

## 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. 解答は, 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. 次の文章を読んで, 問 1~7 に答えよ.

銅の化合物  $\text{CuX}$  は, 立方晶構造<sup>1)</sup> をとっており, 格子定数<sup>2)</sup> は  $a = 5.42 \text{ \AA}$  である.

Avogadro 定数  $= 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ,  $\sqrt{2} = 1.41$ ,  $\sqrt{3} = 1.73$ ,  $\sqrt{6} = 2.45$  を用いてよい.

なお,  $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$  である.  $R$  は気体定数<sup>3)</sup>,  $F$  は Faraday 定数である.

- 問 1  $\text{CuX}$  が閃亜鉛鉱型構造<sup>4)</sup> であるとき, 単位格子<sup>5)</sup> に含まれる  $\text{CuX}$  という化学式単位の数を答え, 単位格子の構造を描け. ただし, X 原子は面心立方構造<sup>6)</sup> の副格子<sup>7)</sup> を形成している. Cu 原子を■, X 原子を○で表すこと.
- 問 2  $\text{Cu-X}$  の最近接原子間距離  $d$  を求めよ.
- 問 3 この化合物中の銅のイオン半径<sup>8)</sup> は  $0.60 \text{ \AA}$  である. 剛体球イオン結晶モデル (Pauling 第 1 法則) から予測される Cu カチオン周りの安定な X アニオン配位数はいくつか, 臨界イオン半径比<sup>9)</sup> を求めて答えよ.
- 問 4 この結晶の密度は  $4.14 \text{ g cm}^{-3}$  である. X の原子量<sup>10)</sup> を有効数字<sup>11)</sup> 3 桁で求め, 元素を同定せよ. Cu の原子量を  $63.5$  とする.  $5.42^3 \approx 159$  を用いてよい.
- 問 5  $\text{CuX}$  をアンモニア水溶液に溶かすと, ジアンミン錯体を形成し, 無色の溶液となった. アンモニア水溶液中で, この錯体を酸化したところ, 青色へ変化した. 酸化前後の錯体の化学式を答え, 色の変化の原因を説明せよ.
- 問 6 問 5 における酸化前後の錯体の構造の違い, および, その理由を答えよ.
- 問 7  $\text{Cu}^+$  イオンは酸性水溶液中で自発的に変化する. この反応式を書き, その平衡定数  $K$  を定義し, 標準状態における値を有効数字 1 桁で求めよ. ただし, 標準電位<sup>12)</sup> は,  $E(\text{Cu}^+(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})) = +0.52 \text{ V vs. NHE}$ ,  $E(\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}^+(\text{aq})) = +0.16 \text{ V vs. NHE}$  であり,  $\frac{RT}{F} \times \ln 10 = 0.059 \text{ V}$  とする.

1) cubic structure, 2) lattice constant, 3) gas constant, 4) zinc-blende structure, 5) unit cell, 6) face-centered cubic structure, 7) sublattice, 8) ionic radius, 9) critical ionic radius ratio, 10) atomic weight, 11) significant digits, 12) standard potential

## 専門科目 (理科)

科目名：化学・物質科学

## II. 次の文章を読んで、問1～6に答えよ.

気体分子Aが酸化物の表面で酸素Oと反応して、気体生成物AOが生成し、酸素空孔<sup>1)</sup>(酸素Oが抜けた孔)Vが生じる.



続いて酸素分子1個が2個の酸素空孔を同時に埋める.



$k_1$ ,  $k_2$ は、反応式1), 反応式2)の反応の反応速度定数<sup>2)</sup>である.

