

物質科学専攻 専門科目

問題冊子

注意事項

1. 解答開始の合図があるまで、問題冊子・解答冊子の中を見てはいけない。
それまで、この注意事項をよく読んでおくこと。
2. 監督者の指示があれば、解答冊子の表紙の受験番号欄・氏名欄にそれぞれ自分の受験番号・氏名を書くこと。
3. この問題冊子は、数学 3 問、物理 3 問、化学 3 問の合計 9 問で構成されている。解答開始の合図の後、まず中を開いてこのことを確認すること。
4. これら 9 問のうちから任意の 3 問を選択して解答すること。
5. 解答冊子は 25 枚（表紙 1 枚、解答用紙 24 枚）からなる。表紙の受験番号欄に自分の受験番号を、氏名欄に自分の氏名を、選択マーク欄には選択した問題に○印を記入すること。
2 枚目以降の解答用紙については以下の指示に従うこと。
どの科目についてもあらかじめ問題番号が指定された解答用紙に解答すること。
解答した用紙には、受験番号と氏名を記入すること。
解答用紙の受験番号欄、氏名欄の下にある横線以下に解答すること。余白が足りない場合は裏面を使用しても良い。裏面を使う場合、表の横線以下の部分を使うこと。横線より上の部分に書いた解答は採点されないので注意せよ。
6. 選択マーク欄に○印を付ける問題は 3 問を越えてはいけない。○印を付けた問題の解答用紙だけが採点の対象となる。なお、○印は試験終了までに記入すること。
7. 問題冊子の余白は適宜計算などに使用してよい。
8. 解答冊子は、どのページも切り離してはいけない。
9. 試験中に、問題冊子や解答冊子の印刷の不明瞭、汚れ、ページの落丁、乱丁などに気がついた場合や、体調が悪くなった場合には、手を挙げて監督者に知らせること。
10. 試験終了後、問題冊子は持ち帰ること。

物質科学専攻 専門科目

数学第1問

$$I = \iiint_{x^2+y^2+z^2 \leq 2z} z \, dx \, dy \, dz$$

とする。

- (1) I を極座標を用いて表せ。
- (2) I の値を求めよ。

数学第2問

次の問いに答えよ。

- (1) 関数 $\cos^4 x$ をフーリエ級数

$$\frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos nx + b_n \sin nx)$$

で表すときの係数 a_0, a_n, b_n を求めよ。

- (2) 初期境界値問題

$$\begin{cases} u_t = u_{xx}, & (t > 0, 0 < x < \pi) \\ u(x, 0) = \cos^4 x & (0 < x < \pi) \\ \frac{\partial}{\partial x} u(0, t) = 0, \quad \frac{\partial}{\partial x} u(\pi, t) = 0 & (t > 0) \end{cases}$$

の解 $u(x, t)$ を求めよ。

数学第3問

次の問いに答えよ。

- (1) G を有限群とする。 G の空でない部分集合 H が G の積について閉じている、すなわち「 a, b が H の元なら積 ab も H の元となる」が成立するとき、 H は G の部分群である。これを示せ。
- (2) G を有限群とし H をその部分群とするとき、 H の位数は G の位数の約数となる。これを示せ。
- (3) G を有限群とし、 n をその位数とする。このとき任意の G の元 a に対し、 $a^n = e$ が成り立つ。これを示せ。ここで e は G の単位元である。

物質科学専攻 専門科目

物理第1問

静電場（以下電場）と静電位（以下電位）に関する以下の問いに答えよ。空間は真空とする。単位系は M.K.S.A. 有理単位系とする。 ϵ_0 は真空の誘電率とする。電位は無限遠方で 0 とする。

問1 距離 r を隔てた 2 つの点電荷 $q(>0)$ および $q'(>0)$ の間に働く静電気力の

大きさ F は、 $F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\boxed{\text{ア}}}{\boxed{\text{イ}}}$ と書ける。2 つの点電荷による静電エネルギー

U は、 $U = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\boxed{\text{ア}}}{\boxed{\text{ウ}}}$ と書ける。 $\boxed{\text{ア}}$ 、 $\boxed{\text{イ}}$ 、 $\boxed{\text{ウ}}$ を記せ。

