

2026 年度東北大学大学院理学研究科化学専攻

博士課程前期 2 年の課程入学試験

化 学

2025 年 8 月 19 日 (火) 9:00 ~ 11:00

注意事項

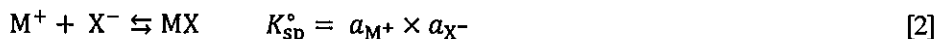
1. 試験開始の合図まで問題冊子を開かないこと。
2. 本試験問題は次の各問題群よりなる。
 - 1 (1 A、 1 B)
 - 2 (2 A、 2 B)
 - 3 (3 A、 3 B)
3. 各問題の解答は、それぞれ指定の解答用紙を用いて記入すること。
4. 試験開始後、全ての問題用紙が揃っているかどうかを確認すること。なお、本冊子に落丁、乱丁、印刷不鮮明の箇所などがある場合は申し出ること。
5. 問題冊子は持ち帰ってよい。

余 白 (メモ用紙)

1 A (解答用紙) 1 A に解答せよ)

I 次の文章を読み、問1および問2に答えよ。

単体の金属 M と金属イオン M^+ の間の半電池反応 [1] において、金属イオン M^+ がアニオン X^- と沈殿 MX を生成する場合 (式 [2]) を考える。



このとき、 M^+/M 系の電極電位 E_1 は、沈殿 MX の溶解度積 K_{sp}° とアニオンの活量 a_{X^-} に依存し、次式のように表される (25°C)。

$$E_1 = (\text{①}) + 0.059 \log(\text{②}) - 0.059 \log(\text{③}) \quad [3]$$

一方、式 [1] と [2] の全反応は、



この全反応 [4] の電極電位 E_2 はアニオンの活量 a_{X^-} に依存し、次式のように表される (25°C)。

$$E_2 = (\text{④}) - 0.059 \log(\text{⑤}) \quad [5]$$

ここで、 $E_1 = E_2$ であり、式 [3] と [5] は、参照電極として用いられる銀-塩化銀電極やカロメル電極の電位が、(⑥) の活量に依存することを示している。

問1 文中の空欄 ① から ⑤ にあてはまる適切な記号、空欄 ⑥ にあてはまる最も適切なイオンの名称を答えよ。

問2 一般に、 E° と表記されるすべての標準酸化還元電位の基準となる参照電極の名称と電極反応を答えよ。

II 酢酸と酢酸ナトリウムをそれぞれ 0.10 M 含む pH 緩衝液を調製した (25°C 、水のイオン積 $K_w = 1.0 \times 10^{-14}\text{ M}^2$)。

問3 および問4 に答えよ。

ただし、酢酸の酸解離定数を $\text{p}K_a = 4.76$ とし、水溶液中のイオンの活量係数を 1.0 とする。なお、数値は小数点以下2桁で答え、計算過程も簡潔に示すこと。また、必要があれば以下の数値を用いよ。

$$\log 2 = 0.30, \log 3 = 0.48, \log 7 = 0.85 \text{ (log は常用対数)}$$

問3 緩衝液の pH を求めよ。

問4 緩衝液 10 mL に 0.10 M 塩酸 5.0 mL を加えたとき、添加後の緩衝液の pH を求めよ (25°C)。

III 酸塩基指示薬 HIn ($\text{HIn} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{In}^-$ 、酸解離定数 $\text{p}K_a = 7.1$ 、全濃度 $C(\text{M})$) について、さまざまな pH (2.0 , 7.1 , 12) における吸収スペクトルを測定したところ、 500 nm に等吸収点が観測された。問5 および問6 に答えよ。

ただし、セルの光路長 1 cm 、 500 nm における HIn と In^- のモル吸光係数 $\epsilon (\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$ は、それぞれ $\epsilon_{\text{HIn}}^{500}$ 、 $\epsilon_{\text{In}^-}^{500}$ とする。また、水溶液中のイオンの活量係数を 1.0 とする。

問5 500 nm における吸光度 A を、 $[\text{HIn}]$ 、 $[\text{In}^-]$ 、 $\epsilon_{\text{HIn}}^{500}$ 、 $\epsilon_{\text{In}^-}^{500}$ を用いて表せ。