表面被覆率<sup>3)</sup>  $\theta$ は最大吸着量<sup>4)</sup>に対する吸着量の割合を示し、次式が成立する.

$$1 = \theta_O + \theta_V \quad 3)$$

ここで、 $\theta_O$ は酸素Oの被覆率を、 $\theta_V$ は最大吸着量に対する酸素空孔Vの割合を、それぞれ表している. 気体分子Aおよび酸素分子 $O_2$ の分圧<sup>5)</sup>はそれぞれ $p_A$ ,  $p_{O_2}$ とし、フガシティー係数<sup>6)</sup>は1とする. 酸化物表面と気体分子Aの反応の反応速度は、気体分子Aの分圧と、酸素Oの被覆率の積に比例する. 例えば、反応式1)の反応の反応速度 $r_1$ は次のように表すことができる.

$$r_1 = k_1 p_A^m \theta_O \quad 4)$$

ここで、 $m$ は $p_A$ に対する反応次数<sup>7)</sup>であり、 $\theta_O$ に対する反応次数は1である.

問1 反応式2)の反応の反応速度 $r_2$ と $k_2$ の関係を記せ.  
ただし、 $r_2$ は $p_{O_2}$ に対して1次であり、 $\theta_V$ に対して2次である.

問2 気体生成物AOの生成速度 $r$ と $\theta_V$ の関係を記せ.

問3  $\theta_O$ に対して定常状態近似<sup>8)</sup>を適用した場合、 $r_1$ と $r_2$ の関係を記せ.

問4 問3の定常状態近似を適用した場合、 $\theta_V$ を $p_A$ ,  $p_{O_2}$ を用いて表せ. 式中に $\theta_O$ を含んではならない.

問5  $p_{O_2}$ が一定の条件で、 $\log r$ と $\log p_A$ の関係を求めたところ、図1のようになった.  $\log p_A$ が大きな領域では、 $\log r$ は $\log p_A$ に依存しない. なぜこのような関係が得られるのかを説明せよ. 必要であれば、次の平方根の関数のMaclaurin展開を用いてもよい.

$$f(x) = \sqrt{1+x} = 1 + \frac{1}{2}x - \frac{1}{8}x^2 + Y(x^3)$$

ここで、 $Y(x^3)$ は3次以上の項を省略しているという意味である.

問6 図1を用いて、 $m$ を求める方法を述べよ.

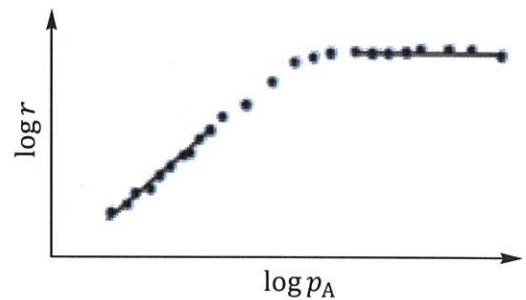


図1

1) oxygen vacancy, 2) reaction rate constant, 3) surface coverage, 4) maximum adsorption capacity, 5) partial pressure, 6) fugacity coefficient, 7) order of reaction, 8) steady-state approximation

令和 8 年度 第 2 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. 次の文章を読んで、以下の問 1~8 に答えよ。ただし、数値で解答する場合には有効数字<sup>1)</sup>を 2 桁として、その導出過程も記すこと。

物質 X は標準状態<sup>2)</sup> (1 bar) で温度 150 K から 170 K では固体または液体であり、この温度範囲の固体と液体において、標準モルエントロピー<sup>3)</sup>とモル体積は、それぞれ一定であると仮定する。下の表 1 に、標準状態における物質 X の物性値を示す。p, V, T, H, S, G はそれぞれ、圧力、体積、温度、エンタルピー<sup>4)</sup>、エントロピー<sup>5)</sup>、Gibbs エネルギー<sup>6)</sup>を示す。

表 1 物質 X の物性値 (標準状態)

融点 <sup>7)</sup>	160 K
融点における標準モル Gibbs エネルギー	-175 kJ mol <sup>-1</sup>
標準モル融解エンタルピー <sup>8)</sup>	4.80 kJ mol <sup>-1</sup>
標準モルエントロピー (固体)	155 J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
モル体積 (固体)	5.00×10 <sup>-5</sup> m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
モル体積 (液体)	5.80×10 <sup>-5</sup> m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>

