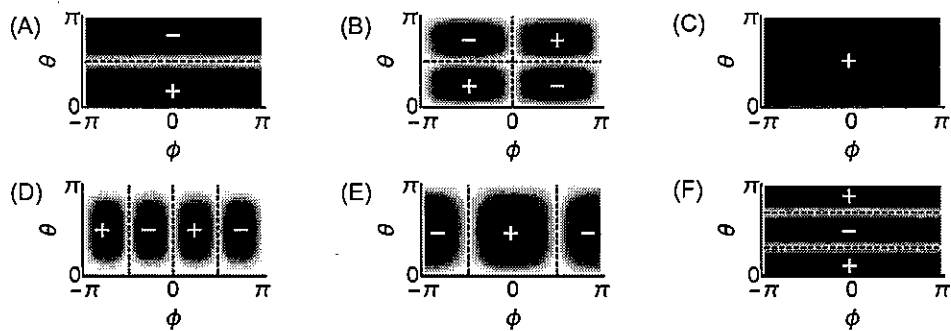


図 4.2

II. He 原子の電子状態について以下の問いに答えよ。

1.  $\text{He}^+$  イオンの各軌道のエネルギーは, 水素原子の各軌道エネルギーに比べてどのように異なるか。理由とともに答えよ。
2.  $\text{He}^+$  イオンに電子をひとつ加えると He 原子となる。He 原子の各軌道エネルギーは,  $\text{He}^+$  イオンの各軌道エネルギーに比べてどのように異なるか。理由とともに答えよ。



3. 次の式(1) ~ (4)は, He 原子の基底または励起状態における電子状態のいくつかを原子軌道近似によって表した波動関数  $\psi(1,2)$  である。

$$\psi(1,2) = [\phi_{1s}(1)\phi_{2s}(2) + \phi_{2s}(1)\phi_{1s}(2)] [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] / 2 \quad (1)$$

$$\psi(1,2) = [\phi_{1s}(1)\phi_{2s}(2) + \phi_{2s}(1)\phi_{1s}(2)] [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] / 2 \quad (2)$$

$$\psi(1,2) = [\phi_{1s}(1)\phi_{2s}(2) - \phi_{2s}(1)\phi_{1s}(2)] [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] / 2 \quad (3)$$

$$\psi(1,2) = \phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] / \sqrt{2} \quad (4)$$

ただし,  $\phi_{1s}$ ,  $\phi_{2s}$  はそれぞれ 1s, 2s 軌道を,  $\alpha$ ,  $\beta$  は互いに異なる電子スピンの状態を表す。波動関数内の 1 と 2 は電子座標のインデックスである。次の問いに答えよ。

- (a) He 原子の電子状態を表す波動関数として不適切なものは式(1) ~ (4)のどれか。理由とともに答えよ。
- (b) スピン一重項励起状態を表す波動関数は式(1) ~ (4)のどれか。
- (c) スピン三重項励起状態を表す波動関数は式(1) ~ (4)のどれか。
4. 問 II. 3 におけるスピン一重項励起状態とスピン三重項励起状態ではどちらがより低いエネルギーを持つか。またその理由を  $\psi(1,2)$  の性質から説明せよ。

## 第 5 問 無機化学

遷移金属錯体に関する以下の問いに答えよ。ただし、Cr, Fe, Ni, Zr, Ir, Pt の原子番号はそれぞれ 24, 26, 28, 40, 77, 78 である。

