

2025年10月入学, 2026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。

2025年10月入学, 2026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 n mol の理想気体が, 始状態 (温度 T_1 , 体積 V_1) から終状態 (温度 T_2 , 体積 V_2) に変化するとき, 以下の2通りの経路を考える。

経路 A: 等温膨張 ($V_1 \rightarrow V_2, T_1 \rightarrow T_1$) してから定積加熱 ($T_1 \rightarrow T_2, V_2 \rightarrow V_2$)

経路 B: 定積加熱 ($T_1 \rightarrow T_2, V_1 \rightarrow V_1$) してから等温膨張 ($V_1 \rightarrow V_2, T_2 \rightarrow T_2$)

定圧比熱 C_p , 定積比熱 C_v , 気体定数 R を用いて, 以下の問題1～5に答えよ。

問題1 それぞれの経路 A および B において, それぞれの系が外部から受ける熱量の合計 q_A と q_B を求めよ。

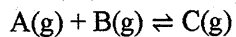
問題2 それぞれの経路 A および B において, 系のエントロピー変化 ΔS_A と ΔS_B を求めよ。また, これらの結果を比較して, 熱力学の重要な性質について述べよ。

問題3 経路 A および B がいずれも可逆過程であるとする。このとき, 各経路における外界のエントロピー変化 ΔS_{sur} を求めよ。また, 全体 (系+外界) のエントロピー変化 ΔS_{total} がどうなるかを答えよ。

問題4 始状態から断熱かつ不可逆な自由膨張により, 体積が V_1 から V_2 に増加する過程を考える。このとき, 系のエントロピー変化 ΔS_{sys} を求めよ。

問題5 問題4の自由膨張が断熱過程であることを考慮し, 外界のエントロピー変化 ΔS_{sur} および全体 (系+外界) のエントロピー変化 ΔS_{total} を求めよ。

第2問 ある一定の温度 T において、以下の化学反応が気相中で進行するとする。



初期状態ではモル数が $n_{\text{A}} = 1.0 \text{ mol}$, $n_{\text{B}} = 1.0 \text{ mol}$, $n_{\text{C}} = 0 \text{ mol}$ であり、体積 V の定積条件下で反応が進行する。そして、すべての成分は理想気体として振る舞うとする。

ギブズエネルギー変化は以下のように与えられる。

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\frac{\frac{P_{\text{C}}}{P^\circ}}{\frac{P_{\text{A}}}{P^\circ} \times \frac{P_{\text{B}}}{P^\circ}} \right)$$

ここで R は気体定数、 T は温度であり、 $\Delta_r G^\circ$ は標準ギブズエネルギー変化、 P_i は各成分の分圧、 P° は標準圧力 1 atm とする。以下の問題1～5に答えよ。

問題1 反応の進行によって各成分のモル数がどう変化するかを、反応進行度 ξ (mol) を用いて表せ。

問題2 この反応におけるギブズエネルギー変化 $\Delta_r G$ を、反応進行度 ξ (mol) を用いて式で表せ。

問題3 反応が平衡に達したときの平衡定数 K_P を定義せよ。次に、この平衡定数を用いて、化学平衡時の反応進行度 ξ_{eq} に関する条件式を導出せよ。

問題4 反応がどのようなときに右向きまたは左向きに進み、どのようなときに平衡に達するかを、ギブズエネルギー変化 $\Delta_r G$ の符号とあわせて説明せよ。

問題5 温度を上げると平衡定数 K_P が小さくなったとする。このとき、右向きの反応は発熱反応か吸熱反応かを答え、その理由を簡潔に説明せよ。

第3問 次の問題1～2に答えよ。

問題1 正方形領域(1辺の長さ L)内に質量 m の自由電子1個が閉じ込められているとする。ポテンシャルは、箱の内部で 0、外部で無限大である。この系における時間に依存しないシュレディンガー方程式は以下のように表される。

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}\right) = E\psi(x,y) \quad (0 \leq x \leq L, 0 \leq y \leq L)$$

