

平成 28 年度 理学系研究科博士前期課程 入学試験問題

(分子科学専攻・第 1 次募集)

## 専門科目

試験時間 : 13:00 ~ 16:30

配点 : 350 点

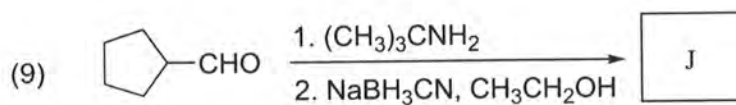
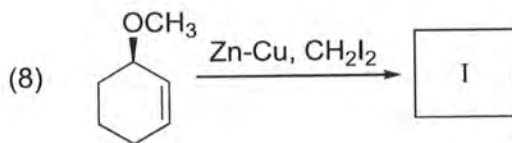
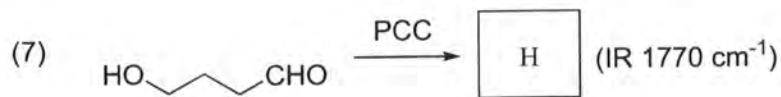
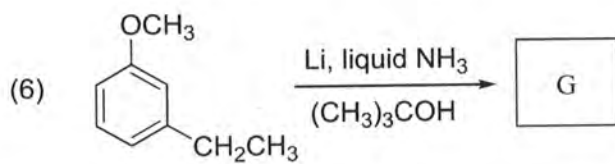
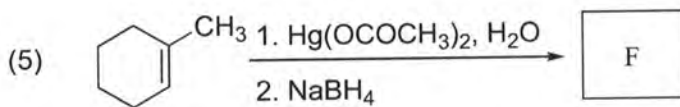
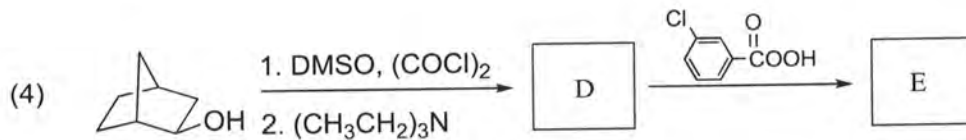
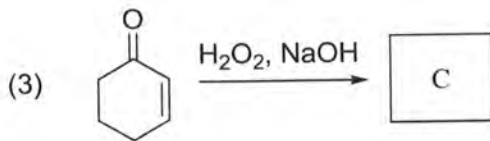
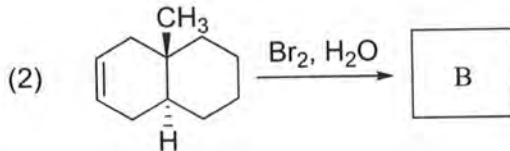
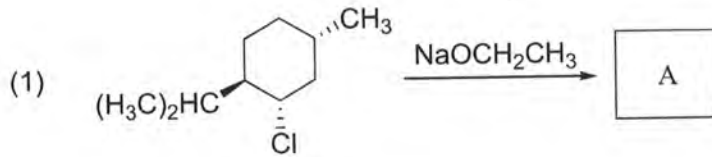
### 【注意】

- (1) 問題冊子 (1 部)、解答用紙 (8 枚) を配付する。  
問題冊子の前半は日本語による設問、後半は英語による設問となっている。  
なお、設問内容は同じである。設問 8 題から 7 題を選び、解答を指定された解答用紙に記入すること。  
各解答用紙には、解答すべき問題番号があらかじめ記されている。  
手元に上記のすべてが所定枚数配付されていることを確認すること。  
過不足がある場合には静かに手をあげて下さい。
- (2) すべての解答用紙の所定の場所に、受験番号と氏名とを必ず記入すること。
- (3) 問題番号 3~8 については、解答用紙の裏面を使用してもよい。
- (4) 選択しない設問の解答用紙の表の面に、大きく×印を書くこと。



