

令和9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. 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. 電気化学反応<sup>1)</sup>に関する以下の問1～5に答えよ。電解質<sup>2)</sup>に溶解している酸化体Oxと還元体Redとの1電子酸化還元反応<sup>3)</sup>を考える。正味の電流密度<sup>4)</sup>  $i$  を

$$i = i_{\text{ox}} - i_{\text{red}} \quad (2)$$

と定義する。ここで、 $i_{\text{ox}}$ は部分酸化電流密度<sup>5)</sup> (酸化方向の電流密度) であり、 $i_{\text{red}}$ は部分還元電流密度である。平衡電位<sup>6)</sup>では、 $i_{\text{ox}}$ と $i_{\text{red}}$ の大きさは等しく、その値が交換電流密度<sup>7)</sup>  $i_0$ である。平衡電位から酸化方向あるいは還元方向に過電圧<sup>8)</sup>  $\eta$ を印加することにより、電極中の電子の電気化学ポテンシャル<sup>9)</sup>を変化させ、酸化反応あるいは還元反応を進行させることができる。平衡電位から  $\eta$  を加えると、酸化方向と還元方向の活性化エネルギー<sup>10)</sup>がそれぞれ次のように変化する。

$$\Delta G_{\text{ox}}^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger - \alpha F \eta \quad (3)$$

$$\Delta G_{\text{red}}^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger + (1 - \alpha) F \eta \quad (4)$$

ここで、 $\Delta G_0^\ddagger$ は平衡電位における活性化エネルギーであり、 $\alpha$  は電荷移動係数<sup>11)</sup>、 $F$  は Faraday 定数である。

問1  $i_{\text{ox}} = i_0 \exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right)$  となることを示せ。ここで、 $R$ は気体定数<sup>12)</sup>、 $T$ は熱力学温度<sup>13)</sup> (絶対温度) である。

問2  $i$  を  $\eta$  の関数として表せ。

問3  $|\eta| \ll \frac{RT}{F}$  の場合、 $\eta$  と  $i$  の関係を求めよ。また、その関係からどのようなパラメータが得られるのか、理由とともに説明せよ。

問4 十分大きなアノード過電圧 (酸化方向の過電圧)  $\eta \gg \frac{RT}{F}$  での  $\eta$  と  $i$  の関係を求めよ。

問5  $\alpha$  が 0.60、25℃において、正味の酸化電流密度と正味の還元電流密度が、 $i_0$ の100倍となるときの  $\eta$  の値を、有効数字<sup>14)</sup>2桁でそれぞれ求めよ。

ただし、25℃では、 $\frac{2.303RT}{F} = 0.059 \text{ V}$ とする。

1) electrochemical reaction, 2) electrolyte, 3) redox reaction, 4) current density,

5) anodic partial current density, 6) equilibrium potential, 7) exchange current density, 8) overpotential,

9) electrochemical potential, 10) activation energy, 11) charge transfer coefficient, 12) gas constant,

13) thermodynamic temperature, 14) significant digits

## 専門科目 (理科)

科目名：化学・物質科学

II. 二原子分子の振動運動<sup>1)</sup>に関する以下の問 1~6 に答えよ.次の調和振動子<sup>2)</sup>の Schrödinger 方程式<sup>3)</sup>を用いて, 二原子分子の振動運動を考える.

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \right] \psi_v(x) = E_v \psi_v(x)$$

ただし,  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  ( $h$  は Planck 定数),  $m$  は換算質量<sup>4)</sup>,  $k$  は力の定数,  $\psi_v(x)$  は振動波動関数<sup>5)</sup>,  $E_v$  は振動エネルギーである. また,  $v$  は振動量子数<sup>6)</sup>であり,  $v = 0, 1, 2, \dots$  の値をとる. このとき, 基底状態<sup>7)</sup> ( $v = 0$ ) の振動波動関数 $\psi_0(x)$ と第一励起状態<sup>8)</sup> ( $v = 1$ ) の振動波動関数 $\psi_1(x)$ は, 次のとおり表される.

$$\begin{aligned} \psi_0(x) &= N_0 e^{-ax^2} \\ \psi_1(x) &= N_1 x e^{-ax^2} \end{aligned}$$

ここで,  $N_0$  と  $N_1$  は規格化定数<sup>9)</sup>である.

問 1 HD 分子の振動数<sup>10)</sup>は  $H_2$  分子の振動数の何倍かを求め, 整数とその平方根を含むかたちで答えよ. ただし, D は重水素 ( $^2H$ ) であり, 力の定数は同位体<sup>11)</sup>の交換の影響を受けないものとする.