問6 HIn と In^- の存在比が pH により変化しても、等吸収点が現れる理由を簡潔に答えよ。

1 B (解答用紙 1 B に解答せよ)

I 主要族元素の化合物に関する次の問 1 から問 4 に答えよ。

- 問 1 次の 2 つの化合物のうち、 BMe_3 に対してルイス塩基性が高い方はどちらか。主な理由と共に答えよ。
(a) 2-メチルピリジン (b) 4-メチルピリジン
- 問 2 三ハロゲン化ホウ素のルイス酸性は、 $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3$ の順に増加する。その主な理由を説明せよ。
- 問 3 次の 3 つの分子について、それぞれルイス構造を描け。また、原子価殻電子対反発(VSEPR)理論により形を予測して図示せよ。また、それぞれの分子の形を名称で答えよ。
(a) BrO_3^- (b) IF_3 (c) XeF_4
- 問 4 I_2Cl_6 は 2 つの架橋型の Cl を有する分子である。VSEPR 理論を参考に、この分子全体の立体構造を図示し、ヨウ素周りの構造の特徴を答えよ。

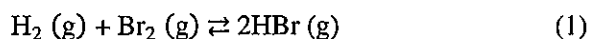
II カルボニル錯体について、次の問 5 から問 8 に答えよ。

- 問 5 $\text{V}(\text{CO})_6$ の (a) 最外殻総電子数および (b) バナジウムの酸化数を答えよ。
- 問 6 カルボニル錯体 $\text{M}(\text{CO})_6$ の配位子場分裂 Δ_o は、一般に、ハロゲンやアンミン配位子を有する錯体 (ML_6 とする) の配位子場分裂 Δ_o より大きい。この原因は、金属 d 軌道と CO 配位子の軌道との相互作用に起因する。その (a) 相互作用を図示せよ。また、(b) この相互作用によって $\text{M}(\text{CO})_6$ の分子軌道準位が ML_6 のものと比較してどのように変化するかを模式的に図示して、説明せよ。
- 問 7 $\text{V}(\text{CO})_6$ を 1 電子還元した錯体と d 電子の数が同じ錯体を、以下の中からすべて選び、解答欄に記号で答えよ。ただし、en は $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ である。
(a) $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$ (b) $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NCMe})_3$ (c) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ (d) $\text{Ni}(\text{CO})_4$
- 問 8 $\text{M}(\text{CO})_6$ のカルボニル配位子 2 つを 2 電子供与配位子 L に置換した錯体 $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ の構造を考える。生成し得る異性体の構造をすべて図示し、それらの錯体が属する点群を、シェーンフリース記号 (C_2 , O_h など) を用いてそれぞれ示せ。なお、L は球対称と考えて良い。

2 A (解答用紙 2 A に解答せよ)

次の文章を読み、問 1 から問 5 に答えよ。ただし、以下の反応式では、複合反応を通常の矢印($\rightarrow$)で表し、素反応を二重矢印($\rightleftharpoons$)で表す。解答を作成する上では、必要に応じて反応中間体に対して定常状態近似を適用せよ。

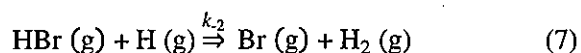
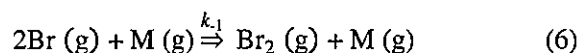
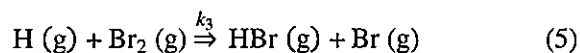
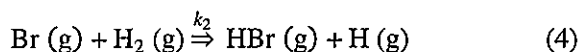
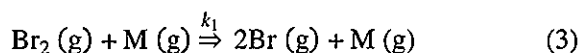
水素と臭素から臭化水素が生成する反応について考える。この反応式は、



であり、実験的に求められた反応速度式は、

$$\frac{1}{2} \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{1+k'[\text{HBr}][\text{Br}_2]^{-1}} \quad (2)$$

である。ここで k と k' は定数である。この反応の詳しい速度論的な研究の結果、次の反応機構が提案されている。



式(3)において、 $\text{M}(\text{g})$ は $\text{Br}_2(\text{g})$ 分子と衝突して化学結合を切るのに必要なエネルギーを与える分子である。

問 1 式(3)から式(7)までの一連の反応において、開始反応は ア、成長反応は イ、阻害反応は ウ、停止反応は エ である。空欄 ア から エ に入るすべての式番号を解答欄に記載せよ。

問 2 式(3)から式(7)の中から必要な式を用いると, $[\text{HBr}]$, $[\text{H}]$, および $[\text{Br}]$ の反応速度式はそれぞれ から と記述される。空欄 から に入る式を解答欄に表せ。この際, 各反応速度式は, k_1 , k_2 , k_3 , k_{-1} , k_{-2} , $[\text{Br}_2]$, $[\text{Br}]$, $[\text{H}_2]$, $[\text{H}]$, $[\text{HBr}]$, $[\text{M}]$ の中から必要なものを用いて表せ。