問2 座標原点 O に点電荷 $q_1(>0)$ がある。位置 $\mathbf{r}(x, y, z)$ における電場 $\mathbf{E}_1(\mathbf{r})$ を $\mathbf{r}$ を用いて表せ。 $|\mathbf{r}| = r$ と書くとする。また電場 $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ の向きを答えよ。

問3 一般に $\text{rot } \mathbf{E}(\mathbf{r}) = 0$ を満たす電場 $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ は、 $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \boxed{\text{エ}}$ と書ける。 $\boxed{\text{エ}}$ を電位 $V(\mathbf{r})$ と ∇ を用いて表せ。

問4 O を中心とする半径 a の球内に一様な電荷密度 $\rho(>0)$ で電荷が分布している（球状電荷）。

- (1) 全電荷 q_2 を a と ρ を用いて表せ。
- (2) O から位置 $\mathbf{r}$ における電場の大きさ $E_2(r)$ と電位 $V_2(r)$ を求めよ。
- (3) 横軸に r をとり、 $E_2(r)$ と $V_2(r)$ のグラフを描け。
- (4) 静電エネルギー U_2 を求めよ。

問5 O を中心とする一様な電荷面密度 $\sigma(>0)$ をもった半径 a の導体球がある。

- (1) O から位置 $\mathbf{r}$ における電場の大きさ $E_3(r)$ と電位 $V_3(r)$ を求めよ。
- (2) 横軸に r をとり、 $E_3(r)$ と $V_3(r)$ のグラフを描け。
- (3) 静電容量 C_3 と静電エネルギー U_3 を求めよ。

問6 図1のような O を中心とする 2 個の同心導体球がある（同心球コンデンサー）。内部導体球①（内球）の半径を a 、外部中空導体球②（外球）の内側半径を b 、外側半径を c とする。内球と外球にそれぞれ $Q_1(>0)$ 、 $Q_2(>0)$ の電荷を与える。

- (1) 外球の内面と外面それぞれに生ずる電荷 Q_{in} と Q_{out} を求めよ。
- (2) 内球と外球の電位 V_1 と V_2 を求めよ。
- (3) Q_1 と Q_2 を V_1 と V_2 を用いて表せ。
- (4) 外球のみを接地した場合の静電容量 C_1 を求めよ。

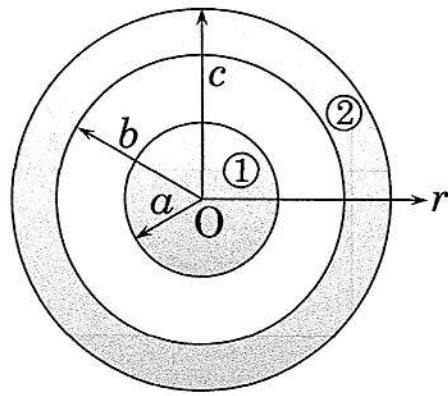


図 1: 同心球コンデンサー

物質科学専攻 専門科目

物理第2問

定常状態のシュレーディンガー方程式を解き、一次元ポテンシャル $\hat{V}$ における質量 m の粒子の運動を考える。ハミルトニアンは $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}$, 運動量は $\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ と表わされる。

問1 図2-1に示す井戸型ポテンシャルにおいて、 $\hat{H}$ の規格化された固有関数 $\Psi_n(x)$ とエネルギー固有値 E_n を求めよ。

問2 前問を解く際に使った境界条件 $\Psi(\pm\alpha) = 0$ の必要性を物理的に説明せよ。

問3 基底状態について、確率密度の流れ $j(x) = \frac{(\Psi^* \hat{p} \Psi) + (\Psi \hat{p} \Psi)^*}{2m}$ を計算せよ。

問4 定在波を進行波の重ね合わせと考え、 $\cos \theta = (e^{i\theta} + e^{-i\theta})/2$ を用い、基底状態の固有関数を指数関数の和で表わす。この表示で期待値 $\langle \hat{p} \rangle$ を計算せよ。