- 問 1 エンタルピーの無限小の変化 dH を p, V, T, S を用いて表せ。
- 問 2 Gibbs エネルギーの無限小の変化 dG を p, V, T, S を用いて表せ。
- 問 3  $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$  と  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$  を p, V, T, S のいずれかを用いてそれぞれ表せ。
- 問 4 1 bar における物質 X (液体) の標準モルエントロピーを計算し答えよ。
- 問 5 1 bar において 160 K から 170 K に昇温したときの物質 X (液体) の標準モル Gibbs エネルギーの変化を、問 3 で得られた式をもとに計算し答えよ。
- 問 6 物質 X の液体状態と固体状態を比べたとき、温度に対する Gibbs エネルギーの変化が大きいのはどちらの状態であるかを理由とともに答えよ。
- 問 7 一定温度のもとで、圧力が 1 bar から 2 bar に変化したとき、固体のモル Gibbs エネルギーはどれだけ変化するかを、問 2 で得られた式をもとに計算し答えよ。
- 問 8 圧力が 1 bar から 2 bar に変化したとき、融点はどのように変化するかを理由とともに答えよ。

1) significant digits, 2) standard state, 3) standard molar entropy, 4) enthalpy, 5) entropy, 6) Gibbs energy, 7) melting point, 8) standard molar enthalpy of fusion

## 専門科目 (理科)

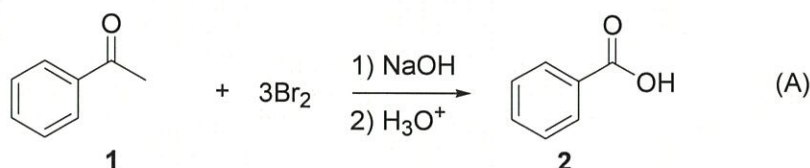
科目名：化学・物質科学

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

問 1 次の(1)～(3)に答えよ.

- (1) hexane, hex-1-yne, hex-1-ene を  $pK_a$  が大きい方から小さくなる順に構造式を書いて並べよ. また, その順序となる理由も説明せよ.
- (2) (1,1-dimethylethyl)benzene (*t*-butylbenzene) と 1-chloropropane を  $AlCl_3$  存在下で反応させた. このとき得られる主生成物<sup>5)</sup>の構造式を示せ. また, それが主生成物となる理由を説明せよ.
- (3) 2-bromo-2-methylpropane を methanol と反応させると, 2-methoxy-2-methylpropane が得られる. この反応を benzene 中で行った場合と *N,N*-dimethylmethanamide (*N,N*-dimethylformamide) 中で行った場合とでは, どちらが速く進行するか, 理由とともに示せ.

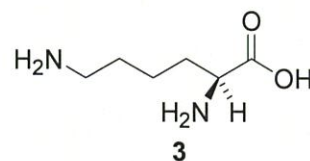
問 2 次の反応(A)について, 下の(1)と(2)に答えよ.



- (1) (A)の反応機構を説明せよ.
- (2) (A)において, 化合物 **1** と等しい物質<sup>6)</sup>の  $Br_2$  を用いても, 化合物 **2** が主生成物として得られた. この理由を説明せよ.

問 3 L-lysine **3** に関し, 次の(1)～(3)に答えよ.

- (1) **3** の立体配置<sup>7)</sup>を *R/S* 表示法<sup>8)</sup>で示せ. また, そのように解答した理由も説明せよ.
- (2) **3** の等電点 ( $pI$ )<sup>9)</sup> は 9.87 であり, glycine のそれ (5.97) に比べると大きい. その理由を述べよ.
- (3) 生体内でのアミノ酸の脱炭酸反応<sup>10)</sup>は, 酵素<sup>11)</sup>中の lysine 残基と補酵素<sup>12)</sup>中の methanoyl (formyl) 基が反応し, イミン<sup>13)</sup>が生成することにより開始される. このイミンの生成機構について説明せよ.