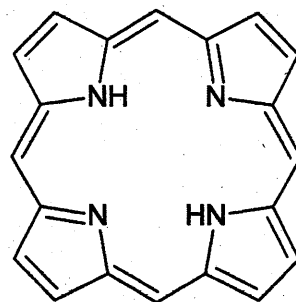
ここで、 m は電子の質量、 E はエネルギー固有値、 $\hbar$ はプランク定数 h を 2π で割ったものである。また、境界条件は次の通りである。

$$\psi(0,y) = \psi(L,y) = \psi(x,0) = \psi(x,L) = 0$$

以下の問1～2に答えよ。

- 問1 上の方程式を変数分離法で解き、波動関数 $\psi(x,y)$ とエネルギー固有値 E を求めよ。途中式を省略せずに記述すること。境界条件から生じる量子数 (n_x, n_y) に関する条件を明示し、解に現れる未定係数も規格化条件によって決定せよ。
- 問2 量子数に由来するエネルギー準位の縮退が生じる理由を説明せよ。また、異なる量子数の組で同じエネルギーを持つ具体的な例を2通り挙げよ。

問題2 右図にはポルフィリンの構造を示す。この平面共役 π 電子系を、問題1と同様に正方形領域に閉じ込められた自由電子として近似する。ポルフィリンの π 電子系には26個の電子が関与しているとし、パウリの排他律に従うものとする。以下の問1～4に答えよ。必要に応じて、以下の物理定数を用いてよい。



$$m = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}, \quad h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}, \quad \text{光速 } c = 2.998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$$

- 問1 エネルギー準位図と基底状態における電子配置を示せ。
- 問2 最高被占軌道(HOMO)及び最低空軌道(LUMO)に対応する量子数 (n_x, n_y) を求めよ。
- 問3 箱の一辺の長さを $L = 1.000 \text{ nm}$ としたとき、HOMOからLUMOへの遷移エネルギーを有効数字3桁で求めよ。
- 問4 問3の遷移エネルギーに相当する光の波長を求め(単位: nm)、この波長が可視光領域(380-750 nm)に含まれるかどうかを判断せよ。

第4問 水素原子の基底状態($n = 1, l = 0$)の波動関数は次の通りである。

$$\psi_{1s}(r) = \frac{1}{(\pi a_0^3)^{1/2}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

ここで、 a_0 はボーア半径であり、 r は原子核からの距離とする。 $\psi_{1s}(r)$ は球対称であり、角度に依存しない。次の問題1～3に答えよ。ただし、答えはすべて a_0 を用いて表すこと。また、必要に応じて次の数学公式を用いてよい。

$$\int_0^\infty x^n e^{-\alpha x} dx = \frac{n!}{\alpha^{n+1}} \quad (\alpha > 0, n \text{ は } 0 \text{ 以上の整数})$$

問題1 波動関数 $\psi_{1s}(r)$ を用いて、動径方向における電子の確率密度関数

$$P_{1s}(r) = |\psi_{1s}(r)|^2 \cdot 4\pi r^2$$

を導出せよ。

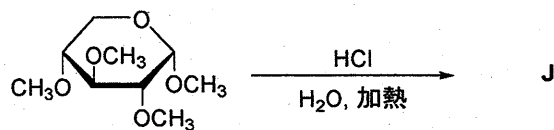
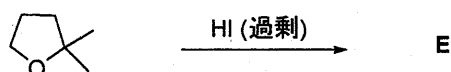
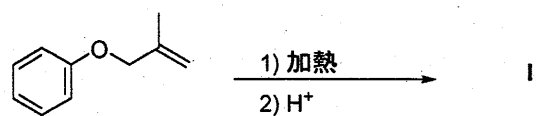
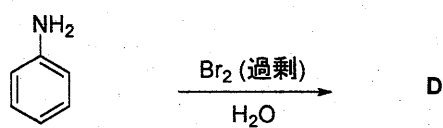
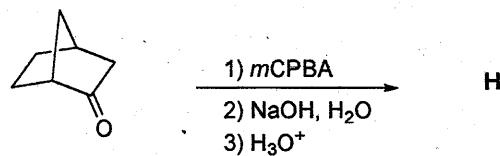
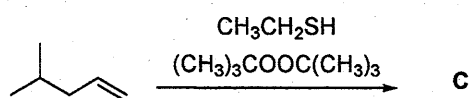
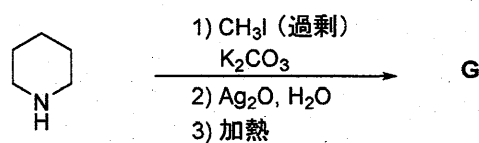
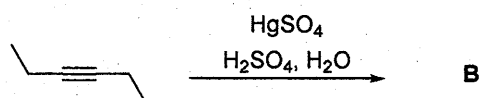
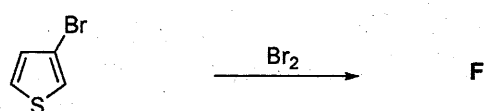
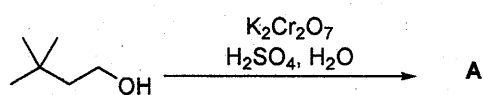
問題2 問題1で求めた $P_{1s}(r)$ の最大値を与える距離 $r_{\max}$ を求めよ。