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \text{ }$$

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = \text{ }$$

$$\frac{d[\text{Br}]}{dt} = \text{ }$$

問 3 反応中間体である H (g) および Br (g) の濃度はそれぞれ, と で表される。空欄 と に入る式を, k_1 , k_2 , k_3 , k_{-1} , k_{-2} , $[\text{Br}_2]$, $[\text{H}_2]$, $[\text{HBr}]$ の中から必要なものを用いて表せ。

$$[\text{H}] = \text{ }$$

$$[\text{Br}] = \text{ }$$

問 4 問 3 の結果を用いると, 式(2)に現れる k および k' は と で表される。空欄 と に入る式を k_1 , k_2 , k_3 , k_{-1} , k_{-2} , $[\text{Br}_2]$, $[\text{H}_2]$, $[\text{HBr}]$ の中から必要なものを用いて表せ。

$$k = \text{ }$$

$$k' = \text{ }$$

問 5 $\text{H}_2 (\text{g})$ と $\text{Br}_2 (\text{g})$ から反応を開始した際の初期段階に対する実験的な反応速度式は, で表される。空欄 に入る式を k_1 , k_2 , k_3 , k_{-1} , k_{-2} , $[\text{Br}_2]$, $[\text{H}_2]$, $[\text{HBr}]$ の中から必要なものを用いて表せ。この際, 導出過程も記すこと。

$$\frac{1}{2} \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \text{ }$$

2 B (解答用紙 **2 B** に解答せよ)

水素原子に関する以下の文章を読み、問 1 から問 6 に答えよ。

水素原子として、原点にプロトンを固定し、質量 m_e の電子がクーロンポテンシャルを介して電荷 e のプロトンと相互作用しているモデルを考える。プロトンを原点とする球座標 (r, θ, ϕ) を使うと、シュレーディンガー方程式は次式で表される。

$$\hat{H} \psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2m_e r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\} \psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi) = E_n \psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi) \quad (1)$$

$$\text{エネルギー固有値} \quad E_n = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} \quad (2)$$

ここで、 $\hbar = h/2\pi$ (h はプランク定数)、 ϵ_0 は真空の誘電率、 $\hat{L} = (\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z)$ は角運動量演算子である。量子数 n は主量子数、 ℓ は角運動量量子数、 m は磁気量子数である。なお、波動(固有)関数 $\psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi)$ は演算子 $\hat{L}_z$ の固有関数でもあり固有値は $\hbar m$ である。

問 1 (a)主量子数が $n=5$ の場合の角運動量量子数 ℓ 、および (b)角運動量量子数が $\ell=2$ の場合の磁気量子数 m を考える。(a)と(b)において、とり得る量子数の値をすべて書け。

問 2 重ね合わせ状態 $\Psi(r, \theta, \phi) = \sqrt{\frac{1}{3}} \psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi) + \sqrt{\frac{2}{3}} \psi_{n'\ell'm'}(r, \theta, \phi)$ ($n \neq n'$) を考える。

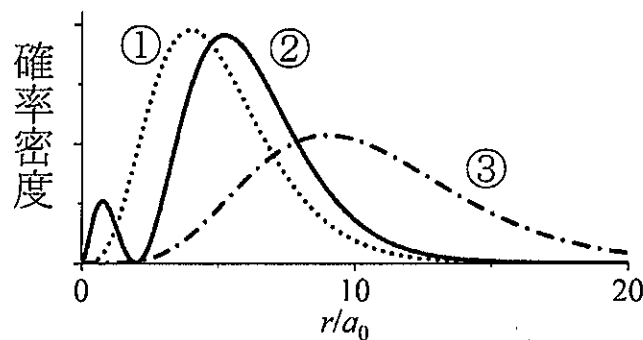
$\Psi(r, \theta, \phi)$ が(1)式中のハミルトン演算子 $\hat{H}$ の固有関数ならば解答欄の記号 (a) を、固有関数でない場合は記号 (b) を○で囲め。次に、 E_n 、 $E_{n'}$ のいずれか、または両方を用いて、(a)の場合はエネルギー固有値を、(b)の場合はエネルギー期待値を書け。

問 3 波動関数は、規格化された動径部分の波動関数 $R_{n\ell}(r)$ と規格化された球面調和関数 $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ を用いて $\psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ と表せる。確率密度を角度 (θ, ϕ) の全領域に関して積分し、動径部分に付随する確率密度を求めよ。求めた確率密度を $R_{n\ell}(r)$ を使って書け。なお、体積素片は $dr = r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi$ である。

問4 下図は原子軌道の動径方向の確率密度を表している。 a_0 はボーア半径である。

①, ②, ③に対応する原子軌道の組み合わせ(①の軌道, ②の軌道, ③の軌道)として最もふさわしいものを選択肢(a)から(f)の中より1つ選び, 記号を書け。

- | | | |
|------------------|------------------|------------------|
| (a) (2s, 2p, 3s) | (b) (2s, 2p, 3p) | (c) (2s, 2p, 3d) |
| (d) (2p, 2s, 3s) | (e) (2p, 2s, 3p) | (f) (2p, 2s, 3d) |