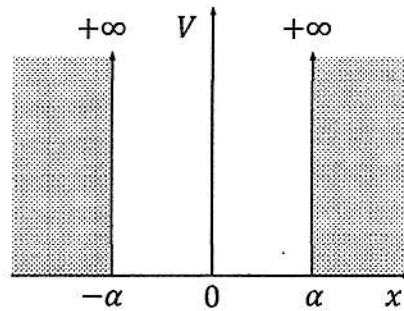


図2-1

次に、一次元調和振動子ポテンシャル $\hat{V} = \frac{1}{2}m\omega^2 \hat{x}^2$ を考える。 $\hat{P} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} \hat{p}$, $\hat{X} = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{x}$ とおくと、ハミルトニアンは $\hat{H} = \hbar\omega(\hat{P}^2 + \hat{X}^2)$ と表わされる。

問6 交換関係 $[\hat{X}, \hat{P}] = \hat{X}\hat{P} - \hat{P}\hat{X}$ を計算せよ。

問7 $\hat{a} = \hat{X} + i\hat{P}$, $\hat{a}^\dagger = \hat{X} - i\hat{P}$ とおき、 $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger]$ を計算せよ。

問8 $\hat{H}$ を $\hat{a}$, $\hat{a}^\dagger$ で表わし、 $[\hat{a}, \hat{H}]$, $[\hat{a}^\dagger, \hat{H}]$ を計算せよ。

問9 $\hat{H}\Phi_n(x) = E_n\Phi_n(x)$ をみたす固有関数が存在するとき、 $\hat{a}^\dagger\Phi_n(x)$, $\hat{a}\Phi_n(x)$ も $\hat{H}$ の固有関数であることを示し、それぞれの固有値を、 E_n を使って表わせ。

問10 $\langle \Phi_n | \hat{a}^\dagger \hat{a} \Phi_n \rangle = \langle \hat{a} \Phi_n | \hat{a} \Phi_n \rangle \geq 0$ なので、 $\hat{H}$ の固有値は正であり、下限がある。等号は、固有関数が基底状態 $\Phi_0(x)$ のとき成り立つ。以上より、基底状態の固有値 E_0 を求めよ。

問11 $\hat{a}\Phi_0(x) = 0$ より、固有関数 $\Phi_0(x)$ の規格化された関数形を求めよ。必要であれば、定積分 $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\pi/a}$ を用いてもよい。

物質科学専攻 専門科目

物理第3問

問1 次の熱力学的な用語について説明せよ。

- (1) ヘルムホルツの自由エネルギーとギブズの自由エネルギー
- (2) エントロピー
- (3) 相転移

問2 2つの異なる相の境界面で温度 (T)、圧力 (p) が等しいとき、2つの相のギブズの自由エネルギー (G) が等しくなることが2相の平衡条件である。また、普段目にする気相から液相や液相から固相への相転移は、多くの場合1次の相転移である。

- (1) G とエントロピー (S)、 G と体積 (V) との関係を表す式を示せ。
- (2) 相転移が1次であるための条件を G を用いて示せ。
- (3) 1次の相転移では、クラウジウス-クラペイロンの式

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{L}{T\Delta V}$$

が成り立つ。ここで、 ΔS 、 ΔV はそれぞれ相転移の際の変化量を、 L は潜熱を表す。2相の平衡状態を保って、 T と p をわずかに変化させた場合を考えることで、クラウジウス-クラペイロンの式を導け。

問3 水 (H_2O) の三重点について次のデータが得られている。

温度：0.01 °C 融解熱：6.01 kJ/mol 液体の比容積：1.0002 cm³/g
圧力：611 Pa 蒸発熱：44.8 kJ/mol 固体の比容積：1.0907 cm³/g

- (1) 水の温度 (T)-圧力 (p) 相図 (状態図) を描け。対応する領域に相の名称も記せ。
温度、圧力の軸には目盛は必要ないが、定性的に正しい相図を描け。
- (2) セル内に純水を -1 °C に保ち、十分高い圧力から徐々に減圧した。このとき2回の相転移が起こった。2回の相転移でそれぞれどのような変化が起こるか記述せよ。
- (3) この2回の相転移が起こる圧力を求めよ。水蒸気 (気相 H_2O) は、理想気体の状態方程式に従うと仮定する (気体定数：8.31 J/K · mol)。

物質科学専攻 専門科目

化学第 1 問

以下の設問に答えよ。

問 1.

