

2021 年度
青山学院大学
大学院理工学研究科理工学専攻
博士前期課程(9月)入学試験

化学コース
専門フロンティアプログラム

「専門科目」
問題冊子

受験番号：	氏名：
-------	-----

[注意事項]

1. 志願したコースの問題冊子であることを確認すること。
2. 本問題冊子は表紙を含めて全10枚である。
3. 問題冊子及び解答用紙一枚ごとに、受験番号と氏名を必ず記入すること。

選択問題 右の3系列から 2系列を選択	物理化学系列	I
	無機 分析化学系列	II
	有機化学系列	III

4. 選択した系列の問題はすべて答えること。
5. 解答冊子、問題冊子とも全て回収するので、綴じたままにしておくこと。

I. 物理化学系列

次の問 1～問 4 の中から 3 問を選び、答を解答用紙に記入せよ。

問 1. 分子分光学に関する以下の設問に答えよ。ただし、必要ならば、以下の定数を用いよ。プランク定数 $h=6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$ 、 $\hbar=h/2\pi=1.05 \times 10^{-34} \text{ J s}$ 、光の速度 $c=3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ 、原子質量単位 $1 \text{ u}=1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}$ 、アボガドロ定数 $N_A=6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 。また、必要ならば、以下の原子質量を用いよ。 ^1H の質量 1.0 u 、 ^2H の質量 2.0 u 。さらに、必要ならば、 $\sqrt{2}=1.41$ 、 $\sqrt{3}=1.73$ 、 $\sqrt{5}=2.24$ 、 $\sqrt{7}=2.65$ と、以下の調和振動子の波動関数および数学公式を用いよ。

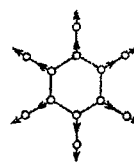
調和振動子の波動関数、ただし、 $\alpha=(k\mu)^{1/2}/\hbar$ で、 k は力の定数、 μ は換算質量

$$\psi_0(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2}, \quad \psi_2(x) = \left(\frac{\alpha}{4\pi}\right)^{1/4} (2\alpha x^2 - 1)e^{-\alpha x^2/2}$$

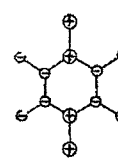
数学公式

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

- (1) 波長 800 nm の光と波長 400 nm の光を特殊な光学材料(非線形光学結晶という)に入射したところ、それらの光子のエネルギーの和に相当するエネルギーをもつ波長 λ_{THG} の新しい光が発生した。波長 λ_{THG} (単位 nm) を計算せよ。
- (2) $^1\text{H}_2$ ($^1\text{H}-^1\text{H}$) 分子の伸縮振動の波数が 4160 cm^{-1} であるとき、 $^2\text{H}_2$ ($^2\text{H}-^2\text{H}$) 分子の伸縮振動の波数(単位 cm^{-1}) を計算せよ。ただし、2 つの分子の力の定数は同じとする。
- (3) 調和振動子の波動関数 $\psi_2(x)$ において、存在確率が 0 となる変位 (x) を α を含む式で答えよ。
- (4) 調和振動子の波動関数 $\psi_0(x)$ と $\psi_2(x)$ が直交していることを具体的に示せ。
- (5) ベンゼン (C_6H_6) において、① 環が一様に膨張したり収縮したりする振動モードと、② 環がボートのように折れ曲がる振動モードは、それぞれ、赤外活性かラマン活性か、その理由、つまり、赤外吸収とラマン散乱の“選択律”とともに答えよ。



振動モード ①



振動モード ②

博士前期課程 化学コース「専門科目」問題用紙 (2021年度9月入学試験)

問2 平衡状態にある熱力学的な系 (例えば物質量 N の気体が封入されたピストンつきシリンダー) の状態は、温度 T と示量変数の組 (具体的には、体積 V と物質量 N) によって定められる。平衡状態を決めれば値が確定する物理量 (状態量) に対しては完全微分が可能であり、その一つである内部エネルギー U の完全微分は