問題3 電子と原子核の平均距離 $\langle r \rangle$ を求めよ。

2025年10月入学, 2026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>

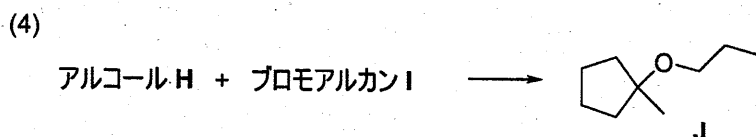
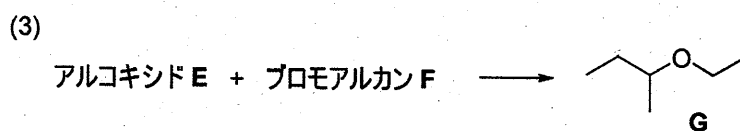
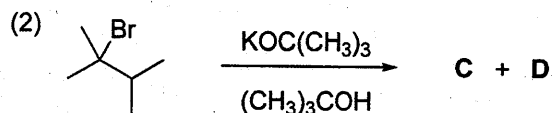
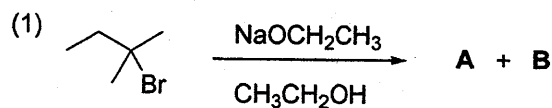
【試験科目：専門科目（有機化学）】

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



第2問 次の問題1～3に答えよ。

問題1 次の式 (1)～(4) に示す反応について、以下の問1～4に答えよ。



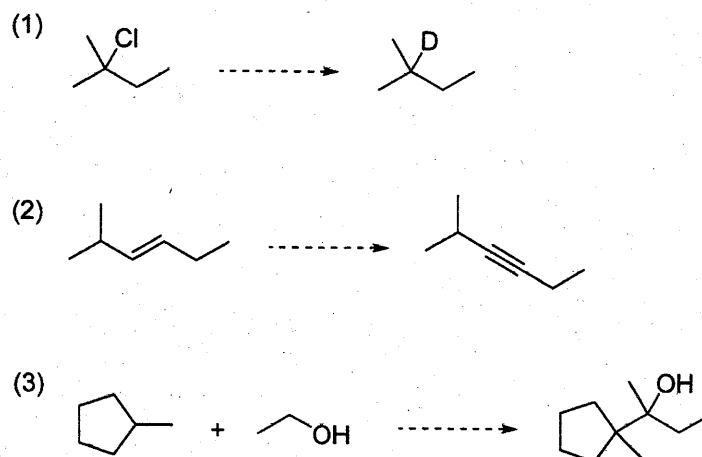
問1 式 (1) の反応を行ったところ、生成物として **A** と **B** が **A:B=70:30** の比で得られた。生成物 **A** および **B** の構造式を記せ。

問2 式 (2) の反応を行ったところ、生成物として **C** と **D** が **C:D=73:27** の比で得られた。生成物 **C** および **D** の構造式を記せ。

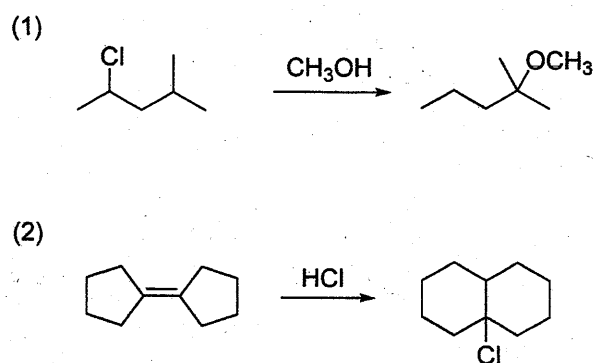
問3 式 (3) に示す通り、効率よく化合物 **G** を合成したい。出発物質として最適なアルコキシド **E** とブロモアルカン **F** の構造式を記せ。

問4 式 (4) に示す通り、効率よく化合物 **J** を合成したい。出発物質として最適なアルコール **H** とブロモアルカン **I** の構造式を記せ。

問題 2 次の式 (1)~(3) 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）を記せ。なお、出発物質は何度用いてもよい。

