

2025年度 総合化学院修士課程

入学試験問題

総合基礎科目（総合基礎化学）

（専門基礎科目も解答しなさい）

2024年8月7日（水） 9：30～12：00

（専門基礎科目の試験時間も含む）

注意事項

- （1） 全設問に解答しなさい。
- （2） 配点は100点である。
- （3） 解答は設問毎に所定の答案用紙に記入しなさい。
- （4） 答案用紙の所定の欄に受験番号を必ず記入しなさい。
- （5） 答案用紙は全部で4枚ある。4枚ともすべて提出しなさい。
- （6） 草案用紙は全部で2枚ある。
- （7） 問題紙、草案用紙は提出する必要はない。

総合化学院 総合化学専攻

試験科目	総合基礎化学 (1 / 5)
------	----------------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙4枚)。

設問1 以下の問 (1) と (2) に答えなさい。必要な場合は、以下の定数を用いなさい。

電子の質量 $m_e = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$

プランク定数 $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$ $[1 \text{ J s} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1}]$

- (1) $0 \leq x \leq a$ で $U(x) = 0$, それ以外で $U(x) = \infty$ となる一次元箱型ポテンシャル内を運動している粒子がある。シュレディンガー方程式を解いて、波動関数 $\varphi(x)$ とエネルギー固有値 E を求める手順に関する以下の文について、空欄 (ア) ~ (キ) にあてはまる数値または式を答えなさい。ただし粒子の質量は、電子と同じ質量 m_e とする。

1次元シュレディンガー方程式 (i) の一般解である固有関数 $\varphi(x)$ は、 A および B を任意の定数として式 (ii) のように与えられる

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m_e}{h^2}\{E - U(x)\}\varphi = 0 \quad (\text{i})$$

$$\varphi(x) = A\sin(kx) + B\cos(kx) \quad (\text{ii})$$

ここで k は波動ベクトルである。 $x=0$ では $U(0)=0$ であるため、 $\varphi(0) = \boxed{\text{ア}}$ が成り立つ。この条件が式 (ii) において満たされるためには $B=0$ となる。

同様に $\varphi(a) = \boxed{\text{ア}}$ の条件を満たすには、任意の正の整数 n を用いて、 $k = \boxed{\text{イ}}$ となる。従って波動関数 $\varphi(x)$ は a, n を用いて式 (iii) のように表せる。

$$\varphi(x) = \boxed{\text{ウ}} \quad (\text{iii})$$

また $\varphi(x)^2$ を $0 \leq x \leq a$ の範囲で積分した値は $\boxed{\text{エ}}$ とならなければならない。この条件を用いることにより $A = \boxed{\text{オ}}$ と決定される。 $\boxed{\text{オ}}$ を利用すると、波動関数 $\varphi(x)$ は式 (iv) で与えられ、そのエネルギー固有値 E は式 (i) と (iv) から式 (v) のように求められる。

$$\varphi(x) = \boxed{\text{カ}} \quad (\text{iv})$$

$$E = \boxed{\text{キ}} \quad (\text{v}) \quad (\text{つづく})$$

総合化学院 総合化学専攻

試験科目	総合基礎化学 (2 / 5)
------	----------------

(2) 高分子化合物である鎖状ポリエン $\text{H}-(\text{CH}=\text{CH})_j-\text{H}$ は共役系を形成し、一つの二重結合ごとに2個の π 電子をもつため、全部で $2j$ 個の π 電子を有する。このポリエン高分子中の π 電子は、長さ a の一次元の箱の中の粒子としてモデル化することができる。ここでポリエンの繰り返し単位長を b とし、 $a=jb$ と近似できるものとする。以下の問1), 2) に答えなさい。

- 1) 一つの準位に2つの電子が占有できるため、基底状態のポリエンは j 個の π 電子軌道が電子によって占有される。このとき最低非占有準位のエネルギーを表す式を答えなさい。また最低励起エネルギーを表す式を答えなさい。ただし、 h , m , b , j を用いた式とすること。
- 2) $j=1000$ および $b=0.32 \text{ nm}$ のポリエンについて、最低励起エネルギーを有効数字2桁で計算し、単位をつけて答えなさい。

総合化学院 総合化学専攻

試験科目	総合基礎化学 (3 / 5)
------	----------------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙4枚)。

設問2 以下の問 (1) ~ (3) に答えなさい。

- (1) 次の (a) ~ (d) の原子またはイオンについて、電子配置を解答例にならって答えなさい。
ただし元素記号の左下の数値は原子番号を示している。

解答例: ${}_6\text{C} \quad 1s^2 2s^2 2p^2$

- (a) ${}_9\text{F}^-$ (b) ${}_{20}\text{Ca}$ (c) ${}_{29}\text{Cu}$ (d) ${}_{26}\text{Fe}^{2+}$