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV \quad \text{①}$$

と書ける。ここで p は圧力、 S はエントロピーである。

- (1) 式①よりエンタルピー H の完全微分を導出せよ。途中の式変形も省略せずに示すこと。
- (2) Gibbs の自由エネルギー G の完全微分を導出せよ。途中の式変形も省略せずに示すこと。
- (3) 次の2つの関係式を導け。途中の式変形も省略せずに示すこと。

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

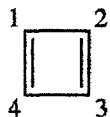
- (4) 次の関係式を導け。途中の式変形も省略せずに示すこと。

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

博士前期課程 化学コース「専門科目」問題用紙 (2021 年度 9 月入学試験)

問 3. 以下の設問に答えよ。

シクロブタジエンは全ての炭素原子が sp^2 混成軌道からなり、4 個の π 電子をもつ不安定な平面 π 共役分子である。



- (1) 分子軌道を求めるための近似法である LCAO 近似について説明せよ。
- (2) ヒュッケル近似について説明せよ。
- (3) ブタジエンの 4 つの π 分子軌道と軌道エネルギーをヒュッケル法により求め、その概形を図示せよ。
- (4) ブタジエンの電子基底状態における全スピン量子数とスピン多重度を求めよ。また、そのスピン多重度になる理由を記せ。
- (5) π 電子の非局在化エネルギー (あるいは共鳴エネルギー) を求めよ。
- (6) 全ての炭素-炭素結合間の π 結合次数を求めよ。

博士前期課程 化学コース「専門科目」問題用紙 (2021年度9月入学試験)

問4. 次の対になっている語句について、図などを用いて簡潔に説明せよ。

- (a) 触媒と活性化エネルギー
- (b) 素反応と律速段階
- (c) 一次反応・二次反応と半減期
- (d) 反応経路と鞍点
- (e) 衝突断面積と平均自由行程
- (f) ケイ光とリン光

II 無機・分析化学系列

以下の問 1～問 3 に答えよ。

問 1 以下の設問(1)～(3)に答えよ

- (1) 食塩水中の塩化物イオン (式量 35.5) は、フォルハルト法により定量される。食塩水 10 mL (食塩水 A) を分取し、0.10 M の AgNO_3 標準溶液を 15 mL 加えた。過剰の銀イオンを 0.10 M KSCN 標準液によって滴定したところ、終点に達するまで 2.5 mL を要した。食塩水 A 中の塩化物イオンの濃度 (g/L) を有効数字 2 桁で計算せよ。
- (2) 化合物 A (分子量 100) 1.0 g を水に溶解して 500 mL とした水溶液の吸光度を測定したところ、250 nm の吸光度は 0.10、300 nm の吸光度は 0.050 であった。次に、この A の水溶液 500 mL に、化合物 B (分子量 200) 1.0 g を水に溶解して 500 mL とした水溶液を全量加えて吸光度を測定した。その結果、250 nm の吸光度は 0.40、300 nm の吸光度は 0.10 となった。以下の設問 (ア)、(イ) に答えよ。ただし、A と B は反応しないものとする。また、全ての吸光度測定は光路長 1 cm のセルを用いて行った。
- (ア) 0.20 g の化合物 B を水に溶解し、100 mL とした水溶液の吸光度を測定した。250 nm の吸光度を有効数字 2 桁で求めよ。
- (イ) A と B の混合物を含む水溶液 X の吸光度を測定したところ、250 nm の吸光度は 0.60、300 nm の吸光度は 0.15 となった。水溶液 X に含まれる A と B の濃度 (mol/L) をそれぞれ有効数字 2 桁で求めよ。
- (3) 血液の pH は、血中の HPO_4^{2-} と H_2PO_4^- により制御され、ほぼ一定に保たれている。下記の平衡反応の平衡定数を K (mol/L) とする。血液の pH を Y とする時、血液中の各イオンの濃度比 ($[\text{HPO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$) を K と Y を用いて示せ。ただし、血液の pH には HPO_4^{2-} と H_2PO_4^- 以外の因子は関わらないものとする。



博士前期課程 化学コース「専門科目」問題用紙 (2021 年度 9 月入学試験)