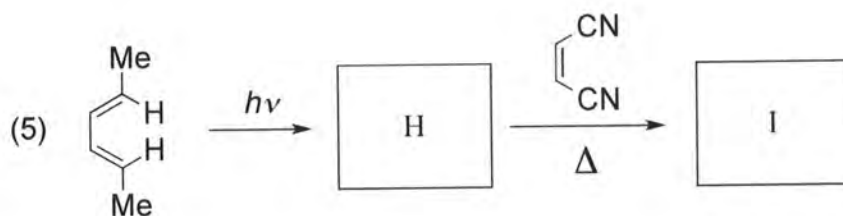
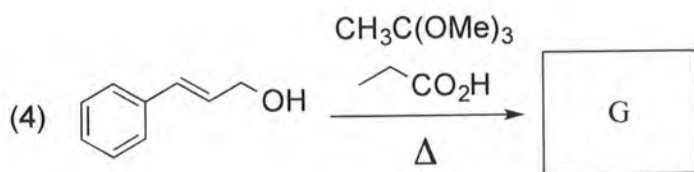
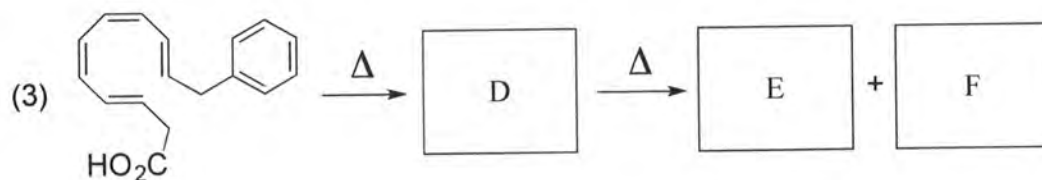
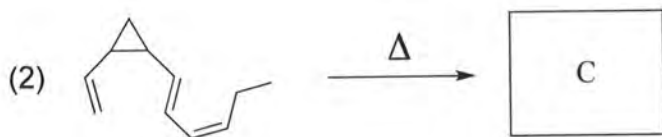
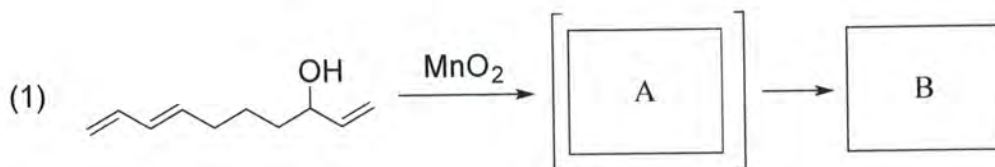
(余白)

1 次の (1)~(9) における主生成物 A~J を構造式で示せ。立体化学が問題になる場合には、立体化学を明確に示せ。



(余白)

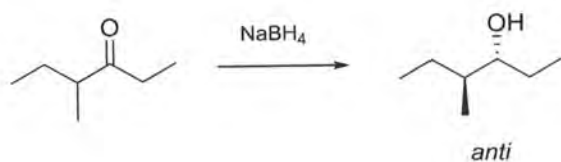
2 次の(1)~(5)における主生成物 A~I を構造式で書け。立体化学が問題になる場合には、立体化学を明確に示せ。



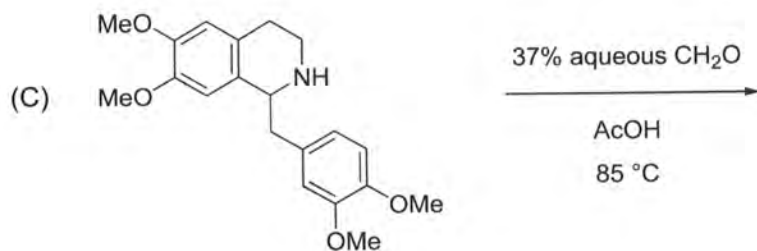
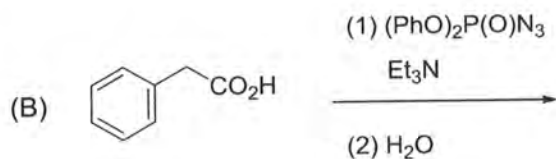
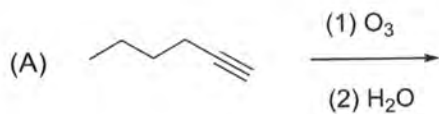
(余白)

3 下の設問に答えよ。

(1) 下に示した還元反応の立体選択性を、Newman 投影式を使って説明せよ。



(2) 次の (A) ~ (C) における生成物の構造式と、反応機構を書け。





(余白)

4 以下の問いに答えよ。

(1) 温度  $T$  K,  $n$  mol の理想気体を定温可逆膨張させて体積を  $V$  から  $2V$  へと2倍にした。この過程における熱  $q$ , 内部エネルギー変化  $\Delta U$ , エンタルピー変化  $\Delta H$ , エントロピー変化  $\Delta S$ , ヘルムホルツエネルギー変化  $\Delta A$ , ギブズエネルギー変化  $\Delta G$  を示せ。気体定数は  $R$  とする。

