

2025 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。ただし、系列 I は 3 題を選択すること。
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. 分子分光學と統計熱力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。 ^{39}K の質量 39.0 u 、 ^{35}Cl の質量 35.0 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、以下の一次元調和振動子のシュレーディンガー方程式と波動関数および数学公式を用いよ。

調和振動子のシュレーディンガー方程式、ただし、 μ は換算質量、 k は力の定数、 v は振動量子数、 $\psi_v(x)$ は振動量子数 v の波動関数、 E_v は振動量子数 v の振動エネルギー

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \right] \psi_v(x) = E_v \psi_v(x)$$

調和振動子の波動関数 ($v=1$)、ただし、 $\alpha = (k\mu)^{1/2}/\hbar$ で、 k は力の定数、 μ は換算質量

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

数学公式

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

(1) $^{39}\text{K}^{35}\text{Cl}$ の遠赤外吸収スペクトルには、 278 cm^{-1} に強い吸収線が観測される。

① $^{39}\text{K}^{35}\text{Cl}$ の力の定数 (単位 N m^{-1}) を有効数字 3 桁で求めよ。

② $^{39}\text{K}^{35}\text{Cl}$ の 278 cm^{-1} に観測される分子振動の振動周期 (単位 s) を有効数字 3 桁で求めよ。

(2) CO_2 分子のラマンスペクトルには、 1330 cm^{-1} に対称伸縮振動に由来するバンドが観測される。

① CO_2 分子の対称伸縮振動について、絶対温度 $T(\text{K})$ における、振動基底状態 (振動量子数 $v=0$) と第一振動励起状態 (振動量子数 $v=1$) に存在する分子数の比を計算する式を答えよ。ただし、この設問では、プランク定数 h 、光の速度 c 、ボルツマン定数 k_B 、絶対温度 T は、記号のまま使ってよい (数値計算しなくてもよい)。

② 絶対零度 ($T = 0 \text{ K}$) では、 CO_2 分子の対称伸縮振動に由来するストークスラマン散乱とアンチ (反) ストークスラマン散乱のどちらかの散乱が観測されなくなる。絶対零度で散乱強度がゼロになるのは、どちらの散乱と考えられるか、理由とともに答えよ。

(3) 一次元調和振動子の振動量子数 $v=1$ の状態では、平均運動エネルギー $\langle K \rangle$ が、対応する振動エネルギー E_1 の $\frac{1}{2}$ にな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 (2025 年度 9 月入学試験)

問2 熱力学的な系 (例えば物質質量 N の気体が封入されたピストンつきシリンダー) の内部エネルギー U は、エントロピー S と体積 V の関数であるとみなすとき、熱力学的に完全な関数となる。このとき U は微分形式で

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

と書ける。ここで p は圧力、 T は温度である。式①は熱力学におけるエネルギー保存則を示しており、エンタルピー H や Helmholtz の自由エネルギー A 、Gibbs の自由エネルギー G などの熱力学的関数はいずれも、式①から導出することができる。

設問(1)～(6)の手順に従って定圧熱容量 $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ と定容熱容量 $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$ との差が

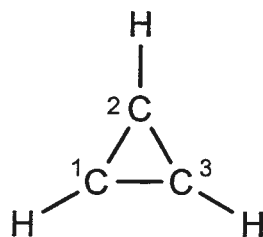
$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \text{②}$$

となることを導け。解答の際には、途中の式変形も省略せずに示すこと。

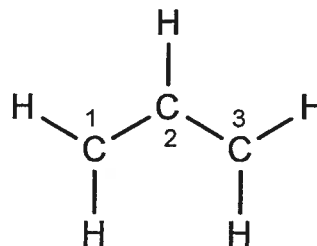
- (1) U を p と T の関数とみなして、その完全微分を示せ。
- (2) U を V と T の関数とみなして、その完全微分を示せ。
- (3) 熱力学的な系において p と T を定めると V は一意に定まる。そこで、 V の完全微分を設問(2)の結果に代入せよ。また、得られた式の係数を設問(1)の結果と比較することにより、得られる2つの関係式をそれぞれ示せ。
- (4) H と U の関係を示す式を C_p の定義に代入して、 C_p を U および p 、 T 、 V を用いて表せ。
- (5) 式①より $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ を求めよ。
- (6) 設問(3)(4)(5)の結果から式②を導け。

博士前期課程 化学コース「専門科目」問題用紙 (2025 年度 9 月入学試験)

