

# 大阪工業大学大学院

<工学研究科博士前期課程>

2025 年度外国人留学生入試問題

化学・環境・生命工学専攻

応用化学コース

外国人留学生入試

物理化学問題

1. 次の問いに答えよ。[50 点]

- 1) 水の相図(状態図)の概略を描け。(10 点)
- 2) 0℃の氷の上をスケートで滑ると氷はどのようになるか。理由とともに説明せよ。(5 点)
- 3) 「ギブズの相律」について説明せよ。(10 点)
- 4) 水の相図において、気相、液相、固相、融解曲線および蒸気圧曲線における自由度を記せ。(5 点)
- 5) 描いた図中に「三重点」を示し、これについて説明せよ。自由度についても記せ。(10 点)
- 6) 描いた図中に水が「超臨界流体」になる範囲を図示し、これについて説明せよ。(10 点)

2. 一次反応に関する以下の問題に答えよ。[20 点]

- 1) 反応速度定数  $k$  を、 $C$  (反応物の濃度)、 $C_0$  (反応物の初濃度)、 $t$  (反応時間) を用いて表せ。(途中の計算式を示すこと) (10 点)
- 2) 半減期 ( $t_{1/2}$ ) を  $k$  の関数として示せ。(5 点)
- 3) 反応開始後 100 分における反応物の濃度( $C$ )を測定した結果、反応前の濃度 (初濃度、 $C_0$ ) の  $1/10$  になっていた。反応速度定数  $k$  ( $\text{sec}^{-1}$ ) を求めよ。(  $\ln 10 = 2.3$  とする。途中の計算式を示すこと。) (5 点)

3. 次の問いに答えよ。ただし、気体定数  $R = 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  とする。 [30 点]

- 1) アレニウスの式を示せ。ただし、活性化エネルギー  $E_a$ 、気体定数  $R$ 、温度  $T$ 、頻度因子  $A$  とする。(10 点)
- 2) 反応速度定数が、25℃で  $10.50 \text{ s}^{-1}$ 、60℃で  $300 \text{ s}^{-1}$  の反応が起こっている。この反応の活性化エネルギー  $E_a$  と頻度因子  $A$  を算出せよ。(5+5 点)
- 3) 50℃における速度定数の理論値はいくらになるか答えよ。(10 点)

以上

2025 年度 大阪工業大学大学院 工学研究科 化学・環境・生命工学専攻  
 博士前期課程 応用化学コース 外国人留学生入学試験  
 無機化学問題

1. 次の用語についてそれぞれ簡潔に説明せよ。(例示してもよい) (8 点)

- (a) 有効核電荷数      (b) Lewis 酸

2. ジボランについて、以下の問いに答えよ。(8 点)

- (1) ジボランには、通常の B-H 結合が 4 個と、別の種類の結合が 2 個存在する。通常の B-H 結合を『2 中心 2 電子結合』と呼ぶのに対し、別の種類の結合は何と呼ばれるか。  
 (2) ジボランの分子構造を、結合様式が分かるように立体的に描け。

3. 三フッ化ホウ素は、単量体である。混成理論の概念を用い、以下の問いに答えよ。(20 点)

- (a) ホウ素の混成後の電子配置を、模式図で描け。(ホウ素の電子のみ、書き入れること)  
 (b) フッ素の混成軌道の種類を記せ。  
 (c) 三フッ化ホウ素と三臭化ホウ素では、どちらが強いルイス酸か。理由も記せ。  
 (d) 三フッ化ホウ素とアンモニアの反応から生じる生成物の分子構造を、VESPR 理論を用いて、非共有電子対も含めて、立体的に描け。

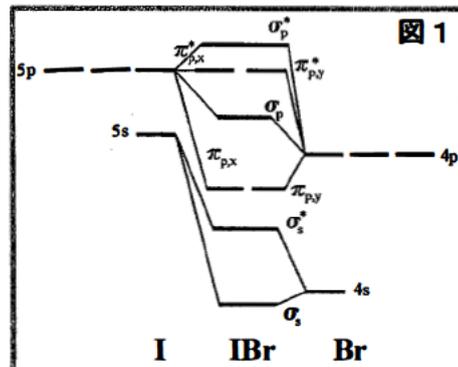
4. Cu と Cr はどちらも 4s 軌道に 1 つ電子をもつ(Cu の  $4s^1 Z_{\text{eff}} = 5.858$ , Cr の  $4s^1 Z_{\text{eff}} = 5.133$ )。Cu と Cr では、電子が抜けて陽イオン(1 価)になり易いのはどちらか、予想せよ。(5 点)

