

令和 8 年度 第 1 回 京都大学大学院人間・環境学研究科 修士課程入学試験問題

専門科目 (理科)

科目名：化学・物質科学

- (注意) 1. 問題 I ~ V の 5 題から 4 題を選んで解答せよ (5 題とも解答した場合は, 失格とすることがある) .
2. 答案は, 問題 (ローマ数字の I, II, ...) ごとに別の解答用紙に記入せよ.
3. 解答は日本語または英語で記入せよ.

I. 次の文章を読み, 問 1~5 に答えよ.

レニウムの酸化物 ReO_3 は, ペロブスカイト¹⁾ ABO_3 構造から A カチオンを取り除いた結晶構造をとっており, 立方晶で格子定数²⁾ は $3.74 \text{ \AA}$ である. Avogadro 定数 $= 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$ とする. なお, $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ である.

- 問 1 この単位格子³⁾ 中では, Re^{6+} イオンが立方体のすべての頂点のみを占有している. 単位格子を描け. Re^{6+} イオンを■, O^{2-} イオンを○で表すこと.
- 問 2 この結晶の密度は 7.42 g cm^{-3} である. Re の原子量⁴⁾ を有効数字⁵⁾ 3 桁で求め, 導出過程とともに答えよ. 酸素 O の原子量を 16.0 とし, $3.74^3 \approx 52.3$ とする.
- 問 3 Re は周期表において遷移金属である Mn と同じ族に属する. 両元素の基底状態の電子配置を記述するとともに, Re の原子番号を答えよ. 内殻電子⁶⁾ を $[\text{Ne}]$ のように略してよい.
- 問 4 $\angle \text{Re-O-Re}$ の結合角が 180° であるとするとき, Re^{6+} のイオン半径 $[\text{\AA}]$ を有効数字 2 桁で求め, 導出過程とともに答えよ. ただし, O^{2-} イオンのイオン半径は $1.21 \text{ \AA}$ とする.
- 問 5 イオン半径から予測される最も安定な構造における Re^{6+} イオンに対する O^{2-} イオンの配位数⁷⁾ はいくつか. 根拠とともに記せ.

1) perovskite, 2) lattice constant, 3) unit cell, 4) atomic weight, 5) significant digits, 6) inner shell electrons,
7) coordination number

専門科目 (理科)

科目名：化学・物質科学

Ⅱ. 次の文章を読み, 問 1~8 に答えよ. 導出過程も記すこと. ただし, 気体定数¹⁾を $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする.

化合物 C が中間生成物 I を経て化合物 P になる化学反応を考える.

(反応 1) $\text{C} \rightarrow \text{I}$ 速度定数²⁾: k_1 , 反応次数³⁾: n

(反応 2) $\text{I} \rightarrow \text{P}$ 速度定数: k_2

化合物 X の濃度を $[\text{X}]$ と表す. 図 1 はある反応条件における C の初濃度⁴⁾ $[\text{C}]_0$ と反応 1 の反応初速度⁵⁾ V_1 の関係を示し, 図 2 は別の条件での反応温度 T と化合物 C からの P の生成初速度⁶⁾ V_P の関係を示す.