I. 以下の図 5.1 に示す錯体(A) ~ (D)の価電子数を示せ。

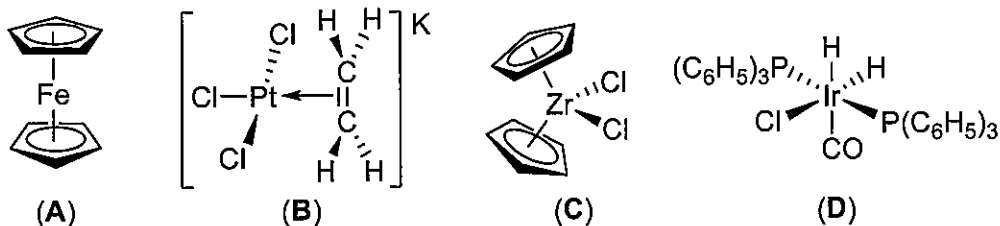


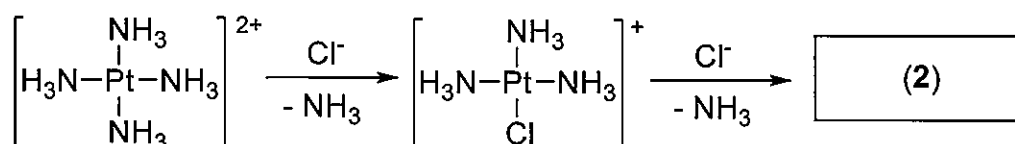
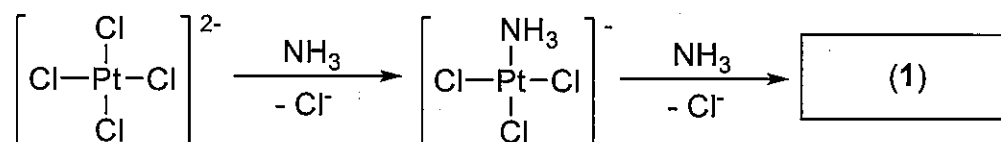
図 5.1

II. 以下の文の  ~  の空欄を適切な用語, 記号, 数字で埋めよ。ただし ,  については,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_z^2$  のうち適切なものを全て選択せよ。また, ,  については適切な数字で空欄を埋めよ。 については, 「長くなる」, 「短くなる」のいずれかから選択せよ。

八面体構造をとる遷移金属錯体においては, 5 つの d 軌道はエネルギーの異なる二つの準位に分裂する。5 つの d 軌道のうち,  軌道は  軌道よりも低エネルギー側に位置する。これらの軌道は, 群論における指数表から, 前者は  対称性, 後者は  対称性を持つと定義される。ここで錯体  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  の電子配置について考えると,  対称を持つ軌道は  個,  対称を持つ軌道は  個の電子により占有される。この錯体において  $\text{Cr}-(\text{OH}_2)$  (axial) の結合距離は,  $\text{Cr}-(\text{OH}_2)$  (equatorial) の結合距離と比べて 。このような構造のひずみを,  ひずみという。

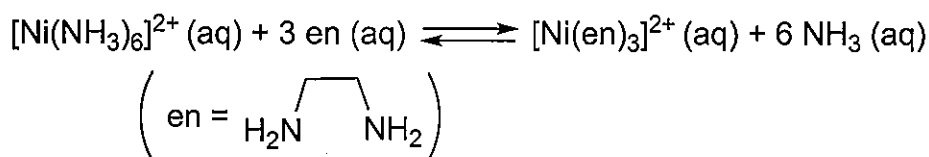
III.  $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_2$  の水溶液の色は緑色であるが,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  の水溶液の色は青紫色である。これらの錯体において, 金属上に結合している配位子の違いによって色が変わる理由について説明せよ。

IV. 以下に示す2つの合成経路は、錯体 $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ の幾何異性体を与える。その生成物のどちらかは、抗がん剤として用いられるシスプラチン $[\text{cis-PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ である。それぞれの生成物(1), (2)について、その幾何構造がわかるように示せ。また、これらの合成経路が2種の幾何異性体を与える理由について説明せよ。