問 2  $\psi_0(x)$  と  $\psi_1(x)$  は直交<sup>12)</sup>することを示せ.

問 3  $a$  を求めよ.

問 4  $E_0$  を求め,  $E_0 \neq 0$  であることを示せ. さらに,  $E_0 \neq 0$  であることの物理学的意味を説明せよ.

問 5  $E_1 - E_0 = \hbar \sqrt{\frac{k}{m}}$  となることを示せ.

問 6 光の吸収による二原子分子の振動遷移<sup>13)</sup>  $v_f \leftarrow v_i$  の遷移確率<sup>14)</sup>は, 次の式で表される遷移双極子モーメント<sup>15)</sup>  $\mu_{fi}$  の 2 乗に比例することが知られている.

$$\mu_{fi} = \left( \frac{d\mu}{dx} \right)_{x=0} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{v_f}(x)^* x \psi_{v_i}(x) dx$$

ここで,  $\psi_v(x)^*$  は  $\psi_v(x)$  の複素共役関数<sup>16)</sup>である.  $\mu$  は電気双極子モーメント<sup>17)</sup>であり,  $\left( \frac{d\mu}{dx} \right)_{x=0}$  は二原子分子の核間距離が平衡位置 ( $x = 0$ ) から変化したときに  $\mu$  がどれだけ変化するかに対応している. このとき, 基底状態と第一励起状態の間の振動遷移は, 等核<sup>18)</sup>二原子分子では光学的に禁制<sup>19)</sup>であるのに対し, 異核<sup>20)</sup>二原子分子では光学的に許容<sup>21)</sup>であることを示せ.

- 
- 1) vibrational motion, 2) harmonic oscillator, 3) Schrödinger equation, 4) reduced mass, 5) vibrational wavefunction, 6) vibrational quantum number, 7) ground state, 8) first excited state, 9) normalization constant, 10) frequency, 11) isotope, 12) orthogonal, 13) vibrational transition, 14) transition probability, 15) transition dipole moment, 16) complex conjugate function, 17) electric dipole moment, 18) homonuclear, 19) forbidden, 20) heteronuclear, 21) allowed

## 専門科目 (理科)

科目名：化学・物質科学

## Ⅲ. 以下の文を読み、問 1～3 に答えよ。

結晶固体における内因性点欠陥<sup>1)</sup>には大別して 2 種類あり、原子が本来の格子位置から格子間位置<sup>2)</sup> (i) にずれた **ア** 欠陥と化学量論<sup>3)</sup> に従って空孔 (Vacancy) を形成する **イ** 欠陥がある。

1 対の **ア** 欠陥生成エネルギー<sup>4)</sup> を  $\Delta g$  , 同エンタルピー<sup>5)</sup> を  $\Delta h$  , 欠陥が  $n$  対生じたときの配置エントロピー<sup>6)</sup> を  $\Delta S_c$  とすると結晶の欠陥生成エネルギー  $\Delta G$  は温度  $T$  において、

$$\Delta G = n\Delta g - T\Delta S_c \quad (1)$$

で表すことができる。格子全体の各原子サイト数を  $N$  , 空孔数と格子間イオン<sup>7)</sup> の数をそれぞれ  $n_v$  ,  $n_i$  とすると、空孔欠陥の配置数<sup>8)</sup>  $\Omega_v$  は

$$\Omega_v = {}_N C_{n_v} = \text{ウ} \quad (2)$$

となり、また格子間欠陥の配置数を  $\Omega_i$  とすると  $n_i = n_v (=n)$  が成立し、

全配置総数  $W = \Omega_v \times \Omega_i$  , かつ  $\Omega_v = \Omega_i$  が成立するので、統計エントロピーに関する Boltzmann の式から、

$$\Delta S_c = \text{エ} \times \ln \left\{ \frac{N!}{(N-n)! n!} \right\} \quad (3)$$

となる。いま、 $N$  ,  $n$  ともに十分大きな数であるので Stirling の近似式 :  $\ln N! \approx N \ln N - N$  を用いると

$$\Delta S_c = \text{エ} \times [\text{オ} - n \ln n] \quad (4)$$

となり、欠陥生成エネルギー  $\Delta G$  について次式を得ることができる。

$$\Delta G = n\Delta g - \text{カ} \times \left[ N \ln \left( \frac{N}{N-n} \right) + n \ln \left( \frac{N-n}{n} \right) \right] \quad (5)$$