問5 z 方向に向いた静磁場 $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ 中で, 水素原子のハミルトン演算子 $\hat{H}(B)$ は(1)式中のハミルトン演算子 $\hat{H} = \hat{H}(B=0)$ とボーア磁子 μ_B を用いて

$$\hat{H}(B) = \hat{H} + \frac{\mu_B B}{\hbar} \hat{L}_z \quad (3)$$

と与えられる。なお, 電子スピンの寄与は考えないとする。波動関数 $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ は(3)式のハミルトン演算子 $\hat{H}(B)$ の固有状態であり, 固有値は(2)式の E_n を用いて

$$E_n + \boxed{\text{ア}} \quad (4)$$

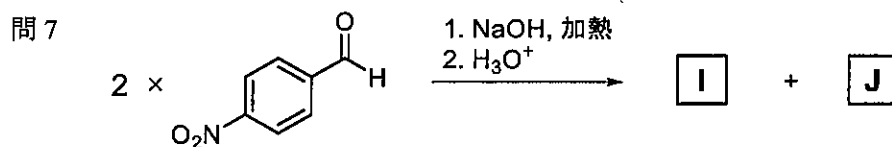
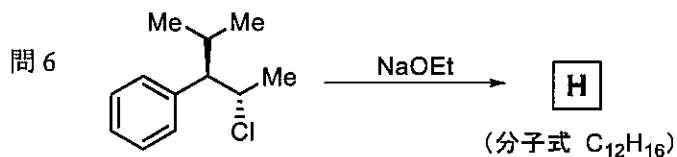
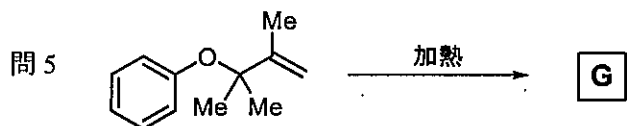
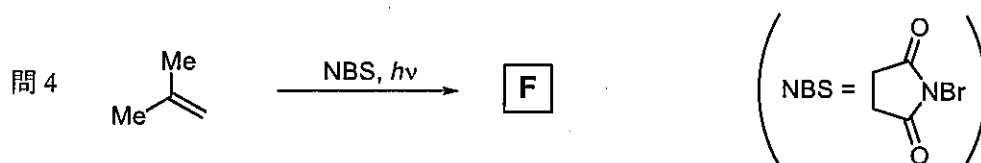
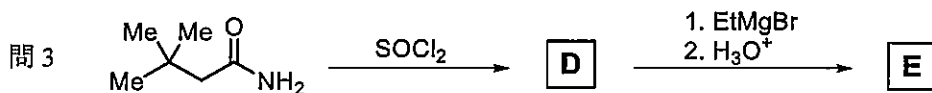
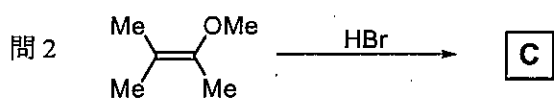
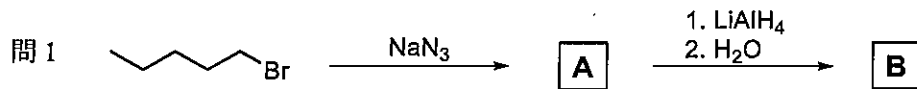
と表せる。したがって, 量子数 n と ℓ で指定された状態は, 磁場中ではゼーマン効果により $\boxed{\text{イ}}$ 個の準位に分裂する。 $\boxed{\text{ア}}$ と $\boxed{\text{イ}}$ に当てはまる数式を書け。

問6 原子核の電荷が Ze である水素類似原子を考える。エネルギー固有値は(2)式の E_n を用いて $\boxed{\text{ウ}}$ E_n と表せる。係数 $\boxed{\text{ウ}}$ に当てはまる数式を書け。水素類似原子では,

(1)式中のクーロンポテンシャルが $-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ に置き換わることに注意せよ。

3 A (解答用紙 3 A に解答せよ)

次の問 1 から問 7 の各反応で主に生成する有機化合物 **A** から **J** を構造式で書け。



3 B (解答用紙 3 B に解答せよ)

次の問1から問6に示した出発物質から最終生成物を合成したい。各段階で最も適当と思われる合成法を示せ。なお、合成は数段階におよぶ場合もある。以下の例にならって途中で用いる反応剤および基質も示すこと。