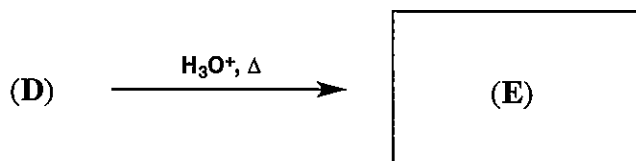
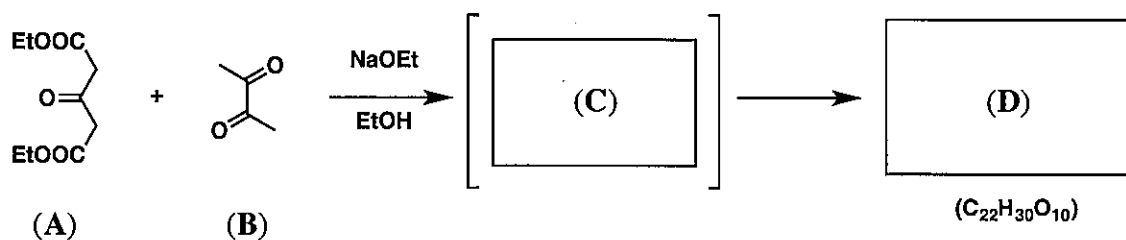
V. 以下の文章において、 $\boxed{\text{(a)}}$ ,  $\boxed{\text{(b)}}$ に適切な用語を答えよ。

一般に、多座配位子を持つ錯体の熱力学的な安定度は、類似の単座配位子を持つ同じ配位数の錯体よりも大きい。例えば以下に示す反応では錯体 $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ の生成が有利である。これは、 $\boxed{\text{(a)}}$ 効果によるものであり、その主要因は $\boxed{\text{(b)}}$ の増大である。



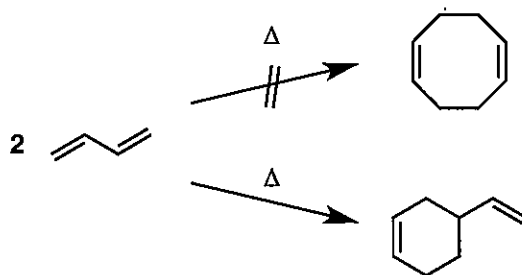


II. 次の反応に関する以下の問いに答えよ。

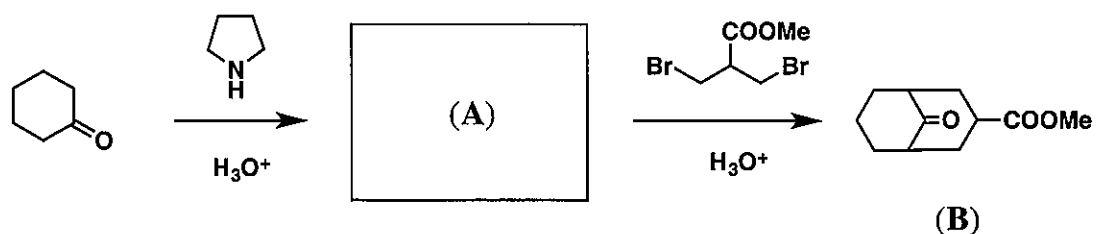


1. 化合物(A)と(B)の反応では、化合物(D)が生成する。なお、生成物(D)は、化合物(A)が中間体(C)へ共役付加することで生成する。中間体(C)と生成物(D)の構造式を示せ。
2. 化合物(D)は、酸による加水分解と脱炭酸により(E)となる。生成物(E)の構造式を示せ。