1) structural formula, 2) reaction mechanism, 3) electron flow, 4) curved arrow, 5) major product, 6) equimolar amount, 7) configuration, 8) *R/S* convention, 9) isoelectric point, 10) decarboxylation reaction, 11) enzyme, 12) coenzyme, 13) imine

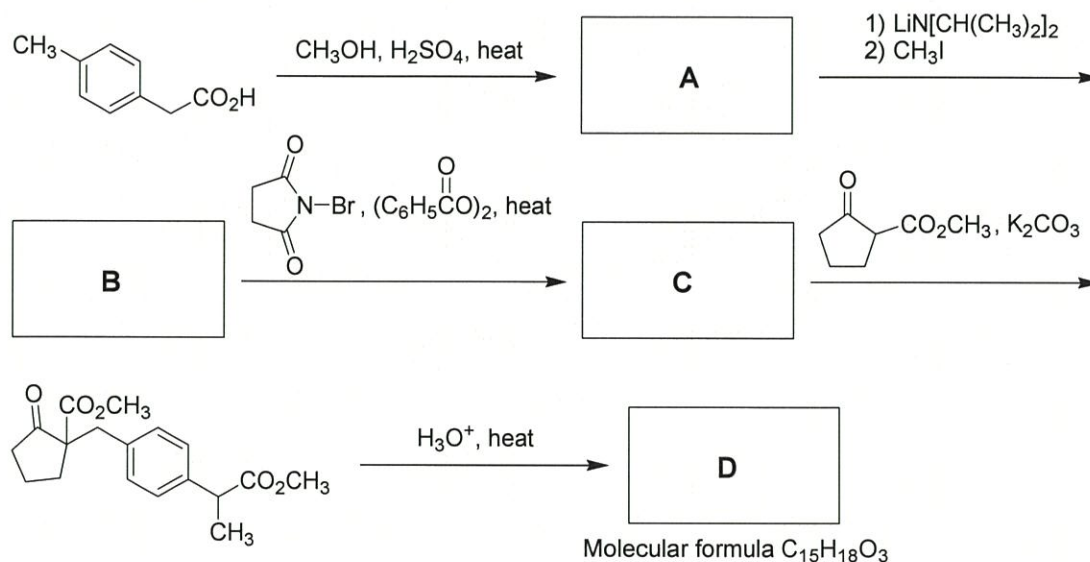
令和 8 年度 第 2 回 京都大学大学院人間・環境学研究科 修士課程入学試験問題

## 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.

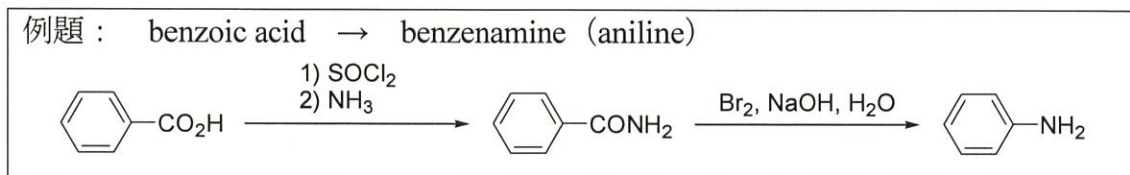
問 1 **Scheme 1** に示した反応経路<sup>1)</sup>について、次の(1)~(3)に答えよ. なお、反応機構<sup>2)</sup>の説明の際には、電子の動き<sup>3)</sup>を折れ曲がった矢印<sup>4)</sup>を用いて表すこと.



Scheme 1

- (1) 化合物 **A**~**D** の構造式<sup>5)</sup>を記せ.
- (2) 化合物 **A** から **B** への変換<sup>6)</sup>について、反応機構を説明せよ.
- (3) 化合物 **B** から **C** 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<sup>7)</sup>と用いる反応剤<sup>8)</sup>を示せ.



- (1) chlorocyclohexane → *trans*-2-chlorocyclohexan-1-ol
- (2) but-1-yne → (3*R*,4*S*)-3,4-dibromohexane
- (3) benzene → 1-bromo-3-ethylbenzene

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