5. 結晶場理論の概念を用い、 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ に関する以下の問いに答えよ。(33 点)

- (a)  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の基底状態の d 電子配置を描け。  
 (b) (a)のスピ多重度 S を記せ。  
 (c) (a)の d 電子のみの磁気モーメント  $\mu$  を  $\mu_B$  の単位で記せ。  
 (d) (a)の配位子場安定化エネルギー LFSE を、 $\Delta_o$ を用いて記せ。  
 (e)  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 水溶液の吸収スペクトルを測定すると、d-d 遷移(スピ許容)に相当する中程度の強い吸収バンドが 360nm と 470nm に観測された。何故、2 つのピークが観測されたのか?  
 (f)  $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 水溶液の吸収スペクトルを測定すると、d-d 遷移(スピ許容)に相当する吸収バンドは 372nm と 518nm に観測された。 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ と  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ の  $\Delta_o$ の差 (kJ/mol) を、短波長側のピークを用いて計算せよ。  
 (g)  $\text{Cl}^-$  と  $\text{NH}_3$  では、どちらの配位が強いのか?  
 (h)  $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 水溶液では、d-d 遷移の他に、240nm に強い CT バンドが観測された。この吸収バンドは、{MLCT 遷移, LMCT 遷移}のどちらの電子遷移に相当するか。  
 (i)  $\text{Cr}^{3+}$ の金属イオンは、四面体構造ではなく八面体構造を取り易い。その理由を、 $\Delta_o$ と  $\Delta_t$ を使って簡潔に答えよ。(ただし、 $\Delta_t = 4/9 \Delta_o$ とする)

6. 分子軌道法の概念を用い、一臭化ヨウ素について以下の問いに答えよ。図 1 は一臭化ヨウ素の分子軌道の一部のみを示したものである。(20 点)

- (a) 電子を記入して、図 1 の分子軌道を完成せよ。  
 (b) 結合次数を記せ。  
 (c) 非共有電子対の数を記せ。  
 (d) 結合はどの分子軌道から形成されるか説明せよ。



7.  ${}_{73}\text{Ta} \sim {}_{75}\text{Re}$  の第 1 イオン化エネルギーは、ほぼ同じ(7.9 eV)である。何故か。(6 点)

[1]  $\text{Br}_2$  は 1,2-dimethylcyclohexene に anti 付加して *trans* 体生成物を与える。この反応機構を電子対の流れを示す「曲がった矢印」を用いて説明せよ。(15点)

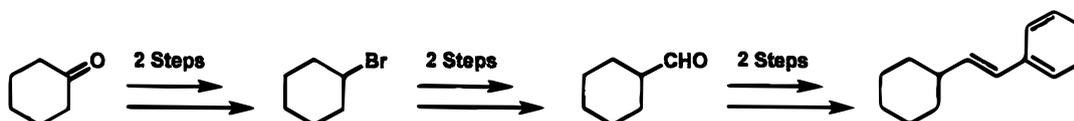
[2] ジプロモブタンについて以下の問いに答えよ。(15点)

- (a) (2*R*, 3*S*)-ジプロモブタンおよび(2*S*, 3*S*)-ジプロモブタンの骨格構造式を立体化学がわかるように記せ。
- (b) (2*R*, 3*S*)-ジプロモブタンを C2-C3 結合に沿って眺めて最も安定な配座の Newman 投影式を描け。
- (c) (2*R*, 3*S*)-ジプロモブタンと(2*S*, 3*S*)-ジプロモブタンの組み合わせはどのような関係の立体異性体か？

[3] 次に示す各分子の NMR スペクトルに関する以下の問いに答えよ。(20点)

- (a) 次の分子式をもち、その  $^1\text{H}$  NMR スペクトルが1本のピークしか示さない化合物の構造をそれぞれ記せ。 i)  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  ii)  $\text{C}_5\text{H}_{10}$  iii)  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$
- (b) *cis*-1,3-dimethylcyclohexane の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルには何本の吸収があるか、構造式を示して説明せよ。

[4] Cyclohexanone を出発物質として、次の反応式各 2 Steps (合計 6 Steps) をそれぞれ説明せよ。(20点)



[5]  $\text{NaOH}$  存在下で 2,6-ヘプタンジオンを反応させると、分子内アルドール反応により環状化合物を生成する。その反応式を記し、反応機構を電子対の流れを示す「曲がった矢印」を用いて説明せよ。(15点)

[6] benzene を出発物質として 4-bromo-2-nitrotoluene を合成する方法(用いる試薬と反応の順序)を説明せよ。3段階必要である。(15点)

以上