

平成31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）

平成30年8月8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）草案紙は2枚ある。
- （6）問題紙、草案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)～(5)に答えなさい。

水素型原子のシュレーディンガー方程式は、解析解を求めることができる。水素型原子の波動関数は、動径成分の波動関数 $R_{n,l}(r)$ と角度成分の波動関数 $Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$ の積で表すことができる。 r, θ, ϕ は極座標を用いた際の変数である。整数 n, l, m_l はそれぞれ主量子数、ア、イ であり、^(a)取り得る値に制約がある。軌道の縮重度にも制約がある。例えば、2p, 5d, 4f 軌道はそれぞれ ウ 重、エ 重、オ 重に縮退する。この波動関数を用いて、水素型原子におけるエネルギー E を計算すると、

$$E = -\frac{mZ^2e^4}{8\varepsilon_0^2h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad \text{①}$$

と表される。ここで、 $m, Z, e, \varepsilon_0, h$ はそれぞれ電子の質量、原子番号、電気素量、真空の誘電率、プランク定数である。式①から、水素原子のエネルギーは、主量子数にのみ依存することがわかる。また、水素型原子の $(n, l, m_l) = (1, 0, 0)$ に対応する波動関数は

$$\Psi_{1,0,0} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\left(\frac{Z}{a_0}\right)r} \quad \text{②}$$

として求めることができる。ここで、 a_0 はボーア半径である。

基底状態における多電子原子の軌道エネルギー準位は、水素型原子と異なり、主量子数のみならず カ に依存する。電子は構成原理に従い、軌道エネルギーが低い順に軌道を占有していく。基底状態のヘリウム原子では、キ に従い一つの軌道を二電子が占有する。基底状態の窒素原子における 2p 軌道では、ク に従った電子占有がみられる。

(1) 文中の空欄 ア ～ ク に当てはまる適当な語句や数字を答えなさい。ただし、空欄 キ と ク には原理や規則の名称を答えなさい。

(2) 文中の下線 (a) について、 m_l がとり得る値の範囲について l を用いて答えなさい。

総合化学院 総合化学専攻

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

(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)。

(3) 文中の下線 (b) について、水素原子の発光スペクトルにおけるバルマー系列は、実験結果をもとにして、

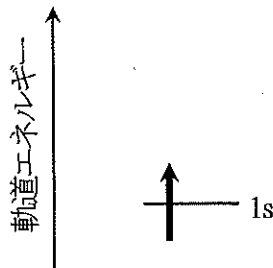
$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{I^2} \right) \quad I = 3, 4, 5, \dots \quad \textcircled{3}$$

と整理できることが知られている。ただし、 λ, R_H はそれぞれ発光波長、リュードベリ定数である。式①からリュードベリ定数を表す式を求めなさい。ただし、光の速度を c とする。

(4) 式②の波動関数について、動径分布関数が最大となる r を求めなさい。

(5) 例にならってリチウム原子と酸素原子の電子配置をそれぞれ答えなさい。

例) 水素原子



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), (2) に答えなさい。

(1) 次の (a)~(d) の分子について、以下の(ア), (イ)に答えなさい。

(a) NH_3 (b) BCl_3 (c) SF_4 (d) XeF_4

(ア) 原子価殻電子対反発 (VSEPR) 法に基づいて、(a)~(d) の分子の立体構造を図示しなさい。非共有電子対がある場合は位置を明示すること。

(イ) (a)~(d) の分子の双極子モーメントの方向を上記 (ア) で描いた図中に、それぞれ1本の矢印 (→) で記入しなさい。双極子モーメントがない場合は、「なし」と記入すること。

(2) 8族元素である鉄について、以下の(ア) ~ (エ) に答えなさい。

(ア) 鉄原子および鉄(III)イオンの基底状態の電子配置を以下のアルゴンの例にならって答えなさい。ただし、内殻の電子配置も省略せずに記述すること。

例) $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6$

(イ) 鉄単体は室温で体心立方格子の結晶構造 ($\alpha\text{-Fe}$) をとる。配位数 (最近接原子数) および単位格子中の原子数を答えなさい。

(ウ) $\alpha\text{-Fe}$ の単位格子の一辺の長さを有効数字3桁で答えなさい。ただし、鉄原子を半径126 pmの剛体球と仮定できるとする。計算過程も記述すること。

(エ) FeCr の組成を持つ鉄-クロム合金は単純立方格子の結晶構造をとる。鉄とクロムの原子位置がわかるように単位格子を図示しなさい。

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)～(5)に答えなさい。

気体 A と B の間の平衡反応(解離反応) $A \rightleftharpoons 2B$ について考える。ただし, 系の圧力を P , 物質 i の分圧を $P(i)$, 標準圧を $P^\circ (=1.00 \times 10^5 \text{ Pa})$, 温度を T , 標準温度を $T^\circ (=298 \text{ K})$, 気体定数を $R (=8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$, 標準反応エンタルピー変化を $\Delta_r H^\circ$, 標準反応ギブズエネルギー変化を $\Delta_r G^\circ$ と表記し, A の解離度を α とする。また, A と B の標準生成エンタルピーおよび標準生成ギブズエネルギーは, それぞれ $\Delta_f H^\circ(A) = 33.3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f H^\circ(B) = 11.1 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f G^\circ(A) = 77.7 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f G^\circ(B) = 44.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。また, 気体は理想気体として扱えるものとする。

- (1) 無次元の平衡定数 K を与えられた記号で表しなさい。
- (2) $\Delta_r G^\circ$ を計算しなさい。
- (3) K と $\Delta_r G^\circ$ の間に成り立つ式を書きなさい。
- (4) $T = T^\circ$ において A のみを容器内に封じ込めた。圧力 P で平衡に達した際の K を, α を用いて書きなさい。
- (5) (4) において, $\alpha = 0.100$ となるときの P を計算しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

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

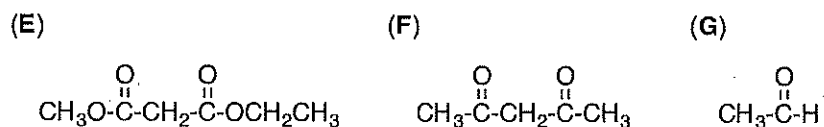
(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること(答案用紙4枚)。

設問4 以下の問(1), (2)に答えなさい。

(1) 次の化合物(A)~(D)の構造式を書きなさい。

- (A) (E)-3-メチル-2-ペンテン
- (B) N-メチルホルムアミド
- (C) (S)-3,3-ジメチル-1-シクロヘキサノール
- (D) 4-ブロモ-3-クロロ安息香酸メチル

(2) 次の化合物(E)~(G)に関して以下の問(ア)~(エ)に答えなさい。



(ア) 化合物(E)~(G)を pK_a の小さいものから順に並べ、記号で答えなさい。

(イ) 化合物(E)がプロトンを失って生じるアニオンの3つの共鳴構造を書きなさい。

(ウ) 化合物(G)を塩基とともに加熱すると、分子式 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ の化合物が得られた。その構造式を書きなさい。

(エ) 化合物(G)を出発物質とし、任意の反応剤を用いて2-プロパノールを合成する方法を化学反応式で示しなさい。