(2) 熱容量に関する以下の問いに答えよ。

(a) 定圧熱容量  $C_p$  と定積熱容量  $C_V$  の定義を偏微分の形式で示せ。

(b) 熱容量の定義式と  $U(T, V)$  の全微分を使って, 次の関係式 (i) が成り立つことを示せ。

$$C_p - C_V = \left[ P + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (i)$$

(c) 理想気体の場合,  $C_p - C_V = nR$  が成り立つことを上記 (i) 式から示せ。

(3) 理想気体の断熱可逆変化について

$$TV^{\gamma-1} = \text{constant}$$

$$PV^{\gamma} = \text{constant}$$

が成り立つことを示せ。ここで,  $\gamma = C_p/C_V$  であり,  $C_V$  は温度に依存しないものとする。

(余白)

5 以下の問いに答えよ。

(1) ヘリウム原子について、以下の問いに答えよ。

- (a) 基底状態の適切な波動関数  $\psi(1,2)$  を空間部分とスピン部分に分けた式で書け。波動関数をそのように表さなければならない理由も記すこと。ただし、1s 原子オービタルに  $\alpha$  スピンの電子が入っていることを  $1s(\mathbf{r}_1)\alpha(\sigma_1)$  で表すものとする。
- (b)  $\psi(1,2)$  の規格化定数を計算せよ。ただし、1s 原子オービタルは規格化されているものとする。計算過程も示すこと。
- (c) 次の式が成り立つものとする。

$$I_j = \int d\mathbf{r}_j \phi^*(\mathbf{r}_j) \left[ -\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \frac{2}{r_j} \right] \phi(\mathbf{r}_j) .$$

$$J_{12} = \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi^*(\mathbf{r}_1) \phi(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \phi^*(\mathbf{r}_2) \phi(\mathbf{r}_2) .$$

基底状態のヘリウム原子のエネルギーが  $E = I_1 + I_2 + J_{12}$  と書けることを示せ。

- (d) 基底状態および  $2p^2$  励起電子配置に対応する可能な項の記号 (例  $^1D$ ) をそれぞれすべて書け。

(2) 多電子分子における結合について、以下の問いに答えよ。

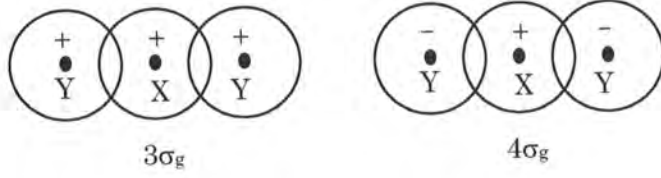
- (a) 1,3-ブタジエンにおいて、炭素原子の4つの  $p_z$  オービタルは  $\pi$  電子オービタルをつくる。

この分子オービタルを  $\psi_i = \sum_{j=1}^4 c_{ij} p_{zj}$  と書き表すとき、永年行列式を

$$H_{ij} = \int p_{zi}^* \mathbf{H} p_{zj} d\tau, \quad S_{ij} = \int p_{zi}^* p_{zj} d\tau, \quad \text{およびエネルギー } E \text{ を用いて書け。}$$

- (b) ヒュッケル近似を用いて、 $\pi$  オービタルのエネルギーを有効数字3桁で計算せよ。ただし、ヒュッケル近似においては  $H_{ii} = \alpha$ 、 $H_{ij} = \beta$  (隣接原子間) とおき、 $x = (\alpha - E)/\beta$  による変数変換を行うとよい。

- (c) 直線型  $XY_2$  分子について、 $3\sigma_g$  分子オービタルと  $4\sigma_g$  分子オービタルは、



と表すことができる。 $2\sigma_u$ ,  $1\pi_u$ ,  $2\pi_u$ ,  $1\pi_g$  分子オービタルを模式的に示せ。

(余白)

(余白)

6 CsCl 型結晶に関する、以下の問いに答えよ。

- (1) 図 1 に CsCl 結晶の単位胞の構造を示す。図の単位胞中の Cs<sup>+</sup>イオンと Cl<sup>-</sup>イオンの位置に同じ原子が入った構造 X について、以下の(a)と(b)の問いに答えよ。