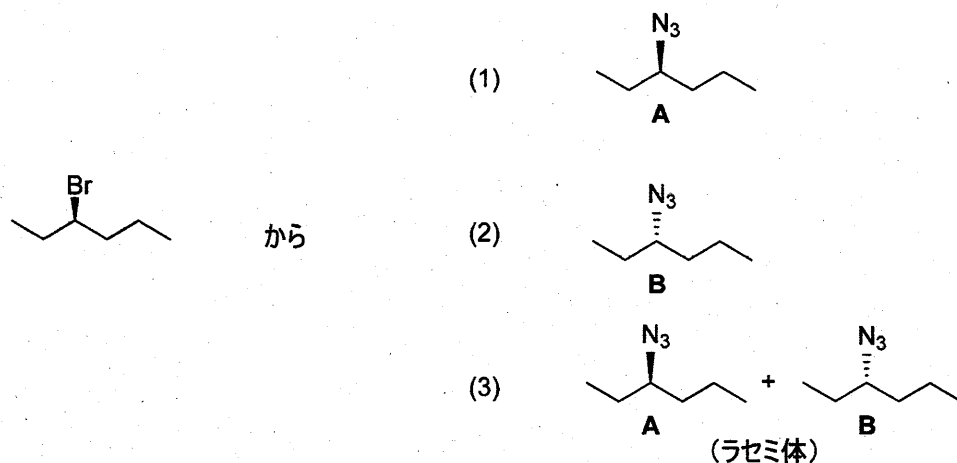


問題 3 次の式 (1) および (2) の反応機構を記せ。

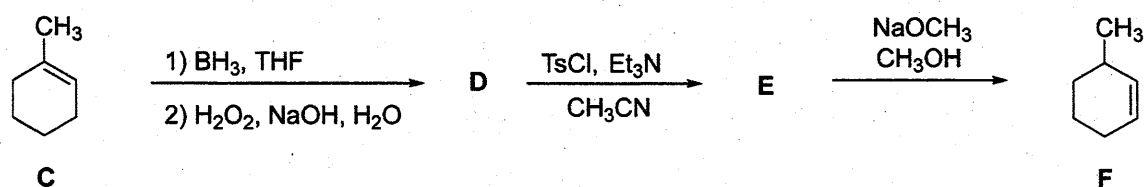


第3問 次の問題1～3に答えよ。

問題1 (*R*)-3-ブロモヘキサンから以下の (1)～(3) の生成物 **A**, **B** を得るための反応経路を記せ。

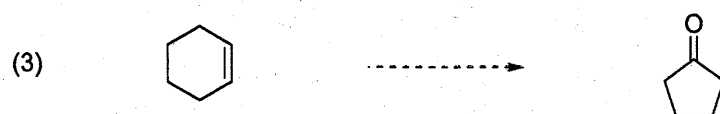
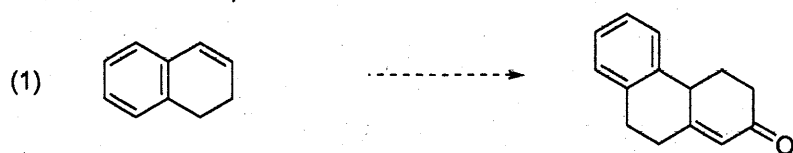


問題2 次に示す化合物 **C** から **F** への合成経路に関して以下の問1～5に答えよ。



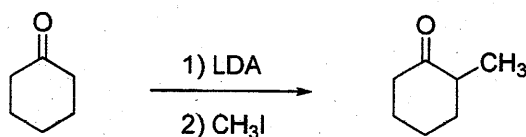
- 問1 化合物 **C** と化合物 **F** ではどちらが熱力学的により安定か。化合物の記号で記せ。
- 問2 化合物 **D** の構造式を立体化学がわかるように記せ。
- 問3 化合物 **E** の構造式を立体化学がわかるように記せ。
- 問4 化合物 **E** から化合物 **F** が生成する反応機構を、基質の立体配座と反応性の関連がわかるように説明せよ。
- 問5 上に示した反応経路とは逆に、化合物 **F** から化合物 **C** を得るための反応条件および反応機構を記せ。