(1) 下の の I ~ X に入る語句、数式を書け。また、VII と IX については途中の計算式も示せ。

今、理想気体 A が他の気体と混合された場合を考える。 μ を理想気体 A の化学ポテンシャル、 μ^0 を標準状態の時の化学ポテンシャルとする。この時、理想気体 A の化学ポテンシャル μ は、温度 T 、理想気体 A の圧力 p_A 、標準圧力 p_0 、標準状態の化学ポテンシャル μ^0 、気体定数 R を用いて

$$\mu = \text{I} \quad (1)$$

という式で与えられる。

溶液では、(1) 式から、蒸気圧により化学ポテンシャルを決定する。例えば、溶液中にモル分率 x_A で存在する溶媒 A の場合、蒸気圧に II の法則が成立するとすると、その化学ポテンシャル μ は純状態の化学ポテンシャル μ^* により

$$\mu = \text{III} \quad (2)$$

で与えられる。

(2) 式を使うと IV 、凝固点降下、浸透圧などの V 性質を議論することができる。例えば、浸透圧では、圧力の効果による化学ポテンシャルの増加は、溶媒 A の部分モル体積 V_A と圧力変化 Δp の積で与えられる。したがって、(2) 式から、溶質 B の存在する溶媒 A の化学ポテンシャル $\mu(x_A, p + \Delta p)$ は

$$\mu(x_A, p + \Delta p) = \text{VI} \quad (3)$$

となる。これが浸透圧のない純粋溶媒部分の化学ポテンシャル μ^* と浸透膜を通じて等しい。希薄溶液の場合は、 $\ln x_A = \ln(1 - x_B) \approx -x_B$ として、 x_A を溶質 B のモル分率 x_B で置き換えることができる。ここで、 n_A 、 n_B を溶媒 A と溶質 B の物質量（モル数）とすると $x_B \approx n_B / n_A$ 、また全体積を V とすると $V = n_A V_A$ である。したがって、浸透圧 Π は $\Pi = \Delta p$ として、

$$\Pi = \text{VII} \quad (4)$$

という式で与えられる。

同様に、平衡定数 K も (1) 式から求められる。例えば、



のような 1 分子 (A) と 1 分子 (B) により、1 分子 (C) が生成する気相反応を考える。 v_i を反応係数（反応式に現れる係数、化学式の左は負、右は正）とすると、平衡時

においては、VIIIの式から

$$\sum \mu_i \nu_i = 0 \quad (6)$$

となる。よって、気相では、(1)式と(6)式により、(5)式の反応の自由エネルギー変化 ΔG^0 は平衡定数 K を使って、

$$\Delta G^0 = \sum \mu_i^0 \nu_i = \quad \text{IX} \quad (7)$$

と表すことができる。(ただし、 $K = \left(\frac{p_A}{p_0}\right)^{-1} \cdot \left(\frac{p_B}{p_0}\right)^{-1} \cdot \frac{p_C}{p_0}$)

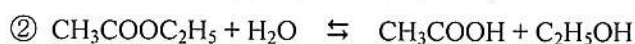
また、(7)式において、遷移状態と平衡状態にあると考えることで、アレニウスの式を導くことができる。速度定数を k 、頻度因子を A 、活性化エネルギーを E_a として

$$\ln k = \ln A - \quad \text{X} \quad (8)$$

となる。

- (2) 設問(1)を参考に、以下について求めよ。途中の計算式も示せ。答えは有効数字2桁とする。なお、気体定数 $R = 8.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、 $0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$ とする。

① 温度 27°C において、あるタンパク質の 10 g/L 水溶液の浸透圧は $8.3 \times 10^2 \text{ Pa}$ であった。このタンパク質の分子量を求めよ。



の気相反応を考える。この反応は温度 120°C で平衡定数 $K = 4.0$ である。今、温度 120°C で、酢酸エチル(分圧 1.0 bar)と水(分圧 1.0 bar)を 1.0 L の容器中に入れ、上記の反応を行ったとする。この時、生成するエタノールの圧力(bar)を求めよ。

