

2024 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 $h = 6.63 \times 10^{-34}$ J s、 $\hbar = h/2\pi = 1.05 \times 10^{-34}$ J s、光の速度 $c = 3.00 \times 10^8$ m s⁻¹、原子質量単位 $u = 1.66 \times 10^{-27}$ kg、アボガドロ定数 $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ 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

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

数学公式

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

(1) CO₂分子のラマンスペクトルには、1330 cm⁻¹に対称伸縮振動(ν_1)に由来するバンドが観測される。一方、CO₂分子の赤外吸収スペクトルには、2350 cm⁻¹と670 cm⁻¹に、それぞれ逆対称伸縮振動(ν_2)と変角振動(ν_3 、 ν_4)に由来するバンドが観測される。ここで、これらのバンドの回転運動による微細構造は無視する。

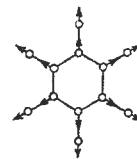
① CO₂分子の逆対称伸縮振動(ν_2)が吸収する波数 2350 cm⁻¹の赤外光の波長(単位 nm)を有効数字3桁で求めよ。

② ラマン励起光の波長が500 nmであるとき、CO₂分子の対称伸縮振動(ν_1 : 1330 cm⁻¹)に由来するストークスラマン散乱光の波長(単位 nm)を有効数字3桁で求めよ。

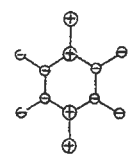
(2) H₂(¹H-¹H)分子の伸縮振動の波数が4160 cm⁻¹であるとき、HD(¹H-²H)分子の伸縮振動の波数(単位 cm⁻¹)を有効数字3桁で求めよ。ただし、2つの分子の力の定数は同じとする。

(3) 調和振動子の波動関数 $\psi_0(x)$ と $\psi_2(x)$ が直交していることを具体的に示せ。

(4) ベンゼン(C₆H₆)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
矢印は原子の変位を表す



振動モード ②
+と-は、それぞれ、紙面の向こう側とこちら側に、原子が変位することを示す

博士前期課程 化学コース「専門科目」問題用紙 (2024年度9月入学試験)

問2. 熱力学的な系 (たとえば物質量 N の気体が封入されたピストンつきシリンダー) が外界と物質のやりとりを一切おこなわない場合、系の内部エネルギー U の微分形式は、温度 T 、圧力 p 、体積 V とエントロピー S を用いて

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

と書ける。式①は、熱力学におけるエネルギー保存則を示している。また、式①からさまざまな熱力学関数の微分形式を導くことができる。これについて、次の設問(1)~(3)に答えよ。

注意： 途中の式変形はすべて省略せずに示すこと。また、既出の記号以外の記号を用いるときは、必ずその定義を示すこと。

(1) 式①より、理想気体に対する $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ を導け。

(2) $\left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{A}{T}\right)_V = -\frac{U}{T^2}$ を導け。ただし、 A は Helmholtz の自由エネルギーである。

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

博士前期課程 化学コース「専門科目」問題用紙 (2024年度9月入学試験)

問3. 以下の設問(1)、(2)に答えよ。

(1) ボーアは水素原子の原子スペクトルを説明するために、「電子は原子核のまわりの制限された円軌道を運動している」という仮定に基づいてボーア理論を提唱した。電子の質量を m 、電荷を e 、真空中の誘電率を ϵ_0 、プランク定数を h 、光速を c とする。

(ア) ボーア理論に基づいて水素原子の電子の軌道半径 r_n を求めよ。ただし、量子数は n とする。

(イ) ボーア理論に基づいて水素原子の電子の軌道エネルギー E_n を求めよ。ただし、量子数は n とする。

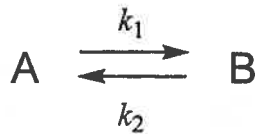
(ウ) 水素原子の量子数が n_2 の状態から n_1 の状態 ($n_1 < n_2$) に遷移するとき放出される光の波長 (λ) を求めよ。

(2) $x=0$ と $x=a$ の間に閉じ込められた電子の位置の平均値 $\langle x \rangle$ 、位置の二乗の平均値 $\langle x^2 \rangle$ 、 x 方向の運動量の平均値 $\langle p \rangle$ 、 x 方向の運動量の二乗の平均値 $\langle p^2 \rangle$ は以下のように計算される。これらの値を使って、位置の不確定さ (Δx) と運動量の不確定さ (Δp) に関するハイゼンベルグの不確定性原理を表す式を導出せよ。

$$\langle x \rangle = \frac{a}{2}, \quad \langle x^2 \rangle = \frac{a^2}{3} - \frac{a^2}{2n^2\pi^2}, \quad \langle p \rangle = 0, \quad \langle p^2 \rangle = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{a^2}$$

博士前期課程 化学コース「専門科目」問題用紙 (2024 年度 9 月入学試験)

問 4. 下に示す可逆反応について以下の設問に答えよ。ただし、正反応および逆反応いずれも一次反応である。また、 k_1 および k_2 はそれぞれ正反応および逆反応の速度定数である。



- (1) A および B について、それぞれの速度式を示せ。
- (2) 時刻 $t=0$ において、A の初濃度は C_0 、B の初濃度は 0 (ゼロ) であった。A および B の濃度の時間変化 (積分型速度式) を示せ。
- (3) 平衡に達した状態 (時刻 $t=\infty$) における A および B の濃度 C^A_∞ および C^B_∞ を C_0 、 k_1 、 k_2 を用いて示せ。
- (4) 平衡に達した状態において瞬時に温度を T に変化させたところ、新たな平衡状態に達し、A および B の濃度は $C^{A'}_\infty$ および $C^{B'}_\infty$ となった。このとき、A の濃度はどのように変化するか説明せよ。