III. ブタジエンの[4+2]熱環化反応は許容であるが、[4+4]熱環化反応は禁制である。この理由を、分子軌道を用いて説明せよ。



IV. 次の化合物(A)の構造を示し、(A)から(B)への反応機構を示せ。



## 第 7 問 分析化学

血液検査における生化学分析に関する以下の問いに答えよ。

I. カリウムイオン( $K^+$ )の濃度は、イオン選択性電極法を用いたカリウムイオンセンサーにより計測される。

1. イオン選択性電極法を利用した定量分析の原理を説明せよ。
2. カリウムイオンセンサーの電位  $E$  をネルンストの式を用いて示せ。ただし、標準電極電位を  $E_0$ 、気体定数を  $R$ 、絶対温度を  $T$ 、ファラデー定数を  $F$ 、カリウムイオン濃度を  $[K^+]$  とする。
3. カリウムイオンセンサーを  $K^+$  の濃度が  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  の水溶液に浸したところ、 $+100 \text{ mV}$  の電位値を示した。このセンサーを血液検体に浸したところ、センサーは  $+141.3 \text{ mV}$  の電位値を示した。血液検体中の  $K^+$  濃度はいくらであるか。有効数字 1 桁で答えよ。ただし、計測は  $25^\circ\text{C}$  で行われているものとする。また、必要であれば、以下の値を用いよ。

気体定数  $R$ :  $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,

ファラデー定数  $F$ :  $9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

$\log_{10}2 = 0.30$ ,  $\log_{10}3 = 0.48$ ,  $\log_{10}7 = 0.85$ ,  $\log_e 10 = 2.3$

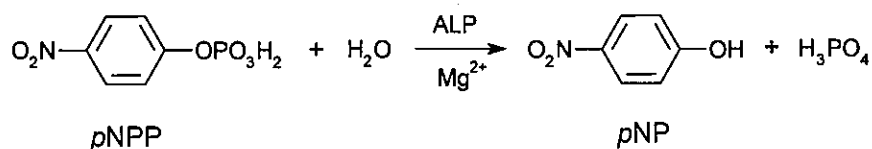
II. 尿素の濃度分析では、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を利用して、血液検体から他成分を分離する必要がある。

1. 尿素の分析では、オクタデシルシリカカラム(ODS カラム)を利用したクロマトグラフィーが使われる。これほどの技法に分類できるか、以下の中からひとつ選べ。

- a) 順相クロマトグラフィー
- b) 逆相クロマトグラフィー
- c) 分子ふるいクロマトグラフィー
- d) イオン交換クロマトグラフィー

2. ODS カラムを利用したクロマトグラフィーの分離手法の原理を説明せよ。

III. アルカリフォスファターゼ(ALP)は、アルカリ性条件において有機リン酸エステルを加水分解する酵素であり、その濃度分析には *p*-ニトロフェニルりん酸(*p*NPP)が用いられる。*p*NPP は、ALP の酵素活性により、以下のように、*p*-ニトロフェノール(*p*NP)と無機りん酸に分解される。



1. *p*NP は、酸性条件ではほぼ無色であり、アルカリ性条件で黄色を呈する。*p*NP がアルカリ性条件で呈色する理由を説明せよ。
2. *p*NP の濃度は、吸光度法により定量される。その定量分析の原理を説明せよ。
3.  $5.0 \times 10^{-6}$  mol の *p*NPP を含むアルカリ性緩衝液 1.0 mL で満たされたセル(光路長: 1.0 cm)に、終濃度が  $1.0 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> となるよう ALP を添加すると、100 秒後に 405 nm の波長の光に対し、0.18 の吸光度を示した。生成された *p*NP の濃度はいくらであるか。有効数字 2 桁で答えよ。ただし、405 nm の波長における *p*NP のモル吸光係数は、 $1.8 \times 10^4$  L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> とし、ALP の添加によるアルカリ性緩衝液の体積変化は無視できるものとする。
4.  $5.0 \times 10^{-6}$  mol の *p*NPP を含むアルカリ性緩衝液 1.0 mL で満たされたセル(光路長: 1.0 cm)に、 $1.0 \times 10^{-5}$  L の血液検体を添加したところ、100 秒後に  $9.0 \times 10^{-3}$  の吸光度を示した。セル内の *p*NP の濃度は、ALP の濃度に比例するものとし、血液検体中の ALP の濃度を有効数字 2 桁で求めよ。