問 3. 単純 Hückel 法を用いて、下図に示す 3 π 電子系のシクロプロペニルラジカルとアリルラジカルの π 分子軌道を考える。全ての原子は x - y 平面上にあり、各炭素原子の $2p_z$ 軌道を χ_i ($i = 1, 2, 3$) とする。以下の設問に答えよ。



シクロプロペニルラジカル



アリルラジカル

- (1) LCAO 法 (Linear Combination of Atomic Orbitals method) では k 番目の分子軌道を以下のように表す。

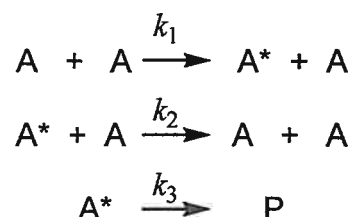
$$\psi_k = c_{1k}\chi_1 + c_{2k}\chi_2 + c_{3k}\chi_3$$

原子軌道の係数 c_{1k} 、 c_{2k} 、 c_{3k} ($k = 1, 2, 3$) は規格直交条件を満たす。全ての炭素原子の $2p_z$ 軌道に関するクーロン積分を α 、隣接炭素原子間の $2p_z$ 軌道に関する共鳴積分を β とする。各分子の永年行列式を示し、 π 分子軌道の軌道エネルギー ε_1 、 ε_2 、 ε_3 ($\varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \varepsilon_3$) を求めよ。また軌道エネルギー準位図を示せ。

- (2) シクロプロペニルラジカルとアリルラジカルの相対的な安定性について説明せよ。
 (3) シクロプロペニルラジカルの π 分子軌道の軌道エネルギー ε_1 、 ε_2 、 ε_3 に対応する π 分子軌道 ψ_1 、 ψ_2 、 ψ_3 を求め、それぞれの分子軌道を図示せよ。

問 4. 化学反応に関する以下の問[I]と[II]に答えよ。

[I] 気相中におけるシクロプロパン(A)の1-プロペン(P)への異性化反応は、3つの素反応によって進むことが知られている。



ここで、 k_1 、 k_2 、 k_3 は各素反応における反応速度定数であり、 A^* は活性化分子を表す。以下の設問(1)～(5)に答えよ。必要であれば $\log_e 2 = 0.69$ 、 $\log_e 3 = 1.10$ を用いよ。

- (1) A^* の濃度が定常状態にあるものとして、Pの濃度の時間変化を示す速度式を示せ。
- (2) 圧力が高い場合、この異性化反応は一次反応となる。その理由を説明せよ。また、この時の一次反応の速度定数 k_{obs} を各素反応における反応速度定数を用いて表せ。
- (3) 設問(2)において、見かけの活性化エネルギーを各素反応の活性化エネルギーを用いて表せ。
- (4) 設問(2)の反応条件において、 500°C における反応速度定数は $6.9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ であった。半減期を求めよ。
- (5) 圧力が低い場合、この異性化反応は二次反応となる。その理由を説明せよ。

[II] 次の対になっている語句について、図などを用いて詳しく説明せよ。

- (1) 触媒と活性化エネルギー
- (2) 素反応と律速段階
- (3) 一次反応・二次反応と半減期
- (4) 反応経路と鞍点
- (5) 衝突断面積と平均自由行程

II. 無機・分析化学系列

次の問 1 ～問 3 に解答せよ。

問 1 以下の設問 A ～ C に答えよ。ただし、原子量は Cl 35、Ag 108 とし、必要であれば、 $\sqrt{2} = 1.41$ 、 $\sqrt{3} = 1.73$ 、 $\sqrt{5} = 2.24$ 、 $\sqrt{7} = 2.65$ を用いよ。

問 A

化学種 **A** が以下のように反応して、生成物 **B** と **C** を与える。

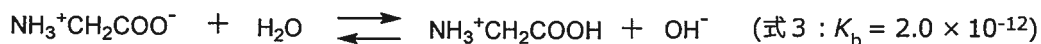
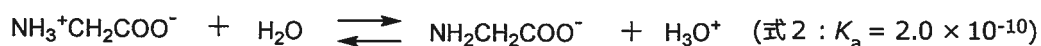
平衡定数 K は 2.0×10^{-6} (mol / L) である。以下の設問(1),(2)に答えよ。



- (1) **A** の初濃度が 0.10 mol / L の時、平衡時の **C** の濃度(mol / L)を有効数字 2 桁で求めよ。
- (2) 反応溶液に **B** を 0.20 mol / L の濃度となるように添加した。**A** の初濃度が 0.10 mol / L の時、平衡時における **C** の濃度(mol / L)を有効数字 2 桁で求めよ。