II. 無機・分析化学系列

次の問題 **I** ~ **III** すべてに解答せよ。

I

問 1 副反応が生じない下記の一次反応に関する以下の問に答えよ。必要ならば、 $\ln 2 = 0.693$ 、 $\ln 3 = 1.099$ 、 $\ln 5 = 1.609$ 、 $\ln 7 = 1.946$ を用いよ。



(1) 化合物 A の初濃度を $[A]_0$ とし、ある時間 t における化合物 A の濃度を $[A]$ とする。この反応の反応速度定数を k とした時、以下の式が成り立つことを示せ。

$$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0$$

(2) この反応では 50% の化合物 A が生成物 P へ変換するのに 10.0 分を必要とした。99% の変換には何分かかかるか、有効数字 2 桁で求めよ。

問 2 以下の問に答えよ。必要ならば、原子量 H 1.0, N 14.0, O 16.0 を用いよ。

(1) 市販の硝酸の重量パーセント濃度は 60% で、密度は 1.36 g/mL である。この硝酸を 10.0 mL とり、水を加えて 150.0 mL にした。得られた硝酸水溶液のモル濃度 (mol/L) を有効数字 2 桁で求めよ。

(2) 5.40 g の銀を濃硝酸と完全に反応させたところ、無色の板状結晶が 8.50 g 得られた。この反応の化学反応式を示せ。また、銀の原子量を有効数字 3 桁で求めよ。ただし、本反応は主たる反応のみが進行するものとし、副反応は起こらないものとする。

問 3 ある弱酸 HA は以下のように解離する。 1.00×10^{-2} M の HA 水溶液の pH を小数点第 1 位の桁までそれぞれ計算せよ。なお、HA の解離定数 $K_a = 1.00 \times 10^{-8}$ M とする。



II

以下の問 (1) ~ (3) のすべてに答えなさい。

(1) イオウのオキシ酸、またはその塩の実例を挙げて、イオウの酸化状態により分類しそれらの性質を説明せよ。イオウの酸化数は、+2, +3, +4, +6, の場合に関して説明すること。

(2) X線による結晶構造解析に関して、運動学的回折理論における結晶によるX線の散乱強度を、結晶構造因子とラウエ関数を導くことで求めよ。

(3) 化学ポテンシャルの式を用いて、ネルンストの式を導出せよ。また、電池の起電力に関して、銅-亜鉛電池 (ダニエル電池) を例にあげてネルンストの式を用いて解説せよ。

III

次の問に答えなさい。

問1 (1) ルテニウムに3個のビピリジンが結合した錯体の構造式をかけ。

(2) この錯体は光誘起電子移動を起こす。この時、メチルビオロゲン(MV)を用い、ルテニウムの酸化消光を確認できる。この時の化学反応式を示せ。

問2 アルフレッドウェルナーによる錯体化学の基礎となった概念について次に答えよ。

(1) 副原子価の概念について証明するためにコバルト錯体と塩化銀を用いた実験を説明しなさい。

(2) 2種の配位子AとBを2:4用いた際の多型形成から幾何構造を予測した実験について説明しなさい。

問3 d^6 の電子配置を有する錯体の六配位八面体のスピנקロスオーバー現象について説明しなさい。

問4 d^8 の電子配置を有する錯体の平面および四面体構造がかかわるスピנקロスオーバー現象について説明しなさい。

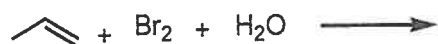
Ⅲ. 有機化学系列

次の問1, 問2すべてに解答せよ。

問1. 以下の設問(1)~(3)に答えなさい。

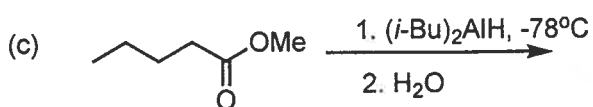
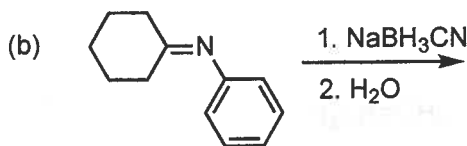
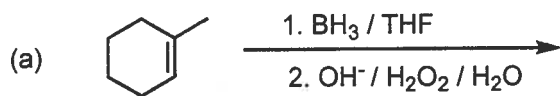
(1) 以下に示す反応の反応機構と主生成物を示しなさい。

反応の選択性についての説明も書きなさい。



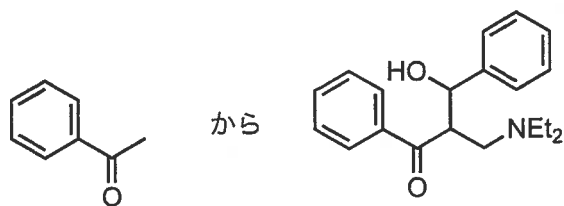
(2) 以下の反応の主生成物の構造式を示しなさい。

(a)については立体化学が明確になるように書きなさい。



(3) 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。

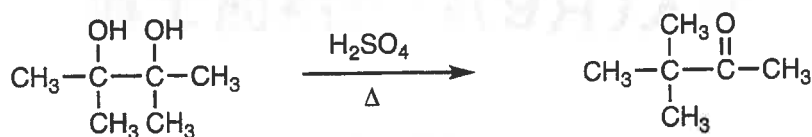
各段階で必要となる有機試薬、無機試薬も記載すること。



博士前期課程 化学コース「専門科目」問題用紙 (2024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) *trans*-1-クロロ-2-メチルシクロヘキサンとナトリウムメトキシドの置換および脱離生成物の構造を書き、生成物に至る過程を立体配座のわかる構造式を用いて説明しなさい。

(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。

