

2024年4月入学

大学院環境生命自然科学研究科 博士前期課程

物質基礎科学コース

試験問題 <一般入試>

専 門 科 目

物理化学，有機化学，無機・分析化学

注意事項

- 1 解答はじめの合図があるまでは、注意事項を読むだけで、問題冊子や解答用紙等に触れてはいけません。
- 2 問題冊子は1冊、解答用紙は3冊、下書き用紙は3枚です。
- 3 物理化学，有機化学，無機・分析化学のうち2科目のみを選択して、解答してください。
なお、志望する教育研究分野の指定する下記の専門科目を含めて選択すること。
物理化学：理論計算化学，理論化学，理論物理化学，表面物理化学，界面物性化学
有機化学：有機化学，反応有機化学，機能有機化学
無機・分析化学：無機化学，配位化学，分析化学，ナノ化学
- 4 選択しなかった科目の解答用紙は、試験開始30分後に回収します。選択しなかった解答用紙の1枚目には大きく×印をしてください。
- 5 選択した科目のすべての解答用紙に受験番号を記入してください。
- 6 各問題の解答は、それぞれ指定された解答用紙に記入してください。
- 7 解答用紙のホッチキスは、外さないでください。
- 8 試験終了後、問題冊子と下書き用紙は必ず持ち帰ってください。

2024年4月入学
大学院環境生命自然科学研究科 博士前期課程 物質基礎科学コース
試験問題 <一般入試>

【試験科目：専門科目（物理化学）】

第1問 二原子分子の振動は一次元調和振動子で近似され、振動量子数 $n = 0$ の波動関数は次式で与えられる。

$$\Psi_0(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}, \quad -\infty < x < \infty$$

ここで x は核間距離の平衡位置からの変位、 $\alpha = (k\mu)^{1/2}/\hbar$ 、 μ は換算質量、 k は力の定数、 $2\pi\hbar \equiv h$ はプランク定数である。また、調和振動子のエネルギーは $E_n = h\nu\left(n + \frac{1}{2}\right)$ ($n = 0, 1, 2, \dots$)と書ける。ただし、 ν は振動数を表す。次の問題1～5に答えよ。数値を答える場合の有効数字は3桁とする。なお必要なら以下の積分公式を参照のこと。

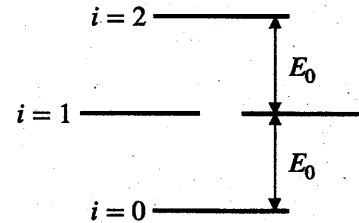
$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \left(\frac{\pi}{4a}\right)^{1/2}$$
$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n-1)}{2^{n+1} a^n} \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2} \quad (n \text{ は正の整数})$$
$$\int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}} \quad (n \text{ は正の整数})$$

- 問題1 基底状態における運動量の平均値を計算せよ。なお、運動量演算子は $p_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$ である。
- 問題2 運動エネルギーの平均値を計算せよ。なお、運動エネルギー演算子は $R = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2}$ である。
- 問題3 位置エネルギーの平均値を計算せよ。なお、位置エネルギー演算子は $V = \frac{1}{2} kx^2$ である。
- 問題4 問題2、問題3のエネルギーの和はゼロ点エネルギーに対応することを参考にして、振動のエネルギー E_n を n 、 k 、 μ を用いて表せ。
- 問題5 $^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$ の振動数は 554 cm^{-1} と報告されている。これを使って、 $^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ の振動数を計算せよ。

第2問 次の問題1～2に答えよ。数値を答える場合の有効数字は3桁とする。

問題1 次の問1～2に答えよ。

問1 ある分子が右図のような3つのエネルギー準位、4つの状態に分布していると考え。分子はそれぞれが4つの状態のうち1つを選べる。準位間隔は $E_0 = 100k_B$ とする。 k_B はボルツマン定数である。この時、温度100 Kにおけるそれ



