

2022年度 城西大学大学院理学研究科物質科学専攻

第一次入学試験問題

(2021年11月27日)

専門科目

[解答上の注意]

1. 物理化学、有機化学、無機化学の3科目につき、問題番号1～問題番号6が出題されています。これらの中から、科目にかかわらず合計3つの問題を選択して解答しなさい。
2. 配点は1つの問題につき、40点で合計120点満点とする。
3. 選択した問題につき、1枚の解答用紙を使うこと。裏面を使ってもよい。
4. 解答欄の所定の欄に受験番号、選択した科目名、問題番号を記入すること。

## 物理化学問題

問題番号 1. 次の問 1, 問 2 に答えなさい。

問 1. Balmer 系列の最初の輝線の波長は, 水素原子に対する波長を基準とすると, トリチウム原子に対する波長は何%異なるか。陽子, 中性子の質量は電子の質量の 1800 倍であるとし, 水素様原子の各電子軌道のエネルギーは Bohr の原子モデルにおいて電子の質量を電子と原子核の換算質量に置き換えたもので近似できるとして有効数字 2 桁で計算しなさい。なお, Bohr の原子モデルにおいて, Rydberg 定数  $R$  は以下の式で表されるものとする。

$$R = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 ch^3}$$

問 2. ナトリウムの D 線は  $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^1$  と  $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3p)^1$  の間での電子遷移に伴う光の吸収・放出によるものである。実測では, 589.592424 nm, 588.995024 nm の二重線として D 線は観測されるが, その原因を全角運動量量子数  $J$  に基づき説明しなさい。

2022年度 城西大学理学研究科物質科学専攻  
第一次入試問題 専門科目 (2021年11月27日)

物理化学問題

問題番号 2. 次の問1, 問2に答えなさい。

実在気体のモデルとしての van der Waals の状態方程式は以下のように書き表すことができる。

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

ここで,  $P$  は圧力,  $V$  は体積,  $T$  は絶対温度,  $n$  は物質量,  $R$  は気体定数,  $a$ ,  $b$  は正の定数である。

問1. 状態方程式を, モル体積  $V_m$  を用いた式に変形し, 臨界点のデータ ( $V_{m,c}$ ,  $T_c$ ,  $P_c$ )

から正の定数  $a, b$  を求める際の関係式を導きなさい。なお, 臨界点では以下の条件が成立しているものとする。

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V_m} \right)_T = 0 \quad \left( \frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2} \right)_T = 0$$

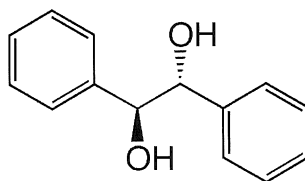
問2. van der Waals の状態方程式に従う気体と, 理想気体, それぞれの熱膨張率ならびに等温圧縮率を求めなさい。なお, 熱膨張率, 等温圧縮率は以下の式により定義されるものとする。

$$\text{熱膨張率} : \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \text{等温圧縮率} : -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

### 有機化学問題

問題番号 3. 次の問 1, 問 2 に答えなさい。

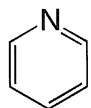
問 1. 次の化合物 A について以下の問いに答えなさい。



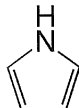
化合物 A

- (1) 化合物 A の不斉炭素原子に\*印を付け, その立体配置を *RS* 表記で記しなさい。解答用紙に化合物 A の上記の構造を書き, 解答すること。
- (2) 化合物 A のフィッシャー投影式を書きなさい。
- (3) 化合物 A のニューマン投影式を書きなさい。フェニル基は Ph・と書いて良い。
- (4) 化合物 A は不斉炭素原子を持つが, 対応する鏡像異性体が存在しない。このような立体異性体を何と呼ぶか答えなさい。
- (5) 不斉炭素原子を持たないが, 対応する鏡像異性体が存在する化合物を化合物名, 構造式のいずれかで書きなさい。

問 2. ピリジンとピロールではどちらが強い塩基か, 理由とともに説明しなさい。



pyridine

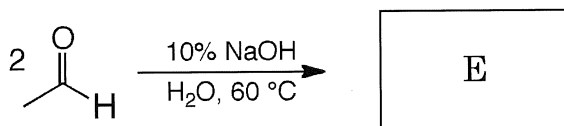
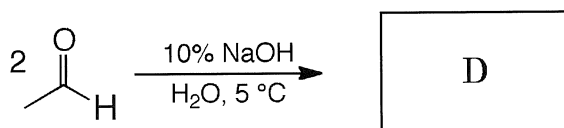
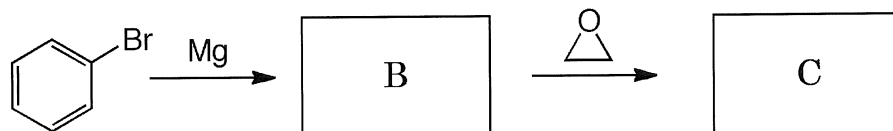
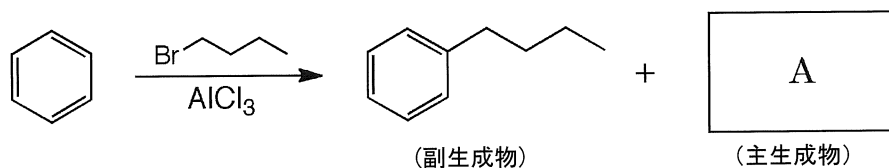