$n \ll N$  であること、また平衡濃度<sup>9)</sup> においては  $\left( \frac{\partial \Delta G}{\partial n} \right)_{p,T} = 0$  が成立するので欠陥濃度  $\frac{n}{N}$  について

$$\frac{n}{N} = \exp(-\text{キ}) = \exp\left(-\frac{\Delta s}{\text{ク}}\right) \times \exp\left(-\frac{\Delta h}{\text{カ}}$$

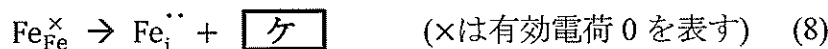
が成立することがわかる。ここで  $\Delta s$  は非配置エントロピーで、 $\Delta S_c$  より十分に小さく、温度依存性を表す指数項とは異なり、 $\exp\left(-\frac{\Delta s}{\text{ク}}\right) \approx 1$  の定数と見なしてよい。

MgO における **イ** 欠陥生成反応式は Kröger-Vink 表記を用いると

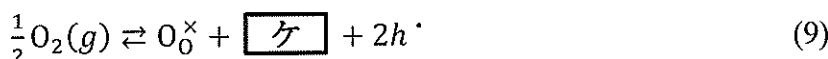


と表される。右下付きは格子内のサイト (原子または  $i$ ) を、右上付きは有効電荷<sup>10)</sup> で正、負電荷をそれぞれ「・」, 「'」の数で表す。

例えばウスタイト FeO 結晶において単純な **ア** 欠陥ができるときの反応式は



と書くことができるが、同結晶は実際にはカチオン欠損の不定比量論組成<sup>11)</sup>  $\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$  で、また大気中の酸素分圧<sup>12)</sup>  $P_{\text{O}_2}$  の上昇とともに以下の反応が進行し、結晶は酸化され **ケ** の濃度  $\delta$  は上昇する。



ここで  $h^{\bullet}$  は正孔 (ホール<sup>13)</sup>) であり、Fe のような遷移金属酸化物においては金属カチオンの酸化に寄与する。したがって同結晶の真の組成式は  $\text{Fe}_{\text{a}}^{2+} \text{Fe}_{\text{b}}^{3+} \text{O}$  と記述できる。酸化反応の

令和 9 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

平衡定数を  $K_{\text{ox}}$ , モル活性化エネルギー<sup>14)</sup>を  $\Delta G_{\text{ox}}$  とすると質量作用の法則<sup>15)</sup>と Arrhenius の関係から,

$$K_{\text{ox}} = \frac{[\text{ケ}] p^d}{P_{\text{O}_2}^c} = A \exp(-[\text{コ}]) \quad (10)$$

となり, 温度  $T$  と  $P_{\text{O}_2}$  の上昇により, 欠陥濃度 $[\text{ケ}]$ とホール濃度 $p$ , ひいてはイオン濃度 $[\text{サ}]$ が上昇することを説明できる. 結晶は  $0 < \delta \leq 0.13$  の範囲では岩塩<sup>16)</sup> 構造を保っているが,  $\delta = 0.25$  ではスピネル<sup>17)</sup> 構造へと変化する.

- 問 1  $[\text{ア}] \sim [\text{サ}]$  を適切な語句, 記号または式で埋めよ. 必要であれば, 気体定数<sup>18)</sup>  $R$ , Boltzmann 定数  $k$  を用いよ.
- 問 2 組成式  $\text{Fe}_a^{2+} \text{Fe}_b^{3+} \text{O}$  中の  $a, b$  を  $\delta$  を含む数式で, 式(10)中の次数  $c, d$  を数字で埋めよ. 導出根拠も記すこと.
- 問 3  $\delta = 0.25$  のときの Fe 酸化物は逆スピネル構造であるのに対し Co の同組成酸化物は正スピネル構造である. この事実を配位子場安定化エネルギー<sup>19)</sup> (LFSE) の観点から説明せよ. すべて高スピン状態とし,  $\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{3+}$  の  $d$  電子数はいずれも 6 である. なお,  $d^6$  イオンが八面体サイトを占めるときの LFSE は,  $-\frac{2}{5}\Delta_o$  ( $\Delta_o$  は八面体の配位子場分裂パラメータ) である.