③ (5)式の反応において、温度 27°C で $\Delta G^0 = 0$ であった。温度 27°C での、この反応の平衡定数を求めよ。

$$\text{④ (7)式において、アイリングの式 } k = \kappa \frac{k_B T}{h} \left(\frac{RT}{p_0}\right) K^\ddagger \quad (\kappa: \text{透過係数}, h: \text{プランク定数}, k_B: \text{ボルツマン定数}, K^\ddagger: \text{反応原系と活性化状態との平衡定数}) \text{ を用い、}$$

$$A = e^2 \cdot \kappa \frac{k_B T}{h} \left(\frac{RT}{p_0}\right) \exp(\Delta^\ddagger S / R) \quad (\Delta^\ddagger S: \text{活性化エントロピー}), E_a = 2RT + \Delta^\ddagger H$$

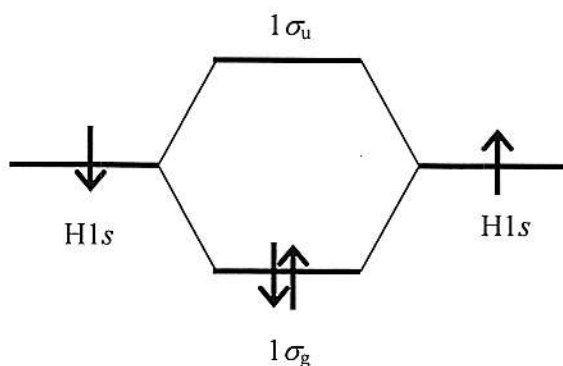
($\Delta^\ddagger H$: 活性化エンタルピー) とすれば、実際に(8)式が導かれることを示せ。

⑤ 今、温度 27°C で、触媒により、ある反応の活性化エネルギーが 24.9 kJ/mol 低下したとする。この時、温度 27°C で反応速度がどれだけ増加したかを示せ。なお、 $\exp(10) = 22000$ とする。

問2. 二原子分子の分子軌道のエネルギー準位図では、①－⑤にしたがって、原子軌道・分子軌道を表す。

- ①相互作用前の原子の電子配置を左右に離して書き、新しく生じる分子軌道のエネルギー準位をこれらの準位の間に書く。
- ②イオン化エネルギー、電子親和力の大小を考慮して、原子軌道の準位間の相対的高低を正しく示す。
- ③価電子より高い準位は無視する。
- ④両端と中央の準位を細い線で結んで軌道間の相互作用を示す。相互作用しないもの、ほとんどしないものは、線で結ばない。
- ⑤左右から提供された電子をパウリの原理を考慮して分子軌道の準位に配置する。

例として、水素分子の分子軌道のエネルギー準位図を下に示す。水素原子の原子軌道から、どのように分子軌道ができるかを表している。



さて、窒素分子と一酸化炭素分子は、どちらも電子を14個持つ二原子分子である。これら二つの分子の分子軌道に関する、以下の(1)－(5)の問いに答えよ。なお、分子軸上の座標を z 、それに垂直な座標をそれぞれ x 、 y として、 $2p$ 状態の3つの原子軌道は $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ で表すこととする。

- (1) 分子軌道のエネルギー準位図において、等核二原子分子の $1s$ 原子軌道と $2s$ 原子軌道は、ほとんど相互作用をしない。この理由を示せ。
- (2) 同様に、 $2p_x$ 原子軌道と $2p_z$ 原子軌道も相互作用をほとんどしない。この理由を示せ。
- (3) 水素のエネルギー準位図を参考に、窒素分子について分子軌道のエネルギー準位図を示せ。
- (4) 同様に、一酸化炭素分子について分子軌道のエネルギー準位図を示せ。
- (5) 窒素分子と一酸化炭素分子は同じ電子数でありながら、一酸化炭素分子のほうが、強い配位結合でカルボニル錯体をつくることができる。(4)を参考にして、この理由を示せ。

物質科学専攻 専門科目

化学第 2 問

以下の問いでは、物質 A のモル濃度を $[A]$ と表すこととする。また、 $\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$, $\sqrt{5} = 2.24$ とする。必要に応じて導出過程および計算過程を示せ。答えは有効数字を 2 桁とする。