問題3 次の式 (1)~(3) 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）を記せ。



第4問 次の問題1～3に答えよ。

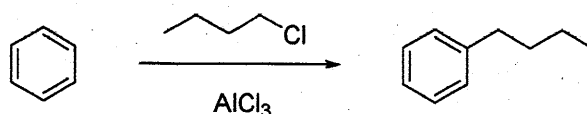
問題1 シクロヘキサノンに対し、LDA（リチウムジイソプロピルアミド）とヨードメタンを作用させて 2-メチルシクロヘキサノンの合成を試みた。以下の問1～2に答えよ。



問1 目的化合物は得られたものの低収率であり、目的化合物以外に複数の生成物が得られた。この結果を反応機構に基づいて説明せよ。

問2 シクロヘキサノンから出発し、2-メチルシクロヘキサノンのみを選択的に得るための合成経路を記せ。多段階の反応を用いてもよい。

問題2 ベンゼンに対し、1-クロロブタンと AlCl₃ を作用させてブチルベンゼンの合成を試みた。以下の問1～3に答えよ。

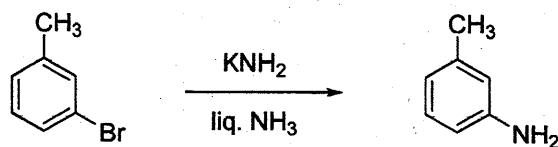


問1 この反応は人名反応である。その名称を記せ。人名は英語で記すこと。

問2 目的のブチルベンゼンはほとんど生成せず、目的化合物以外に複数の生成物が得られた。この結果を反応機構に基づいて説明せよ。

問3 ベンゼンから出発し、ブチルベンゼンのみを選択的に得るための合成経路を記せ。多段階の反応を用いてもよい。

問題3 3-ブロモトルエンに対し、カリウムアミドを作用させて 3-メチルアニリンを合成しようと試みた。以下の問1～2に答えよ。



- 問1 この反応では、目的化合物は得られたものの、目的化合物の異性体も同時に生成した。この結果を反応機構に基づいて説明せよ。
- 問2 3-ブロモトルエンから出発し、3-メチルアニリンのみを選択的に得るための合成経路を記せ。多段階の反応を用いてもよい。

2025年10月入学, 2026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1～4に答えよ。

問題1 Li_2 の基底状態における価電子の分子軌道電子配置を $1\sigma_g^2$ と表す。以下の問1～2に答えよ。

問1 上記の例にならって、 O_2 および C_2^{2-} の電子配置をそれぞれ記せ。

問2 O_2 および C_2^{2-} の結合次数をそれぞれ求めよ。

問題2 水分子の対称性に関する以下の問1～3に答えよ。

問1 水分子が持つ対称要素のうち、すべての鏡映面(σ)および C_2 回転軸をそれぞれ描け。

問2 水分子の点群をシェーンフリースの記号で答えよ。

問3 水分子の3つの基準振動モードを**A**～**C**として図1に示す。このうち、すべての鏡映操作および C_2 回転操作のいずれに対しても対称な振動モードはどれか、**A**～**C**の中から選んで答えよ。

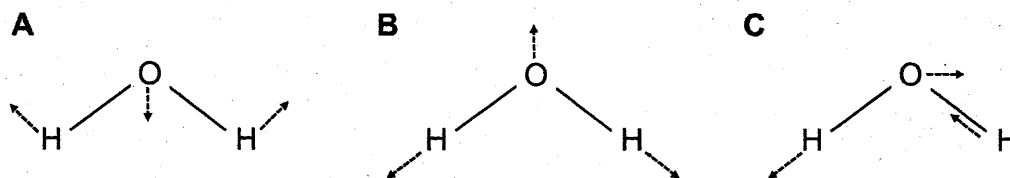


図1

問題3 以下の問1～3に答えよ。

問1 Lewis酸, Lewis塩基の硬さ, および軟らかさについて説明せよ。

問2 HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) 則とはどのような法則か答えよ。

問3 AgCl と AgI のうち、どちらの方が熱力学的に安定か理由とともに答えよ。

問題4 以下の問1～3に答えよ。

問1 過マンガン酸イオン MnO_4^- は、酸性条件（pH 0）および塩基性条件（pH 14）のもとで異なる酸化還元反応を示す。それぞれの条件での半反応式を記せ。

問2 酸性条件において、過マンガン酸イオン MnO_4^- によって金属亜鉛Znが酸化される反応の化学反応式を記せ。

問3 図2は酸性条件におけるマンガンフロスト図である。縦軸は、標準電位（ E° ）と電子数（ n ）の積、横軸は酸化数（ N ）を表す。 Mn^{3+} は Mn^{2+} と MnO_2 に不均化しやすい。この傾向をフロスト図をもとに説明せよ。