ぞれの準位($i = 0, 1, 2$)に存在する分子数の比($N_0 : N_1 : N_2$)を求めよ。

問2 問1で64%の分子が基底状態($i = 0$)となる温度を求めよ。

問題2 次の問1～2に答えよ。

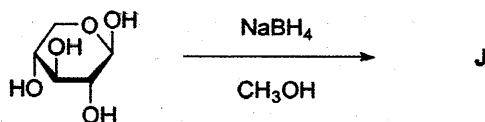
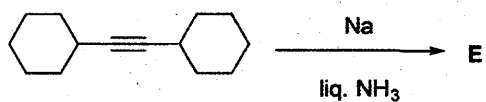
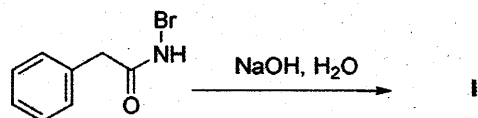
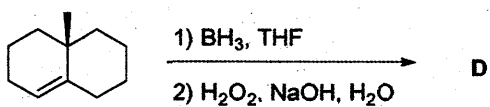
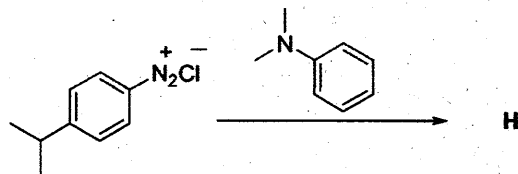
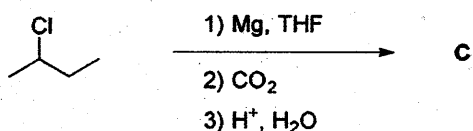
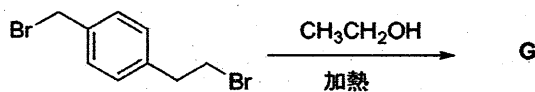
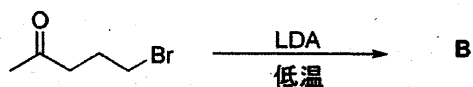
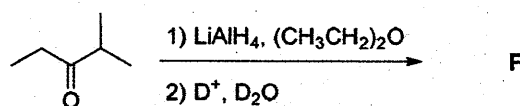
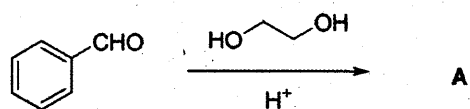
問1 温度 T 、圧力 P の一成分系において、二種の相 α と β が平衡にある。このときの相平衡の条件を記せ。

問2 温度と圧力がそれぞれ dT と dP だけ変化した状態においても相平衡にあるとき、問1の平衡条件に関する量の全微分を計算することにより dT と dP の間に成立する関係を導け。

2024年4月入学
 大学院環境生命自然科学研究科 博士前期課程 物質基礎科学コース
 試験問題 <一般入試>

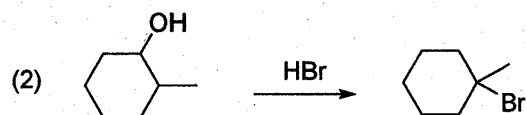
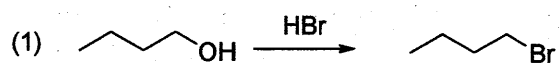
【試験科目：専門科目（有機化学）】