問 1. アンモニアに関する次の設問に答えよ。

- (1) 市販されているアンモニア水のアンモニアの質量（重量）百分率濃度は 28% である。この溶液のアンモニアと水のモル濃度を求めよ。比重を 0.90 g mL^{-1} 、アンモニアの分子量および水の分子量をそれぞれ 17 および 18 とする。
- (2) 弱塩基であるアンモニアは水溶液中で水と反応する。この反応式を記せ。
- (3) アンモニア、アンモニウムイオン、水の分子において、それらの結合角が大きい順に並べ、その理由を説明せよ。
- (4) 液体アンモニアは、水と同様に自己解離する。このアンモニアの自己解離反応式を記せ。
- (5) 銅(II)イオンを含む水溶液にアンモニアを加えると、4 分子のアンモニアが逐次的に結合して銅(II)アンミン錯体を形成する。金属イオンを M 、配位子を L とした場合、一般化した錯体生成の平衡反応は、 $ML_{n-1} + L \rightleftharpoons ML_n$ と表される。このときの平衡反応の生成定数を K_n とする。下表に銅(II)アンミン錯体の生成定数を示す。全生成定数 β_4 を各化学種濃度で示し、 $\log \beta_4$ を求めよ。

表. 銅(II)アンミン錯体の生成定数

$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_4$	$\log K_5$
4.1	3.7	3.0	2.3	-0.5

- (6) 設問(5)の表を用いて、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ の濃度と $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ の濃度が等しくなるために必要なアンモニアの濃度を求めよ。
- (7) 銅(II)イオンは、水溶液中で水分子が配位したアクア錯体として存在している。よって、銅(II)アンミン錯体の生成反応は水分子とアンモニア分子の置換反応である。同数のアクア配位子を窒素配位子で置換した $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ と $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ の全生成定数を比較すると $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ のほうが大きい。これは、キレート効果またはエントロピー効果と呼ばれている。この理由を説明せよ。なお、en はエチレンジアミン ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) の略である。
- (8) エチレンジアミンが銅(II)イオンに配位すると安定な五員キレート環を形成する。キレート滴定における滴定剤として一般的に使用されるエチレンジアミン四酢酸 (EDTA, $(\text{HOOCCH}_2\text{C})_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$) も 2 種類の安定な五員キレート環を形成する。EDTA の五員キレート環の構造を示せ。共有結合は直線で、配位結合はルイス塩基からルイス酸への矢印で示せ。

問 2. ある酸の吸光度測定に関する以下の問いに答えよ。吸光度 A は Lambert-Beer の式によつて、 $A = \log(I_0/I) = \epsilon bC$ で表される。ここで、 I_0 を入射光強度、 I を透過光強度、 ϵ をモル吸光係数 ($(\text{mol L}^{-1})^{-1} \text{cm}^{-1}$)、 b を光路長 (cm)、 C を濃度 (mol L^{-1}) とする。

- (1) ある弱酸 HA が酸解離平衡 ($\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$) にある。HA の初期濃度を C_a とする。この弱酸の酸解離定数 K_a 、物質収支式および電荷収支式を、各化学種濃度を用いて示せ。
- (2) ある pH におけるこの溶液の吸光度 A は、溶液中の各化学種の吸光度の和として表される。ある測定波長における HA および A^- のモル吸光係数が、それぞれ ϵ_a および ϵ_b であったとすると、吸光度 A を $[\text{HA}]$ および $[\text{A}^-]$ を用いて表せ。光路長を 1 cm とする。
- (3) この溶液の pH が $\text{p}K_a$ と等しい場合、吸光度 A を C_a を用いて表せ。
- (4) HA および A^- は、それぞれ、430 nm および 610 nm に極大吸収波長をもつ。また、それぞれのモル吸光係数を下表に示す。pH が増加した場合、430 nm および 610 nm における吸光度はどのように変化するか答え、その理由を説明せよ。

表. HA と A^- のモル吸光係数 ($(\text{mol L}^{-1})^{-1} \text{cm}^{-1}$)