---

1) intrinsic point defect, 2) interstitial site, 3) stoichiometry, 4) defect formation energy, 5) enthalpy, 6) configurational entropy, 7) interstitial ion, 8) number of configuration, 9) equilibrium concentration, 10) effective charge, 11) nonstoichiometric composition, 12) oxygen partial pressure, 13) positive hole, 14) molar activation energy, 15) law of mass action, 16) rock salt, 17) spinel, 18) gas constant, 19) Ligand Field Stabilization Energy

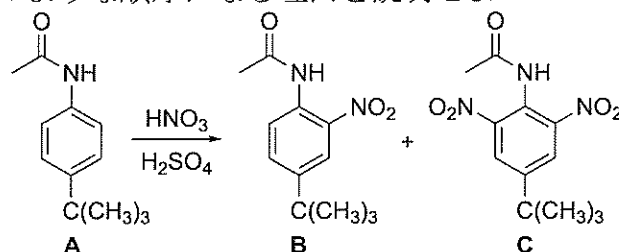
## 専門科目 (理科)

科目名：化学・物質科学

IV. 次の問1と問2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。

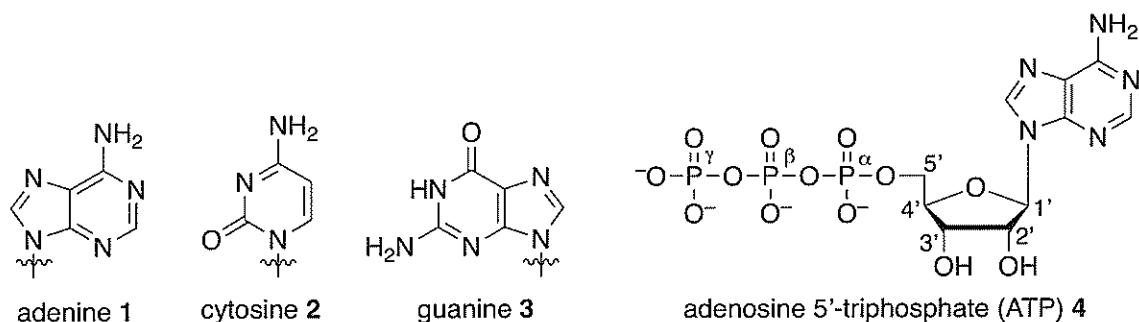
問1 次の(1)～(4)に答えよ。

- (1) phenol, 4-methoxyphenol, 3-methoxyphenol, cyclohexanol 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) (*R*)-2-bromobutane を  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  で処理すると脱離反応<sup>2)</sup>が進行した。この反応の主生成物<sup>3)</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) 分子式<sup>4)</sup>  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$  で表される化合物の構造異性体<sup>5)</sup>について, 沸点<sup>6)</sup>が高い方から低くなる順に構造式を書いて並べよ。また, そのような順序になる理由を説明せよ。
- (4) 右式に示すように, 濃硫酸<sup>7)</sup>と濃硝酸<sup>8)</sup>を用いた化合物 **A** のニトロ化反応では, モノニトロ化体 **B** が主生成物となり, ジニトロ化体 **C** はほとんど得られない。その理由を2つ説明せよ。



問2 核酸<sup>9)</sup>に関して, 次の(1)～(3)に答えよ。

- (1) 下図に示す核酸塩基<sup>10)</sup> adenine **1** には5つの窒素原子<sup>11)</sup>が存在する。その中で最も塩基性<sup>12)</sup>の弱い窒素原子はどれか, 理由とともに説明せよ。
- (2) DNA の二重らせん構造<sup>13)</sup>において, 下図に示す核酸塩基 cytosine **2** と guanine **3** との間で形成される水素結合<sup>14)</sup>を点線 (···) で示せ。
- (3) RNA 鎖の伸長<sup>15)</sup>は, ヌクレオチド鎖<sup>16)</sup>末端の ribose の 3' 位のヒドロキシ基<sup>17)</sup>と下図に示す ATP **4** の 5' 位に結合した  $\alpha$ -リン酸エステル<sup>18)</sup>部位との反応により起こる。その反応機構<sup>19)</sup>を付加-脱離機構<sup>20)</sup>に基づき説明せよ。なお, 反応機構の説明の際には, 電子の動き<sup>21)</sup>を折れ曲がった矢印<sup>22)</sup>を用いて表すこと。