pyrrole

### 有機化学問題

問題番号 4. 次の問1, 問2に答えなさい。

問1. 次の反応の [A] ~ [E] に入る化合物の構造式をそれぞれ書きなさい。



問2. 分子式  $C_8H_6O_4$  で示される化合物 **X** について以下の問いに答えなさい。

- (1) 化合物 **X** の不飽和度 (水素不足指数) を求めなさい。
- (2) 化合物 **X** の  $CDCl_3$  を溶媒とする  $^1H$ -NMR では,  $\delta$  8.1ppm 付近に鋭い一重線,  $\delta$  11ppm 付近に幅広の一重線のシグナルが観測された。このうち  $\delta$  11ppm 付近のシグナルは重水  $D_2O$  の添加によって強度が減少した。また  $^{13}C$ -NMR では三種類のシグナルが観測された。化合物 **X** の構造式を書きなさい。

## 無機化学問題

問題番号 5. 次の文章を読んで、問 1～問 8 に答えなさい。

金属の d 電子数と配位子から供給される電子数の合計 (価電子数) が 18 のとき錯体は安定となる。この経験則は **A** と呼ばれる。**A** についての分子軌道を用いた概念図を図 1 に示す。m 個の配位子軌道と金属軌道との相互作用により、m 個の結合性軌道と m 個の反結合性軌道ができ、残る **B** 個の軌道が非結合性軌道となる。ここで、低エネルギー側の 9 個の軌道が電子で満たされた場合、HOMO-LUMO のエネルギー差が大きくなり錯体は安定化することになる。

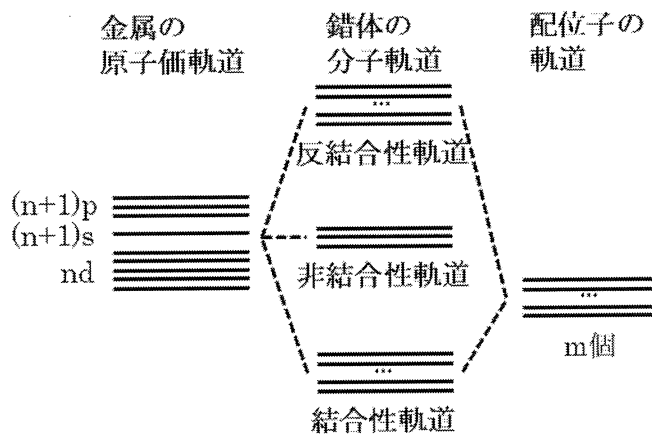


図1. **A** の概念図

$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$  は **C**,  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$  は **D** と呼ばれるサンドイッチ錯体で、いずれもシクロペンタジエニルアニオン 2 個を  $\eta^5$ -配位子としている。ただし、**C** と **D** の安定性には大きな差異がある。

問 1. 空欄 **A** に入る語句を答えなさい。

問 2. 空欄 **B** に入る個数を答えなさい。

問 3. 最低空軌道を表す LUMO の英語名称を省略しないで答えなさい。

問 4. Mn の最も安定なカルボニル錯体の分子式および構造式を書きなさい。

問5. 空欄  に入る錯体名を答えなさい。

問6. 空欄  に入る錯体名を答えなさい。

問7. 空欄  の錯体と空欄  の錯体について、安定性に大きな差異がある理由を説明しなさい。

問8. 空欄  の錯体とヨウ素の化学反応式を答えなさい。

2022年度 城西大学理学研究科物質科学専攻  
第一次入試問題 専門科目 (2021年11月27日)

## 無機化学問題

問題番号 6. 次の文を読んで、問 1～問 4 に答えなさい。

$\text{KH}_2\text{PO}_4$  (式量 136) と  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (式量 142) を用いて、イオン強度 104.8 mM, pH 7.62 のリン酸緩衝液 1.00 L を作成したい。ただし、リン酸の逐次酸解離定数の常用対数の負値はそれぞれ  $\text{p}K_{a1} = 1.96$ ,  $\text{p}K_{a2} = 7.12$ ,  $\text{p}K_{a3} = 12.32$  とする。また、 $\sqrt{10} = 3.16$  とする。

問 1. 化学式  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  で表されるリン酸塩の名称 (日本語または英語) を書きなさい。

問 2. 化学式  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  で表されるリン酸塩の名称 (日本語または英語) を書きなさい。

問 3. このとき必要な  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  の質量を有効数字 3 桁で求めなさい。

問 4. このとき必要な  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  の質量を有効数字 3 桁で求めなさい。