問 B

陽イオン型のアミノ酸と陰イオン型のアミノ酸の濃度が等しくなるような溶媒の pH は等電点と呼ばれ、アミノ酸の特性を表す物理定数である。グリシンの水溶液では、下記の式 1～3 に示す三つの反応が生じ、式 2 および式 3 の平衡定数はそれぞれ K_a 、 K_b で表される。グリシンの等電点を有効数字 2 桁で求めよ。なお、水のイオン積 $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ (mol / L)² とする。



問 C

塩化銀の飽和溶液 **D** を 1.0 L 作成した。この飽和溶液中に溶解していた塩化銀は 1.43×10^{-3} g であった。塩化銀の溶解度積(mol² / L²)を有効数字 2 桁で求めよ。

問2 以下の設問 (1) ~ (3) のすべてに答えなさい。

(1) 窒素の無機化合物を、それらの化学結合状態に注目し 3 種類に分類し、それらの具体的な例と特徴を解説せよ。また、金属の窒素物には、窒素の原子価を満たした形のものと、そうでないものがある。分類をするときに、これに関しても言及すること。

(2) 3 つの電極 (動作電極、参照電極、補助電極) を使用する電気化学測定に関して、測定系を図示し、それぞれの電極の意味を解説せよ。なぜ、2 極ではなく 3 極を用いるのかの理由も説明すること。また、参照電極に関しては、3 種類の例をあげよ。

(3) ネルンストの式を用いて PH メータの原理を説明せよ。「 H^+ 感応性ガラス」を組み込んだガラス電極を用いた場合を解説すること。

博士前期課程 化学コース「専門科目」問題用紙 (2025 年度 9 月入学試験)

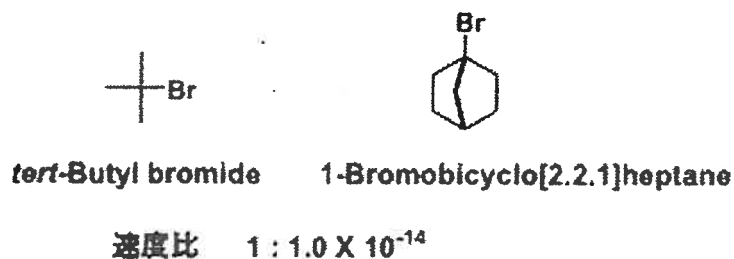
問 3 次の設問に答えよ。

- (1) アルフレッド・ウェルナーの提唱した副原子価について、彼の行った実験とともに説明せよ。
- (2) キレート効果とエントロピーの関係について具体的な化合物の例を挙げて説明せよ。
- (3) アンモニアを配位子とした白金(II)錯体 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]$ を出発物質とし、塩化物イオンを逐次的に作用させると、どのような化合物が形成されるか。途中の反応式も含めて説明せよ。
- (4) (3)の反応を一般にどのような効果としてよばれるか。またそのような反応となる理由を説明せよ。
- (5) d^8 電子配置の金属錯体は、Ni, Pt あるいは Pd を中心に有する。この中で、Ni はスピンクロスオーバーを示す。この時の d 軌道の分裂と電子配置および配位構造について説明せよ。

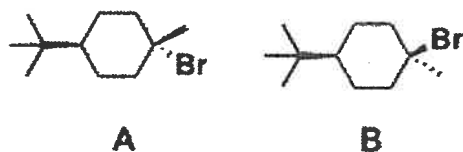
III. 有機化学系列

次の問 1～問 4 に解答せよ。

問 1. 以下に示す第 3 級臭化アルキルを 25°C で 80%エタノール-20%水によって加溶媒分解を行うと、その反応速度比には極端な相違がある。この理由について説明しなさい。



問 2. 以下に示した 2 つの立体異性体 A と B のそれぞれについてエタノール中 EtONa を用いて脱離反応を行なった。それぞれの反応の主生成物の構造式を示し、それらが得られる反応機構について説明しなさい。



問 3. 以下の設問(1)～(2)に答えなさい。

(1) (*E*)-3-hexene を(*Z*)-3-hexene に変換する方法を示しなさい。

(2) (*Z*)-3-hexene を(*E*)-3-hexene に変換する方法を示しなさい。

問4. 以下の設問(1)~(7)に答えなさい。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。