	430 nm	610 nm
HA	7.0×10^3	1.0×10^3
A^-	1.0×10^3	2.0×10^4

- (5) この酸 HA は何に利用できるか答えよ。
- (6) 吸光度が 2 以上の場合、その値は信頼できないと言われている。この理由を透過率 ($(I/I_0) \times 100$) と迷光 (試料に照射される指定波長以外の光) から簡単に説明せよ。

問 3. 次の文章内の空欄をうめよ。酸化体および還元体を、それぞれ Ox および Red と表した場合、 $\text{Ox} + e^- \rightleftharpoons \text{Red}$ の半反応の電極電位 E は、標準電極電位 E° と酸化体および還元体の濃度を用いて $E = E^\circ - 0.060 \log([\text{Red}]/[\text{Ox}])$ と表せることとする。

濃度 C_{Ag} (mol L^{-1}) の硝酸銀を含む水溶液 (V_{Ag} mL) に銀電極と標準水素電極を挿入した。この銀電極での半反応は、(a) と書け、銀電極の電極電位 E は、(a) の半反応の標準電極電位 E°_{Ag} を用いて、 $E =$ (b) となる。これを C_{Cl} (mol L^{-1}) の塩化ナトリウム水溶液で滴定する。塩化ナトリウム水溶液を滴下すると (c) の反応が進行し、(d) の白色沈殿が生じる。

当量点前において、この塩化ナトリウム水溶液を V_{Cl} mL 滴下し平衡に達したとする。この時の銀イオン濃度は、 $[\text{Ag}^+] =$ (e) となる。よつて、電極電位を (f) の関数として表すことができる。

当量点では、初期硝酸銀水溶液中のほとんど全ての銀イオンは (d) として存在し、(d) の飽和溶液となっている。よつて、(d) の溶解度積を K_{sp} とすると、 $[\text{Ag}^+] =$ (g) となる。ここで、(a) の半反応の E°_{Ag} を 0.8 V、(d) の溶解度積 K_{sp} を $1.0 \times 10^{-10} (\text{mol L}^{-1})^2$ とすると、当量点における銀電極の電極電位は、(h) V となる。

物質科学専攻 専門科目

化学第3問

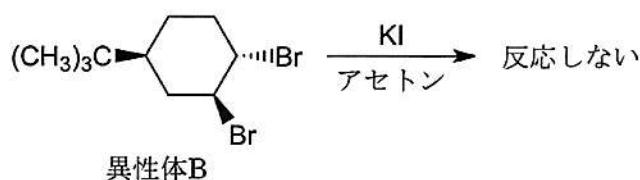
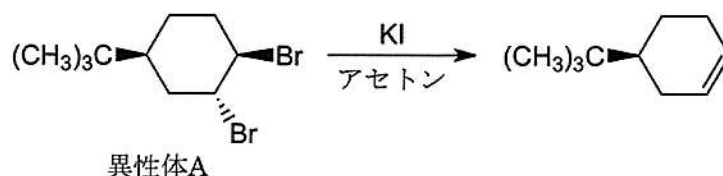
問 1. 有機化合物の酸性と塩基性について、次の問いに答えよ。

- (1) シクロヘキサノールとフェノールを比べると、どちらの酸性が強いのか答えよ。また、その理由を、フェノキシドイオンの共鳴寄与式を書いて説明せよ。
- (2) *m*-ニトロフェノールと *p*-ニトロフェノールを比べると、どちらの酸性が強いのか答えよ。また、その理由を、*p*-ニトロフェノキシドイオンの共鳴寄与式を書いて説明せよ。
- (3) シクロヘキサミンとアニリンを比べると、どちらの塩基性が強いのか答えよ。また、その理由を、アニリンの共鳴寄与式を書いて説明せよ。
- (4) *m*-メトキシアニリンと *p*-メトキシアニリンを比べると、どちらの塩基性が強いのか答えよ。また、その理由を、*p*-メトキシアニリンの共鳴寄与式を書いて説明せよ。
- (5) エタン、エテン(エチレン)、エチン(アセチレン)の酸性度はこの順に大きくなる。この理由を説明せよ。