問 2 以下の (1)、(2)、(3)、(4) のすべてに答えなさい。

(1) 窒素の化合物を化学結合状態に注目し、3 種類に分類してそれらの特徴を解説せよ。また、金属の窒化物には、窒素の原子価を満たした形のもの、そうでないものがある。分類をするときに、これに関しても解説すること。

(2) ネルンストの式を導出せよ。また、PH メータの構造と原理も解説せよ。

(3) 光触媒の原理に関して解説せよ。光触媒を用いた場合の酸化力はどのように決まるのか、また、酸化チタン光触媒に可視光応答性を持たせるためには、どのようなアプローチが有効であるのか、解説せよ。

(4) X線回折によって結晶の構造解析を行うことができる。その原理を、以下の言葉を用いて解説せよ。

ブラッグの条件 結晶の面間隔 ラウエ関数 結晶構造因子
(ブラッグの条件は作図をして説明すること。)

博士前期課程 化学コース「専門科目」問題用紙 (2021 年度 9 月入学試験)

問 3 次の問について答えなさい。適宜図を用いてもよい。

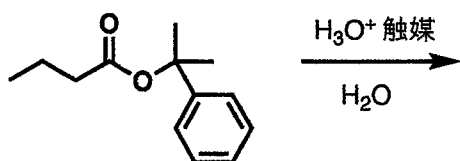
- (1) 白金イオン、アンモニウムイオン、塩化物イオンにより成る錯体を例に、トランス効果について説明しなさい。
- (2) アーヴィング-ウイリアムス系列について説明しなさい。
- (3) コバルト錯体を例に、ウェルナーの配位説について説明しなさい。
- (4) 銅(II)錯体を例に、ヤーンテラー効果について説明しなさい。
- (5) d 族金属錯体の電子遷移は主に 4 種ある。それらについて説明しなさい。

Ⅲ. 有機化学系列

次の問 1, 問 2 すべてに解答せよ。

問 1. 以下の設問 (1) ~ (2) に答えなさい。

(1) 以下に示す反応の反応機構と生成物を示しなさい。

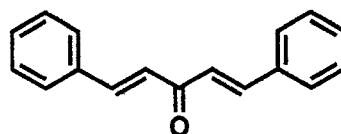


(2) 以下の化合物を与えられた出発物質から合成する方法を示しなさい。各段階で必要となる有機試薬、無機試薬も記載すること。

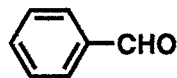
(a)



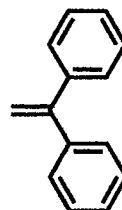
から



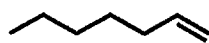
(b)



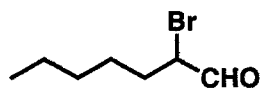
から



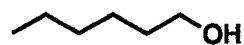
(c)



から



(d)



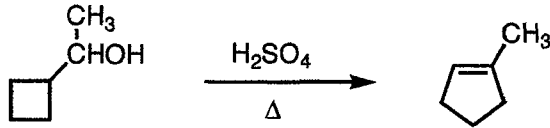
から



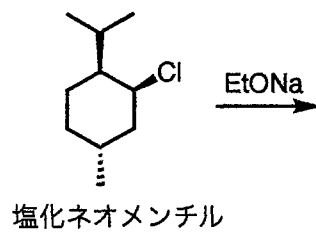
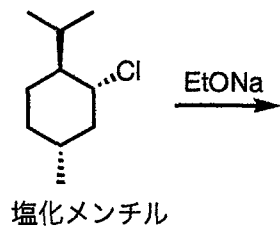
博士前期課程 化学コース「専門科目」問題用紙 (2021年度9月入学試験)

問2. 以下の設問(1)~(3)に答えなさい。

(1) 次に示す反応の機構を示しなさい。



(2) 下に示した塩化メンチルと塩化ネオメンチルのE2反応では、それぞれどのような脱離生成物を与えるか？おのおのの分子をいす形配座で描き、答を説明せよ。



(3) 次の化合物を与えられた出発物質から合成する方法を示せ。各段階で必要となる有機試薬、無機試薬も記載すること。