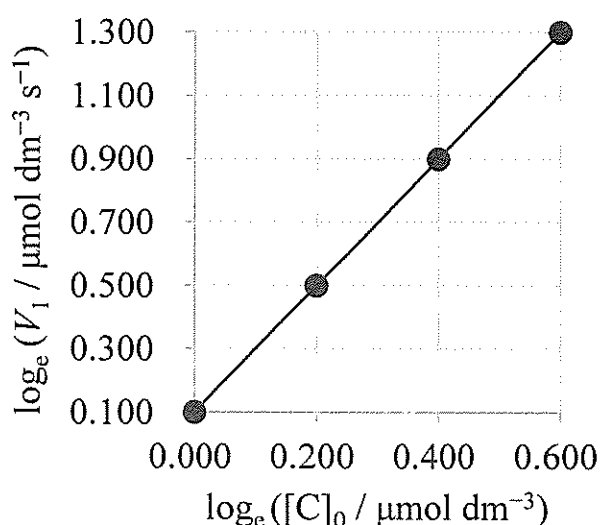


図 1 $\log_e V_1$ と $\log_e [\text{C}]_0$ の関係

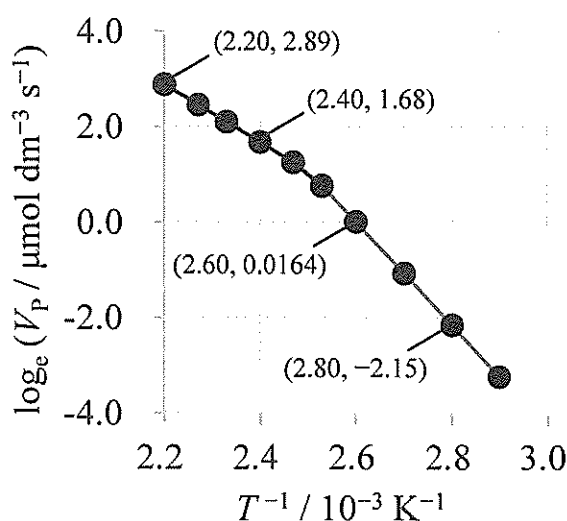


図 2 $\log_e V_P$ と T^{-1} の関係

- 問 1 反応 1 の反応初速度 V_1 を, $k_1, n, [\text{C}]_0$ を用いて表せ.
- 問 2 n を有効数字⁷⁾ 2 桁で求めよ.
- 問 3 $\log_e k_1$ を有効数字 2 桁で求めよ.
- 問 4 図 2 のグラフの傾きから反応の活性化エネルギー⁸⁾を求めることができる. この理由を説明せよ.
- 問 5 図 2 では高温域と低温域で傾きが異なる. このようになる理由を説明せよ.
- 問 6 高温域の活性化エネルギー E_H を有効数字 2 桁で求めよ. 単位も示すこと.
- 問 7 E_H は反応 2 の活性化エネルギーと同じであった. 高温域における反応速度が大きいのは反応 1 と反応 2 のどちらか, 理由とともに答えよ.
- 問 8 反応 1 と反応 2 のうち, 頻度因子⁹⁾ が大きいのはどちらか, 理由とともに答えよ.

1) gas constant, 2) rate constant, 3) reaction order, 4) initial concentration, 5) initial rate, 6) initial production rate, 7) significant digits, 8) activation energy, 9) frequency factor

令和 8 年度 第 1 回 京都大学大学院人間・環境学研究科 修士課程入学試験問題

専門科目 (理科)

科目名：化学・物質科学

Ⅲ. 実在気体¹⁾に関する以下の問 1～6 に答えよ。次の van der Waals 方程式²⁾を用いて、圧力³⁾ p 、絶対温度⁴⁾ T の実在気体について考える。

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

ただし、 V_m はモル体積⁵⁾、 R は気体定数⁶⁾である。また、 a と b は van der Waals 定数である。問 1 a と b の物理化学的意味をそれぞれ説明せよ。問 2 次の表には、Ar, He, NH_3 の a と b の値が示されている。Ar, He, NH_3 は、それぞれ表中の(1)から(3)のどれであるか推定せよ。また、そのように推定した根拠も答えよ。

表 気体(1)～(3)の van der Waals 定数

	(1)	(2)	(3)
$a / (\text{atm dm}^6 \text{ mol}^{-2})$	0.0341	1.337	4.169
$b / (10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1})$	2.38	3.20	3.71

問 3 臨界点⁷⁾における圧力と温度は、それぞれ臨界圧力⁸⁾ p_c 、臨界温度⁹⁾ T_c と呼ばれる。 a 、 b を、 p_c 、 T_c 、 R を用いて表せ。問 4 温度 T が一定の条件において、体積 V が変化したときの内部エネルギー¹⁰⁾ U の変化の目安となる内部圧¹¹⁾ π_T は、次の式により定義される。