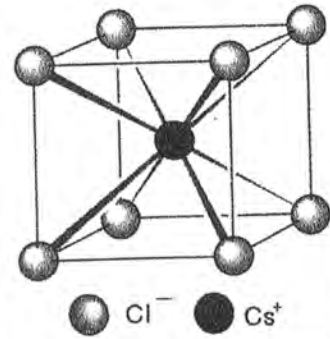


図 1. CsCl 結晶の単位胞の構造

- (a) この構造 X は何と呼ばれるか。その名称を答えよ。
- (b) 原子を一定の半径をもつ剛体球と仮定した場合、この構造 X の充填率を有効数字 3 桁で求めよ。
- (2) CsCl 結晶の密度は  $3.99 \text{ g/cm}^3$  である。CsCl 結晶の単位胞の一辺の長さ  $a$  (pm)、および、結晶中の Cs<sup>+</sup>イオンと Cl<sup>-</sup>イオンの間の最近接イオン間距離  $x$  (pm) をそれぞれ有効数字 3 桁で求めよ。Cs と Cl の原子量はそれぞれ、132.9、35.4、アボガドロ定数は  $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  とせよ。
- (3) CsCl 結晶に対し、波長 154 pm の X 線を入射した場合、(1 1 2) 面からの一次反射が観測される反射角  $\theta$  を有効数字 3 桁で求めよ。

- (4) Cs<sup>+</sup>イオンの原子散乱因子を  $f_{\text{Cs}^+}$ 、Cl<sup>-</sup>イオンの原子散乱因子を  $f_{\text{Cl}^-}$  とし、この CsCl 結晶の結晶構造因子  $F(hkl)$  を原子散乱因子とミラー指数から求める式を導け。また、その結果を用い、ミラー指数によって回折 X 線強度がどのようになるか、その観測条件 (消滅則) を示せ。

ここで、ミラー指数  $h, k, l$  の組に対して、 $(h k l)$  面からの回折の結晶構造因子  $F(hkl)$  は、原子種  $j$  の散乱因子を  $f_j$  とし、格子点の座標を  $(x_j, y_j, z_j)$  とすると、以下の式のように表される。

$$F(hkl) = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

- (5) CsCl 結晶と CsI 結晶は同じ CsCl 型構造をとる。この 2 つの結晶の X 線回折を測定した場合、観測された回折 X 線の強度 ( $I$ ) は表 1 のようになった。表中の - は回折 X 線が全く観測されなかったことを示す。これら 2 つの結晶は同じ結晶構造をとるにもかかわらず、回折 X 線の観測結果に違いが生じた理由を説明せよ。

表 1. CsCl 結晶と CsI 結晶の  $(h k l)$  面からの回折 X 線の強度 ( $I$ )

| $hkl$             |      | 1 0 0 | 1 1 0 | 1 1 1 | 2 0 0 | 2 1 0 | 2 1 1 | 2 2 0 | 3 0 0 | 3 1 0 |
|-------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 回折 X 線の強度 ( $I$ ) | CsCl | 90    | 200   | 26    | 34    | 28    | 50    | 12    | 10    | 16    |
|                   | CsI  | -     | 220   | -     | 40    | -     | 66    | 16    | -     | 20    |



- (6) イオン結晶中で各イオンは、同符号の電荷を有するイオンと接触せず、できるだけ多くの反対符号の電荷のイオンに取り囲まれるようにして安定化する。そのため、配位数および二種類のイオンの半径比 ( $r/R$ ) から、イオン結晶の結晶構造を予測することができる。陽イオン (半径  $r$ ) と陰イオン (半径  $R$ ) が接していて、さらに陰イオン同士も互いにちょうど接している場合のイオン半径比 ( $r/R$ ) を限界半径比と呼ぶ (極限半径比と呼ぶこともある)。以下の(a)と(b)の問いに答えよ。