第1問 以下の反応の主生成物 **A**~**J** の構造式を書け。必要な場合は立体化学も示せ。



第2問 次の問題1～2に答えよ。

問題1 次の反応(1)～(3)について、問1～3に答えよ。

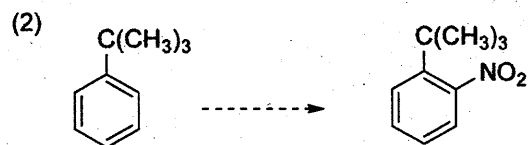


問1 反応(1)の反応機構を答えよ。

問2 反応(2)の反応機構を答えよ。

問3 反応(3)の反応機構と主生成物Aの構造式を書け。

問題2 次の変換(1)および(2)について、各生成物を与えられた出発物質から合成する方法(合成経路)を答えよ。反応剤などは何を用いても良い。



第3問 次の問題1～3に答えよ。

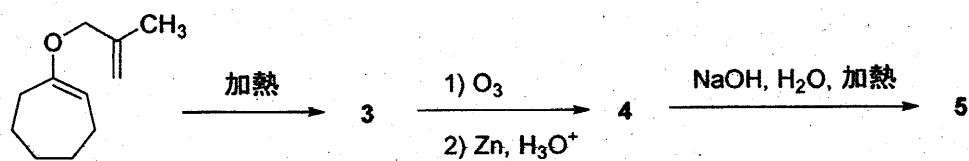
問題1 プロペンへの HBr の付加反応は Markovnikov 則に従う化合物 1 を主生成物として与えるが、酸素や少量の過酸化物の影響で化合物 2 を優先的に与えることも知られている。以下の問1～2に答えよ。

問1 化合物 1 および 2 の構造式を書け。

問2 Markovnikov 型付加反応において 1 が主生成物となる理由を説明せよ。

問題2 臭素分子による水中でのアセトンの臭素化反応において、酢酸存在下と水酸化ナトリウム存在下では異なる結果を与える。それぞれどのような反応が起こるか生成物の構造式を書け。

