

2023 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 $u = 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}$ 、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 。さらに、必要ならば、以下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

$$\psi_1(x) = \left(\frac{4\alpha^3}{\pi}\right)^{1/4} x e^{-\alpha^2 x^2/2}, \quad \psi_3(x) = \left(\frac{\alpha^3}{9\pi}\right)^{1/4} (2\alpha x^3 - 3x) e^{-\alpha^2 x^2/2}$$

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

- (1) 二原子分子の並進運動、回転運動、振動運動の自由度を、それぞれ答えよ。
- (2) 赤外吸収とラマン散乱の“選択律”(どのような分子振動が赤外吸収スペクトルとラマンスペクトルに観測されるか)を答えよ。
- (3) 等核二原子分子と異核二原子分子の伸縮振動について、赤外吸収とラマン散乱の活性・不活性を判定せよ。
- (4) H_2 ($^1\text{H}-^1\text{H}$) 分子の伸縮振動の波数が 4000 cm^{-1} であるとき、 H_2 分子の力の定数(単位 N m^{-1})と振動の周期(単位 s)を計算せよ(有効数字 3 桁)。
- (5) 調和振動子の波動関数 $\psi_1(x)$ と $\psi_3(x)$ が直交していることを具体的に示せ。

博士前期課程 化学コース「専門科目」問題用紙 (2023 年度 9 月入学試験)

問 2

熱力学的な系(たとえば物質質量 N の気体が封入されたピストンつきシリンダー)において、内部エネルギー U 、エンタルピー H 、Helmholtz の自由エネルギー A 、Gibbs の自由エネルギー G などはいずれも状態関数である。状態関数に対しては、完全微分(全微分)が可能である。また、状態関数の 2 階の交差偏微分には、異なる 2 つの変数による偏微分の順序を入れ替えても結果が変わらないという性質がある。これらの性質を踏まえ、また、 U の微分形式

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

を出発点として、次の設問(1)~(4)に答えよ。

式①の T 、 S 、 p 、 V はそれぞれ、温度、エントロピー、圧力、体積である。新たな記号を用いるときは、必ずその定義を示すこと。また、途中の式変形も省略せずに示すこと。

(1) $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ を示せ。

(2) 大気圧下の実験室のような圧力一定の条件において熱力学的な系を加熱した際に、系の温度を微小量上昇させるために必要な熱エネルギーを定圧熱容量 C_p という。 C_p の定義を数式で示せ。

(3) $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$ を示せ。

(4) $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ を示せ。これは Joule-Thomson 係数とよばれるものである。

博士前期課程 化学コース「専門科目」問題用紙 (2023 年度 9 月入学試験)

問 3. アリルカチオン、アリルラジカル、アリルアニオンについて以下の問に答えよ。

ただし、炭素原子のクーロン積分を α 、炭素原子間の共鳴積分を β とする。

アリルカチオン アリルラジカル アリルアニオン



- (1) 単純ヒュッケル法を用いてアリルラジカルの π 分子軌道を求め、得られた全ての π 分子軌道を図示せよ。
- (2) アリルラジカルの全 π 電子エネルギーを求めよ。
- (3) アリルカチオン、アリルラジカル、アリルアニオンのそれぞれについて各炭素原子上の π 電子密度を求めよ。
- (4) アリルカチオン、アリルラジカル、アリルアニオンのそれぞれについて隣接炭素原子間の 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 (2023 年度 9 月入学試験)

問 4. 反応物 A から生成物 P ができる反応に関する以下の設問 (1)~(6) に答えよ。反応物 A が生成物 P を生成する反応機構は、下に示す反応中間体 I がかわる反応機構で進むことが分かっている。ただし、 $A \rightarrow I$ 、 $I \rightarrow P$ の反応はどちらも一次反応であり、その反応速度定数をそれぞれ k_1 、 k_2 とする。また、時間 $t=0$ では A のみが存在し、その初濃度を $[A]_0$ とする。解答に至る途中段階も記し説明もすること。



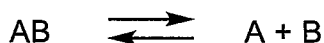
- (1) A の濃度の時間変化を積分形で示せ。
- (2) I の濃度に関する速度式を微分形で示せ。
- (3) I の濃度の時間変化を積分形で示せ。
- (4) P の濃度の時間変化を積分形で示せ。
- (5) 定常状態近似を用いて、P の濃度の時間変化を積分形で示せ。
- (6) 定常状態近似が良い近似となる条件について論ぜよ。

II 無機・分析化学系列

問 1 以下の問(1)~(5)に答えよ。必要ならば $\log_{10}2 = 0.30$, $\log_{10}3 = 0.48$, $\log_{10}5 = 0.70$, $\log_{10}7 = 0.85$ を用いよ。また、気体は全て理想気体とし、原子量は H 1.0, C 12.0, N 14.0, O 16.0 とする。

(1) 0.10 M Cl⁻溶液 100 mL を 0.10 M AgNO₃ 溶液によって滴定した。AgNO₃ 溶液を 0.0, 20.0, 100.0 mL 加えた時の pCl を小数点以下第 1 位までそれぞれ求めよ。ただし、AgCl の溶解度積 K_{sp} は 1.0×10^{-10} (mol/L)² とする。

(2) 弱電解質 AB は溶液中で以下の平衡反応を起こす。この反応の平衡定数は 4.0×10^{-7} (mol/L) である。



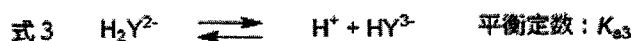
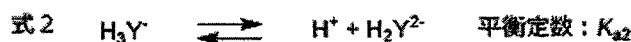
(a) AB(0.10 mol/L)の溶液中での A と B の平衡濃度を有効数字 2 桁で求めよ。