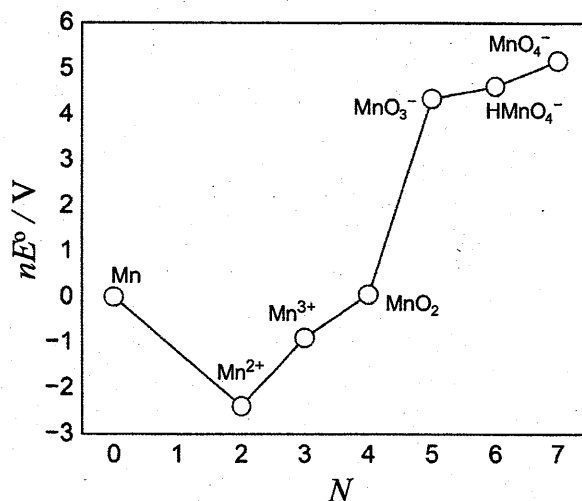


図 2

第2問 次の問題1～2に答えよ。

問題1 ある2価金属イオン M^{2+} は、ジプロトン酸 H_2A (弱酸) と難溶性塩 MA の沈殿を生成する。 MA の溶解度積 $K_{sp,MA} = 1.0 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$, H_2A の酸解離定数は、 $K_{a1} = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, および $K_{a2} = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ として、以下の問1～3に答えよ。

問1 H_2A の全濃度を C_{H_2A} とし、 $[A^{2-}]$ を $[H^+]$ と C_{H_2A} を用いて表せ。

問2 pH 14 において $[A^{2-}]$ はほぼ C_{H_2A} に等しい。pH 4.0 における MA の条件溶解度積 $K'_{sp,MA}$ ($\text{mol}^2 \text{ dm}^{-6}$) を有効数字二桁で答えよ。

問3 pH 4.0 における MA の溶解度 S (mol dm^{-3}) を有効数字二桁で答えよ。

問題2 $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ の標準酸化還元電位 (E°) は 0.77 V である。すべての化学種の活量係数は 1 として、以下の問1～2に答えよ。

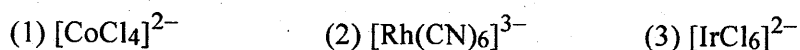
問1 ネルンストの式を用いて、 Fe^{3+}/Fe^{2+} 系における濃度と電位との関係を示せ。ただし、温度 $T = 298 \text{ K}$, 気体定数 $R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, ファラデー定数 $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$ とする。

問2 Fe^{3+} , Fe^{2+} は1,10-フェナントロリン (phen) と反応して、それぞれ $[Fe(phen)_3]^{3+}$, $[Fe(phen)_3]^{2+}$ を生成する。過剰の phen を含む中性溶液における Fe^{3+}/Fe^{2+} の条件標準酸化還元電位 E°' を小数点第二位まで求めよ。ただし、全生成定数 $\beta_{Fe(phen)_3^{3+}} = 10^{14.1}$, $\beta_{Fe(phen)_3^{2+}} = 10^{21.5}$ とし、phen のプロトン付加は無視できるものとする。

第3問 原子番号27のコバルト，原子番号45のロジウム，原子番号77のイリジウムは，いずれも9族に属する元素である。これらの元素を含む化合物について，次の問題1～4に答えよ。

問題1 9族金属に対して知られている電氣的に中性で最も小さいカルボニル錯体は，二量体の $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ ，四量体の $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ と $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ である。このうち $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ と $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ について，18電子則を満たす安定な分子構造を各々1つずつ図示せよ。

問題2 次の(1)～(3)の錯陰イオンに含まれる中心金属イオンのd軌道の分裂の様子と基底状態の電子配置を図示せよ。



問題3 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ と $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の間の自己電子交換反応の反応速度定数は $6 \times 10^{-6} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であるのに対し， $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ と $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+}$ (bpy = 2,2'-ビピリジン) の間の自己電子交換反応の反応速度定数は $9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ である。この反応速度定数の違いの理由を説明せよ。

問題4 Wilkinson錯体 $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ への H_2 の酸化的付加反応は協奏的に進行する。一方，Vaska錯体 $\text{trans}-[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ と CH_3I の反応は $\text{S}_{\text{N}}2$ 酸化的付加で進行すると結論されている。両者の予想される反応生成物を，その立体構造がわかるように図示せよ。