$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

このとき、次の関係式を導け。

$$\pi_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

解答するにあたり、エントロピー¹²⁾ S を含む次の関係式を用いてよい。

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

問 5 等温可逆膨張¹³⁾により、この実在気体 1 mol の体積が V_1 から V_2 まで増加したときの内部エネルギー変化を求めよ。

問 6 問 5 の体積増加にともなうエントロピー変化を求めよ。

1) real gas, 2) equation, 3) pressure, 4) absolute temperature, 5) molar volume, 6) gas constant, 7) critical point, 8) critical pressure, 9) critical temperature, 10) internal energy, 11) internal pressure, 12) entropy, 13) isothermal reversible expansion

令和 8 年度 第 1 回 京都大学大学院人間・環境学研究科 修士課程入学試験問題

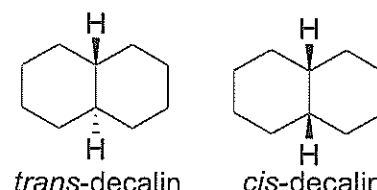
専門科目 (理科)

科目名：化学・物質科学

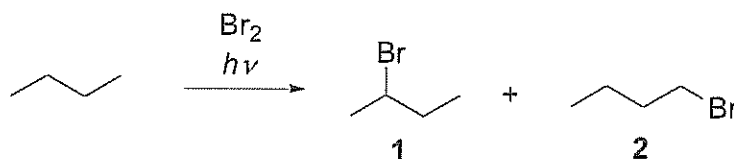
IV. 次の問 1～3 に答えよ. 解答の際, 必要に応じて図・構造式¹⁾・反応式等を用いること. なお, 反応機構²⁾の説明の際には, 電子の動き³⁾を折れ曲がった矢印⁴⁾を用いて表すこと.

問 1 次の(1)～(3)に答えよ.

- (1) phenol, 3-cyanophenol, 4-cyanophenol, 4-methylphenol, cyclohexanol を pK_a の大きい方から小さくなる順に, 構造式を書いて並べよ.
- (2) 3,3-dimethylbut-1-ene に対し, 1 当量の HBr を反応させて 2-bromo-3,3-dimethylbutane を合成しようとしたが, その構造異性体⁵⁾が主生成物⁶⁾として得られた. その主生成物が得られる反応機構を説明せよ.
- (3) *trans*-decalin と *cis*-decalin のそれぞれについて, 最も安定なす形配座⁷⁾を示せ. また, どちらの化合物が安定か, 理由とともに説明せよ.

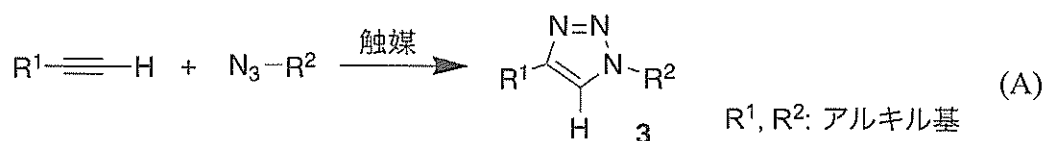


問 2 次の反応について, 下の(1)と(2)に答えよ.



- (1) 化合物 1 が得られる反応機構を説明せよ.
- (2) 化合物 1 と化合物 2 のどちらが主生成物として得られるか. 理由とともに示せ.

問 3 Click chemistry と呼ばれる次の反応(A)について, 下の (1)～(3) に答えよ.



- (1) 反応(A) は, 置換⁸⁾反応, 付加⁹⁾反応, 脱離¹⁰⁾反応, 転位¹¹⁾反応のうち, どれに該当するか答えよ.
- (2) 反応(A) では, 主生成物 3 とともに副生成物¹²⁾が生成し得る. その構造式を示せ. また, 3 が主生成物となる理由も説明せよ.
- (3) 化合物 3 は芳香族性¹³⁾を示すかどうか答えよ. また, そう判断した理由も説明せよ.