(b) 0.20 M の B が溶液に含まれるとき、AB(0.10 mol/L)の溶液中における A の濃度を有効数字 2 桁で求めよ。

(3) 密度が 0.940 g/mL で、質量パーセント濃度が 36.0%のエタノール水溶液のモル濃度を有効数字 3 桁で求めよ。

(4) 標準状態で 470.4 L のアンモニアをすべて 1.00 L の水 (水の密度は 1.00 g/cm³ とする) に溶解させたら、溶液の密度は 0.900 g/cm³ であった。アンモニア水のモル濃度を有効数字 3 桁で求めよ。

(5) キレート試薬の代表例エチレンジアミン四酢酸(EDTA)は、4 塩基酸であり、これを H₄Y の略号で現わすと全ての H⁺が解離した Y⁴⁻の状態と安定な錯体をつくる。EDTA は弱酸であるため、溶液中の全 EDTA のうち、Y⁴⁻として存在する割合は水素イオン濃度によって変化する。EDTA の 4 段階の酸解離反応を以下に示した。この各段階の平衡定数を K_{a1} , K_{a2} , K_{a3} , K_{a4} とした時、EDTA 全体のうちの Y⁴⁻の分率($\alpha_Y = [Y^{4-}]/C_Y$)を $[H^+]$ と K_{a1} , K_{a2} , K_{a3} , K_{a4} を用いて示せ。なお、 $[Y^{4-}]$ と $[H^+]$ はそれぞれ化学種 Y⁴⁻ と H⁺ の濃度である。また、 C_Y は EDTA の全濃度である。



問 2 以下の (1) ~ (3) のすべてに答えなさい。

- (1) 窒素は空気中に多く存在し、また動植物の重要な成分である。その循環を図に描き、解説せよ。また、窒素の固定とは何か、合成窒素肥料の出現が人類や環境に与えた影響に関して解説せよ。ハーバーボッシュ法、オストワルト法に関しては、化学反応式を示すこと。
- (2) ネルンストの式を用いて、水の電気分解に必要な理論上の最小電圧が PH に関係なく 1.23V であることを示せ。
- (5) 5 種類の希ガスの元素 (He, Ne, Ar, Kr, Xe) について以下の問いに答えよ。その順番になる理由も記すこと。
- (a) 室温、1 気圧において密度の大きなものから順番に並べよ。
 - (b) 原子半径の大きなものから順番に並べよ。
 - (c) 第一イオン化エネルギーの大きなものから順番に並べよ。
 - (d) 蒸発熱の大きなものから順に並べよ。
 - (e) 沸点の高いものから順番に並べよ。

博士前期課程 化学コース「専門科目」問題用紙 (2023 年度 9 月入学試験)

問 3 次の (1) ~ (3) について解答を解答用紙に記載せよ。

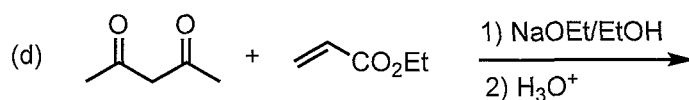
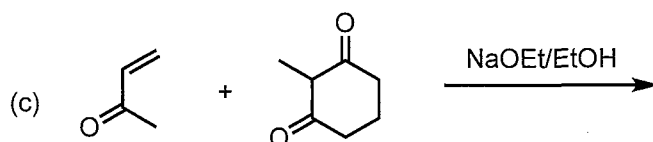
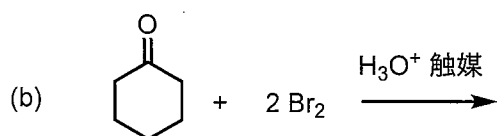
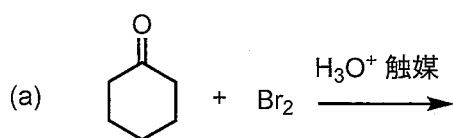
- (1) $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ は平面四角形の配位構造をもつ。
 - (a) この異性体の名前を記せ。
 - (b) トランス効果を利用した異性体の合成スキームを示せ。
- (2) ウェルナーの配位説について詳細を説明せよ。
- (3) 6 配位八面体の配位様式を有する鉄(II)錯体について次の問に答えよ。図を用いてもよい。
 - (a) 鉄(II)は d^6 電子配置を有する。6 配位八面体の異性体の電子配置について説明せよ。
 - (b) スピントロスオーバーを生じるために考えられる条件を挙げその理由を説明せよ。
 - (c) これらの異性体の磁性について考えられる現象を説明せよ。

Ⅲ. 有機化学系列

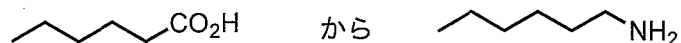
次の問 1, 問 2 に解答せよ。

問 1. 以下の設問 (1), (2) に答えなさい。

(1) 以下に示す(a)~(d)の反応の反応機構と主生成物を示しなさい。(b)についてはその生成物が得られる理由についても書きなさい。



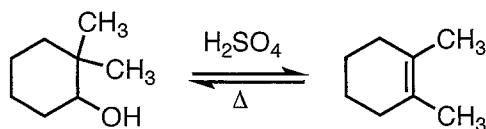
(2) 以下の化合物を与えられた出発物質から合成する方法を 2 通り示しなさい。各段階で必要となる有機試薬、無機試薬も記載すること。



博士前期課程 化学コース「専門科目」問題用紙 (2023 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) *cis*-1-ブロモ-4-*tert*-ブチルシクロヘキサンと *trans*-1-ブロモ-4-*tert*-ブチルシクロヘキサンとでは、どちらの異性体が E2 反応でより速く反応するか。それぞれの配座異性体を書いて、その理由を 100~200 字程度で説明しなさい。

(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。