- (2) 二原子分子の分子軌道について、以下の問1) ~ 3) に答えなさい。

- 1) N_2 分子の分子軌道エネルギー準位図と基底状態の電子配置を図1にならって描きなさい。ただし、すべての原子軌道と分子軌道を描くこと。
- 2) N_2 分子, NO 分子, NF 分子の結合次数をそれぞれ答えなさい。
- 3) N_2 分子, NO 分子, NF 分子のうち、常磁性を示すと予想される分子を全て答えなさい。

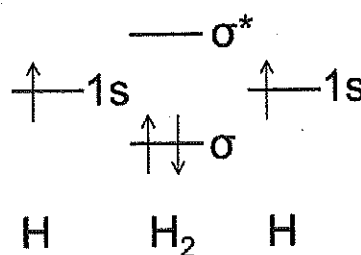


図1 水素分子の基底状態における電子配置図

- (3) 7つの結晶系について、以下の表1の空欄 (ア) ~ (カ) にあてはまる語句または式を答えなさい。

表1

結晶系	辺 (稜) の長さ	角
立方晶	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
(ア)	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
直方晶	(イ)	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
(ウ)	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\gamma=90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
三斜晶	$a \neq b \neq c$	(エ)
三方晶 (菱面体)	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$
六方晶	(オ)	(カ)

総合化学院 総合化学専攻

試験科目	総合基礎化学 (4 / 5)
------	----------------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙4枚)。

設問3 以下の問(1)～(3)に答えなさい。ただし、すべて標準状態を考えることとし、溶液混合で体積変化は無いものとする。

(1) 濃度 $5.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の MgCl_2 溶液 25.0 mL と濃度 $7.50 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の KCl 溶液 25.0 mL を混合した。

1) この混合溶液の各イオンの濃度を求めなさい。

2) この溶液のイオン強度 μ を求めなさい。

(2) 濃度 0.10 mol dm^{-3} の H_2S 水溶液中の $[\text{H}^+]$, $[\text{HS}^-]$, $[\text{S}^{2-}]$ を求めなさい。ただし H_2S の酸解離定数は、 $K_1 = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$, $K_2 = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol dm}^{-3}$ とする。

(3) 濃度 $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ の Ba^{2+} と Ca^{2+} が共存する水溶液がある。 BaF_2 および CaF_2 の溶解度積 K_{sp} をそれぞれ 2.4×10^{-5} および $1.7 \times 10^{-10} (\text{mol dm}^{-3})^3$ とする。

1) この水溶液に F^- イオンを添加したとき、 BaF_2 と CaF_2 のどちらが先に沈殿するか答えなさい。

2) 一方のイオンをフッ化物として定量的に沈殿分離するためには、水溶液中の F^- 濃度の範囲はどのように調節すれば良いか答えなさい。

総合化学院 総合化学専攻

試験科目

総合基礎化学 (5 / 5)

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること(答案用紙4枚)。

設問4 以下の問(1)～(3)に答えなさい。

学部生のAさんは C_8H_{14} の分子式を持つシクロヘキセン誘導体に、接触水素化または臭素付加によって C_8H_{16} または $C_8H_{14}Br_2$ の分子式を持つ物質が生成する反応を行い、その結果を以下のようなレポートにまとめた。

反応1: 1,2-ジメチルシクロヘキセンに接触水素化して光学不活性な生成物を得た。この生成物が光学活性を示さないのは(あ)ためである。生成物は(i) trans-1,2-ジメチルシクロヘキサンと思われる。

反応2: 1,2-ジメチルシクロヘキセンに臭素付加して光学不活性な生成物を得た。この生成物が光学活性を示さないのは(い)ためである。生成物は(ii) trans-1,2-ジメチル-1,2-ジブロモシクロヘキサンと思われる。

反応3: 3,3-ジメチルシクロヘキセンに接触水素化して光学不活性な生成物を得た。この生成物が光学活性を示さないのは(う)ためである。生成物は(iii) 3,3-ジメチルシクロヘキサンと思われる。

反応4: 3,3-ジメチルシクロヘキセンに臭素付加して光学不活性な生成物を得た。この生成物が光学活性を示さないのは(え)ためである。

- (1) アルケンの接触水素化に用いられる代表的な触媒を2つ化学式で答えなさい。
- (2) 下線部(i)～(iii)について、体系的名称として正しければ○、誤っていれば正しい名称を答えなさい。
- (3) 空欄(あ)～(え)にそれぞれ最も適切な語句を、以下の選択肢(a)～(e)のうちから一つ選び、記号で答えなさい。ただし、同じ選択肢を何度選んでもよい。

- | | |
|--------------------|---------------|
| (a) 容易に環反転する | (b) 不斉点を持たない |
| (c) ラセミ体が生じている | (d) メソ体が生じている |
| (e) ジアステレオマーが生じている | |