1) structural formula, 2) reaction mechanism, 3) electron flow, 4) curved arrow, 5) structural isomer, 6) major product, 7) chair form, 8) substitution, 9) addition, 10) elimination, 11) rearrangement, 12) minor product, 13) aromaticity

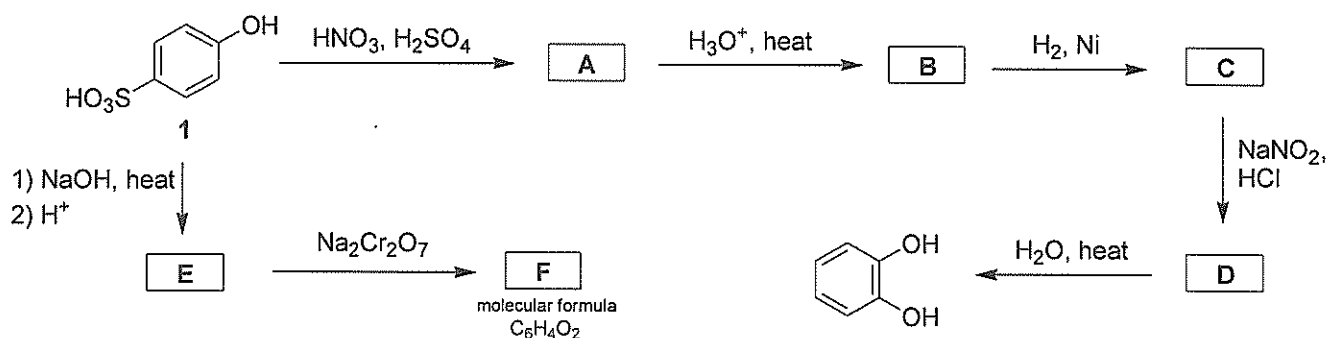
令和 8 年度 第 1 回 京都大学大学院人間・環境学研究科 修士課程入学試験問題

専門科目 (理科)

科目名：化学・物質科学

V. 次の問 1 と問 2 に答えよ.

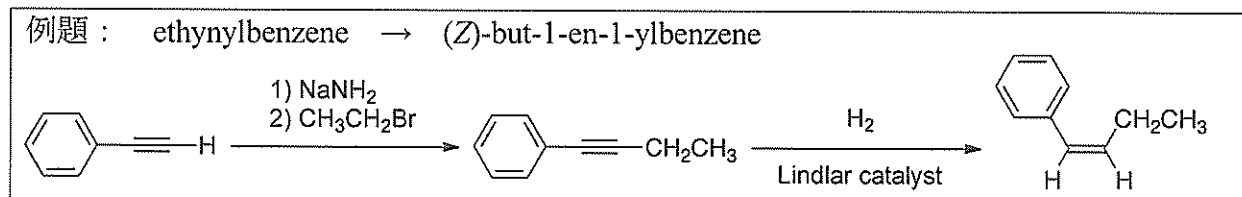
問 1 **Scheme 1** に示した反応経路¹⁾について, 次の(1)~(3)に答えよ. なお, 反応機構²⁾の説明の際には, 電子の動き³⁾を折れ曲がった矢印⁴⁾を用いて表すこと.



Scheme 1

- (1) 化合物 **A**~**F** の構造式⁵⁾を記せ.
- (2) 化合物 **1** から **A** への変換⁶⁾について, 反応機構を説明せよ.
- (3) 化合物 **C** から **D** への変換について, 反応機構を説明せよ.

問 2 例題にならって, 次の(1)~(3)の合成経路⁷⁾と用いる反応剤⁸⁾を示せ.



- (1) cyclohexanol $\rightarrow$ ethyl cyclohexanecarboxylate
- (2) cyclohexene $\rightarrow$ octa-1,7-diene
- (3) ethyl ethanoate (ethyl acetate) $\rightarrow$ 3-methylpentan-2-one

1) reaction route, 2) reaction mechanism, 3) electron flow, 4) curved arrow, 5) structural formula, 6) transformation, 7) synthetic route, 8) reagent