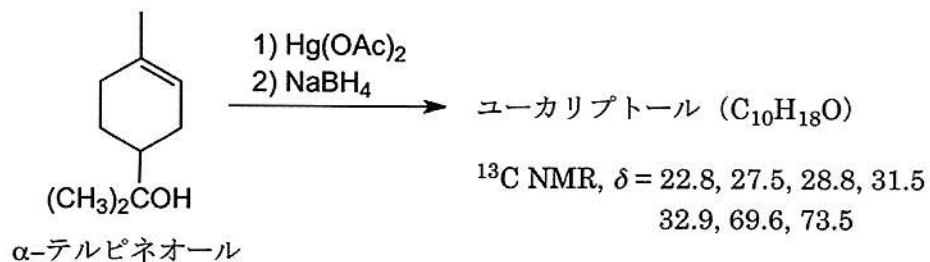
問 2. 1,2-ジブロモアルカンにヨウ素イオン(I⁻)を作用させると、E2 反応で脱臭素を起こしてアルケンを生成する。次の問いに答えよ。



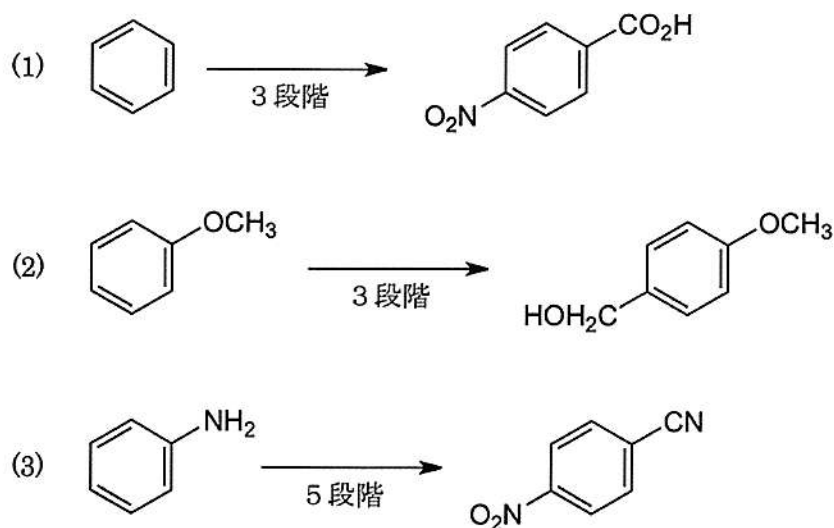
- (1) (2*S*,3*S*)-2,3-ジブロモブタンおよび *meso*-2,3-ジブロモブタンをそれぞれプロパノン中で NaI と反応させると、立体化学の異なったアルケンが生成する。それぞれの反応機構を巻矢印で書いて、アルケンの構造を示せ。
- (2) 次に示した異性体 A と B による反応性の違いを、両者の安定な立体配座を書いて説明せよ。



問 3. α -テルピネオールのオキシ水銀化-脱水銀化では、水和生成物ではなく、 α -テルピネオールの構造異性体であるユーカリプトール ($C_{10}H_{18}O$ 、ユーカリ油の主成分) が主生成物として得られる。この主生成物の IR スペクトルでは、 $C=C$ 伸縮振動に由来する吸収は見られない。広帯域プロトンデカップリング法により測定した ^{13}C NMR データをもとに、ユーカリプトールの構造を書け。



問 4. 次の合成経路を段階的な反応式で示せ。適切な試薬あるいは適切な試薬と反応条件は下欄から番号で選べ。必要ならば、同じ番号を何度選んでもよい。



- | | | | | |
|---|---|---|--------------------------------|---|
| ① CuBr | ② CuCN | ③ Mg | ④ NaOH/H ₂ O | ⑤ CO ₂ , ついで H ₃ O ⁺ |
| ⑥ H ₂ NNH ₂ , NaOH | ⑦ H ₂ , Ni | ⑧ Cl ₂ , 0°C | ⑨ NaNO ₂ , HCl, 0°C | |
| ⑩ HCHO, ついで H ₃ O ⁺ | ⑪ (CH ₃) ₂ CHCl, AlCl ₃ | ⑫ Ac ₂ O, AcONa | | |
| ⑬ KMnO ₄ , HO ⁻ , ついで H ₃ O ⁺ | ⑭ CH ₃ COCl, AlCl ₃ | ⑮ HNO ₃ , H ₂ SO ₄ | | |