(a) CsCl 型構造と NaCl 型構造 (図 2) の両方について、限界半径比を有効数字 3 桁で求めよ。

(b) (a)の結果を用い、NaBr, RbI および CsBr がとると予測される結晶構造をそれぞれ答えよ。なお、各イオンのイオン半径は、次の値を用いよ。

$\text{Na}^+$  : 95 pm,  $\text{Rb}^+$  : 148 pm,  $\text{Cs}^+$  : 169 pm,

$\text{Br}^-$  : 195 pm,  $\Gamma$  : 216 pm

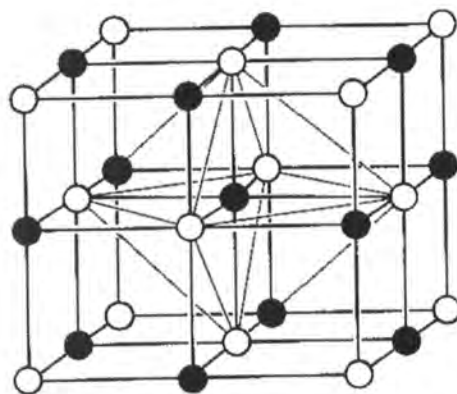


図 2. NaCl 型構造の単位胞の構造

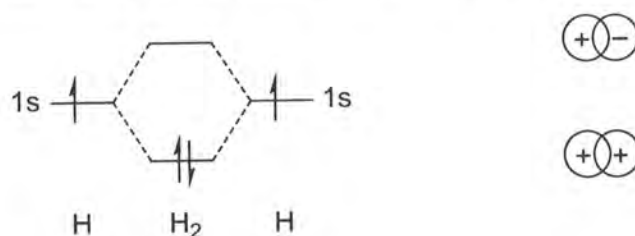
(余白)

(余白)

7 以下の問いに答えよ。

- (1)  $O_2$  の分子軌道の定性的なエネルギー準位図と原子軌道の重なりの様子を例にならって模式的に示せ。また、 $O_2$  と  $O_2^+$  ではどちらが大きな結合エネルギーを有するか、理由とともに答えよ。

(例) 分子軌道の定性的なエネルギー準位図      原子軌道の重なりの様子



- (2)  $N_2$  の分子軌道の定性的なエネルギー準位図を (1) と同様に模式的に示せ。また、 $N_2$  と  $N_2^+$  ではどちらが大きな結合エネルギーを有するか、理由とともに答えよ。

- (3) 14 族元素間の単結合  $C-C$ ,  $Si-Si$ ,  $Ge-Ge$  の中で、最も大きな結合エネルギーを有するものを答えよ。また、その理由を述べよ。

- (4) 16 族元素間の単結合  $O-O$ ,  $S-S$ ,  $Se-Se$  の中で、最も大きな結合エネルギーを有するものを答えよ。また、その理由を述べよ。

- (5) 16 族元素間の二重結合  $O=O$ ,  $S=S$ ,  $Se=Se$  の中で、最も大きな結合エネルギーを有するものを答えよ。また、その理由を述べよ。

(余白)

8 第一遷移系列の金属には 3 族の Sc から 11 族の Cu までがある。これらの金属の錯体に関して、以下の設問に答えよ。

Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu

- (1) 六配位八面体型錯体  $[\text{Co}(\text{gly})_2(\text{NH}_3)_2]^+$  ( $\text{gly} = \text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$ ) について、考えられる異性体の構造式をすべて記せ。ただし、gly は N 原子と O 原子で二座配位するものとする。
- (2) 第一遷移系列金属 (M) の六配位八面体型錯体  $[\text{MF}_6]^{3-}$  (1) および  $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$  (2) の基底状態における電子配置について、以下の問いに答えよ。
- 錯体 1 が最も多くの不対電子を持つのは M がどの金属の場合か。元素記号を記せ。また、その場合の d 軌道の電子配置を定性的な結晶場分裂図で表せ。
  - 錯体 2 が最も多くの不対電子を持つのは M がどの金属の場合か。元素記号を記せ。また、その場合の d 軌道の電子配置を定性的な結晶場分裂図で表せ。
  - 錯体 2 が反磁性となる金属 M をすべて選び、元素記号を記せ。
- (3) 四配位錯体  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  (3) および  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  (4) は、中心金属の d 電子数は等しいが、磁気的性質は異なっている。以下の問いに答えよ。
- 錯体 3 および 4 の立体構造を図示せよ。
  - 錯体 3 および 4 の各々について、d 軌道の電子配置を定性的な結晶場分裂図で表せ。
- (4) 一般的な化学式  $[\text{M}(\text{CO})_n]^m$  ( $n = 4, 5, 6; m = 0, 1, 2$ ) で表される第一遷移系列金属 (M) のカルボニル錯体のうち、18 電子則を満たすものについて、以下の問いに答えよ。
- 該当する錯体を全てあげ、化学式を記せ。
  - $n = 4$  の錯体の CO 伸縮振動数の序列を示し、その序列になる理由を説明せよ。

(余白)