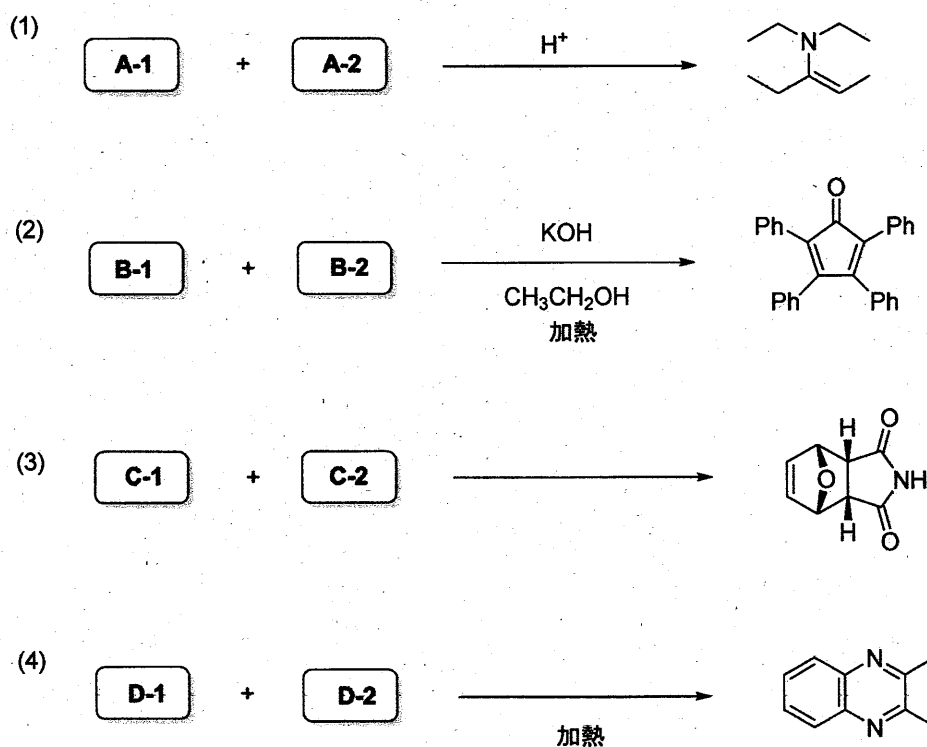
問題3 次の反応式中の化合物 3～5 の構造式を書け。



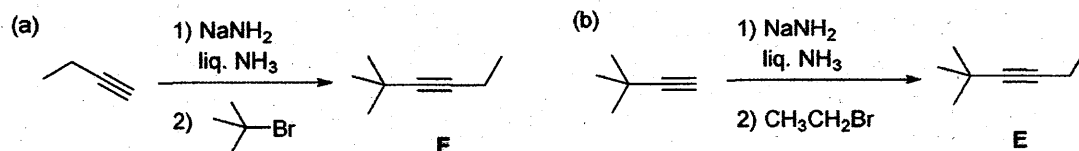
第4問 次の問題1～2に答えよ。

問題1 次の(1)～(4)に示す環化付加反応あるいは縮合反応の生成物はどのような化合物間の反応によって得られるか、化合物A-1, A-2～D-1, D-2の構造式を書け。

1, 2の解答は順不同で良い。



問題2 アルキンEを合成するための方法として(a)と(b)のどちらの方法が適しているか、理由とともに記せ。



2024年4月入学
大学院環境生命自然科学研究科 博士前期課程 物質基礎科学コース
試験問題 <一般入試>

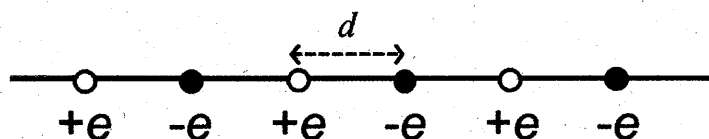
【試験科目：専門科目（無機・分析化学）】

第1問 次の問題1～5に答えよ。

問題1 原子価殻電子対反発（VSEPR）モデルにより， BF_3 ， SO_3^{2-} ，および SF_4 の構造を図示せよ。

問題2 酸素分子 O_2 ，超酸化物イオン O_2^- ，過酸化物イオン O_2^{2-} それぞれの結合次数を求めよ。また，常磁性を示す種を全て挙げよ。

問題3 ボルン・マイヤーの式はイオン結晶の格子エンタルピーを推定する際に用いられる。この式を用いる際，格子の幾何学的性質を考慮したマーデルング定数が必要となる。以下のように一定の間隔 d で直線上に電荷 $+e$ のカチオンと電荷 $-e$ のアニオンが交互に並んだイオン結晶を仮定した場合のマーデルング定数を求めよ。必要に応じて【公式】を用いよ。



【公式】 $\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots$ ($-1 < x \leq 1$)

問題4 オキシ酸とはどのような酸のことか。具体的な例を挙げて説明せよ。

問題5 硬水は一時硬水と永久硬水に分類される。両者の違いについて説明せよ。

第2問 1.00×10^{-2} Mの CH_3COOH 水溶液について、問題1～4に答えよ。溶存化学種の活量係数はすべて1とし、解答の有効数字は3桁とする。 CH_3COOH の酸解離定数 K_a は 1.75×10^{-5} Mとする。

問題1 この溶液における CH_3COOH の物質収支式を書け。

問題2 この溶液における電荷収支式を書け。

問題3 問題1, 2の関係式と酸解離定数を用いて、この溶液の水素イオン濃度を求めよ。

問題4 この溶液100 mLに 1.00×10^{-2} M NaOH水溶液を加えてpHを4.500に調節するには、どれだけの体積のNaOH水溶液を加えればよいか。ただし、体積の単位はmLで表すこと。

第3問 ニッケルは原子番号28である。次に示す化合物(a)～(d)に関する次の問題1～3に答えよ。



問題1 各々の化合物の名称を記せ。

問題2 化合物(a), (b)は反磁性であるのに対し, 化合物(c), (d)は常磁性である。このことを参考に, 各々の錯体または錯イオンについて, その分子構造を示し, 更にNiのd軌道エネルギーの分裂の様子及び電子配置を示せ。

問題3 化合物(a)において, NiとCO間の結合が安定である理由を配位子場理論をもとに説明せよ。

第4問 次の問題1～2に答えよ。問題1の解答は日本語でも英語でも良い。

問題1 How are allotropes different from isotopes?

問題2 Give the chemical formulas of (a) potassium nitrate and (b) copper(II) phosphate.