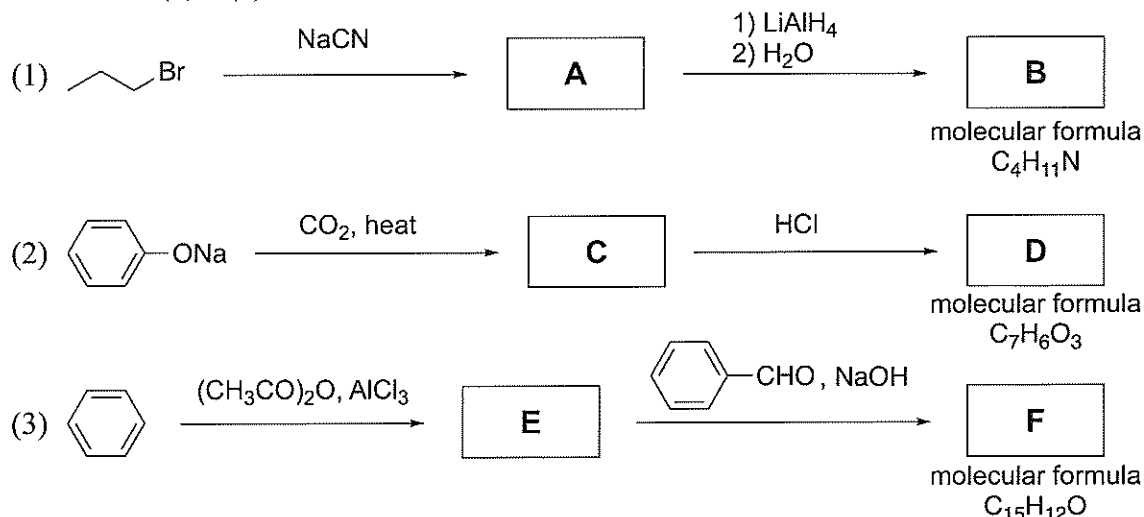


1) structural formula, 2) elimination, 3) major product, 4) molecular formula, 5) structural isomer, 6) boiling point, 7) concentrated sulfuric acid, 8) concentrated nitric acid, 9) nucleic acid, 10) nucleobase, 11) nitrogen atom, 12) basicity, 13) double stranded structure, 14) hydrogen bonding, 15) elongation, 16) nucleotide chain, 17) hydroxy group, 18) phosphoric acid ester, 19) reaction mechanism, 20) addition-elimination mechanism, 21) electron flow, 22) curved arrow

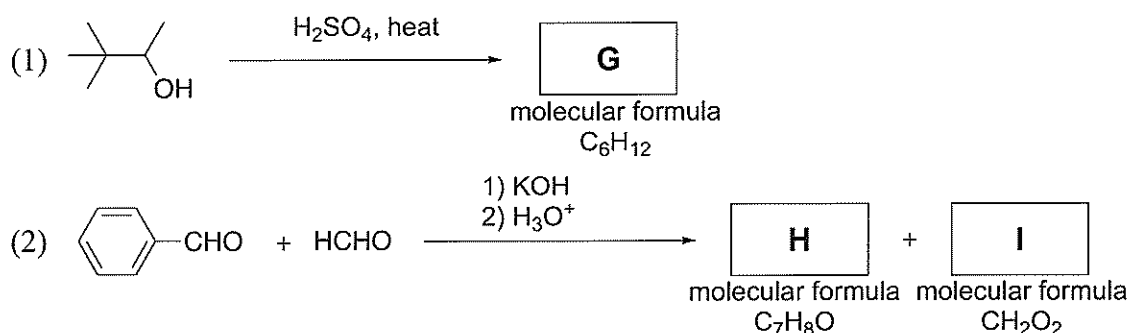
## 専門科目 (理科)

科目名：化学・物質科学

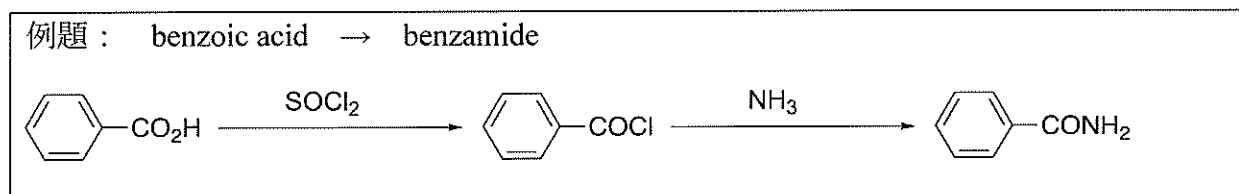
V. 次の問1～3に答えよ.

問1 次の反応(1)～(3)における化合物 **A**～**F** の構造式<sup>1)</sup>を記せ.

問2 次の反応(1)と(2)における化合物 **G**～**I** の構造式を記せ. また, 反応(1)と(2)の反応機構<sup>2)</sup>を説明せよ. なお, 反応機構の説明の際には, 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3 例題にならって, 次の(1)～(3)の合成経路<sup>5)</sup>と用いる反応剤<sup>6)</sup>を示せ.



- (1) cyclohexanone  $\rightarrow$  *trans*-2-methylcyclohexan-1-ol  
 (2) ethanol  $\rightarrow$  butan-1-ol  
 (3) 4-methylaniline  $\rightarrow$  1-bromo-3-methylbenzene

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