

1. リン酸の全濃度 $C = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$

$$K_{a1} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-] / [\text{H}_3\text{PO}_4]$$

$$K_{a2} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HPO}_4^{2-}] / [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$$

$$K_{a3} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{PO}_4^{3-}] / [\text{HPO}_4^{2-}]$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = K_{a1}[\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = K_{a2}[\text{H}_2\text{PO}_4^-] / [\text{H}_3\text{O}^+] = K_{a1}K_{a2}[\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = K_{a3}[\text{HPO}_4^{2-}] / [\text{H}_3\text{O}^+] = K_{a1}K_{a2}K_{a3}[\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{H}_3\text{O}^+]^3$$

$$\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ のモル分率 } \alpha_0 = [\text{H}_3\text{PO}_4] / C$$

$$= [\text{H}_3\text{PO}_4] / ([\text{H}_3\text{PO}_4] + K_{a1}[\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a1}K_{a2}[\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}K_{a3}[\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{H}_3\text{O}^+]^3)$$

$$= 1 / (1 + K_{a1} / [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a1}K_{a2} / [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}K_{a3} / [\text{H}_3\text{O}^+]^3)$$

$$\text{したがって, } \alpha_0 = [\text{H}_3\text{O}^+]^3 / ([\text{H}_3\text{O}^+]^3 + K_{a1}[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3})$$

2. 分配平衡に達したときの水溶液中の溶質のモル濃度 C_{aq} , 有機溶媒中の溶質のモル濃度 C_o , 水溶液の体積 V_{aq} , 有機溶媒の体積 V_o とすると,

$$D = C_o / C_{aq}$$

$$\%E = 100C_oV_o / (C_oV_o + C_{aq}V_{aq}) = 100DC_{aq} / (DC_{aq}V_o + C_{aq}V_{aq}) = 100D / (DV_o + V_{aq}) = 100D / (D + V_{aq} / V_o)$$

$$\text{ここで, } V_{aq} = V_o$$

$$\text{したがって, } \%E = 100D / (D + 1)$$

受験番号

総点

1. 原子軌道への電子の入り方に関する以下の原理または規則について説明せよ.

(a) パウリの排他原理

(b) フントの規則

(a) パウリの排他原理:

同じ原子において、四つの量子数 (n, l, m_l, m_s) が同じ組み合わせとなる電子は、1個だけしか存在しない. 三つの量子数 (n, l, m_l) で各軌道 (例えば, $1s, 2p, 3d$ 軌道など) が決まり、各軌道は電子を2個まで収容できるが、その際、2個の電子は異なるスピン磁気量子数 $m_s = 1/2$ および $-1/2$ をもたなければならないことを示している.

(b) フントの規則:

縮重した軌道に電子を順次配置する場合、それぞれの軌道にスピン平行で入る.

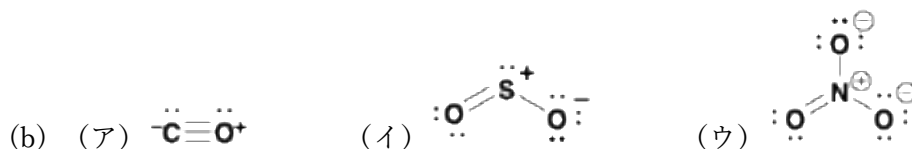
2. 次の (ア) ~ (ウ) の分子またはイオンについて、(a), (b)の問いに答えよ.

(ア) CO (イ) SO₂ (ウ) NO₃⁻

(a) 点群を記せ.

(b) すべての原子がオクテット則を満たすようにルイス構造を描け. その際、孤立電子対と形式電荷も記入せよ.

(a) (ア) C_{∞v} (イ) C_{2v} (ウ) D_{3h}



3. 酸・塩基の定義に関する(a), (b)の問いに答えよ.

(a) アレニウスの定義, ブレンステッド・ローリーの定義, ルイスの定義をそれぞれ説明せよ.

(b) ルイスの酸・塩基の定義では、ブレンステッドの定義で酸と塩基の反応と呼べない酸と塩基の反応がある. 具体例を挙げて説明せよ.

(a) ・アレニウスの酸・塩基の定義

酸は水溶液において、解離により水素イオン(H⁺ イオン)を出す物質

塩基は水溶液において、解離により水酸化物イオン(OH⁻ イオン)を出す物質

・ブレンステッド・ローリーの定義

酸はプロトン供与体, 塩基はプロトン受容体

・ルイスの定義

酸は電子対受容体, 塩基は電子対供与体

(b) $\text{BF}_3 + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{BF}_4^-$

4. 高純度シリコンに不純物としてホウ素をドーピングして得られる不純物半導体に関する次の(a)~(c)の問いに答えよ。

(a) 得られる不純物半導体の種類を答えよ。

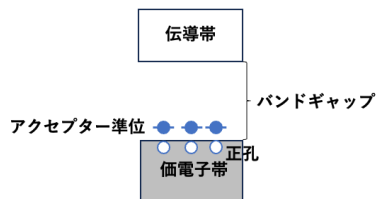
(b) 得られる不純物半導体のエネルギーバンドの模式図を不純物準位とともに描け。

(c) どのようにしてキャリアが生成するのか、キャリアの種類とともに答えよ。

(a)

p型半導体

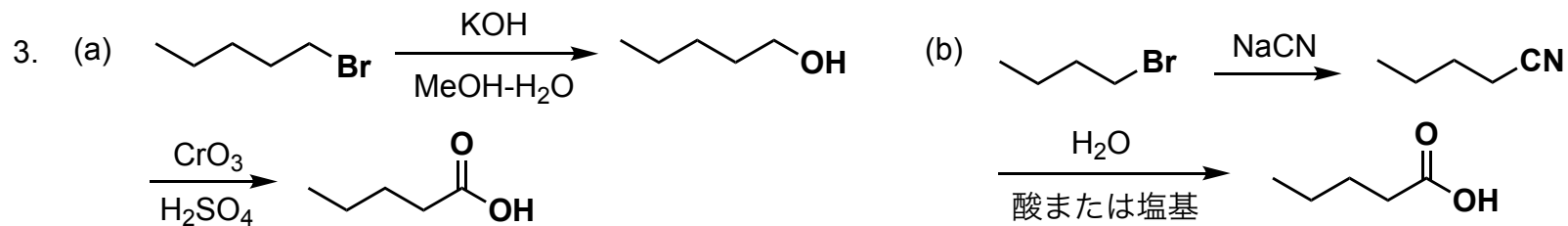
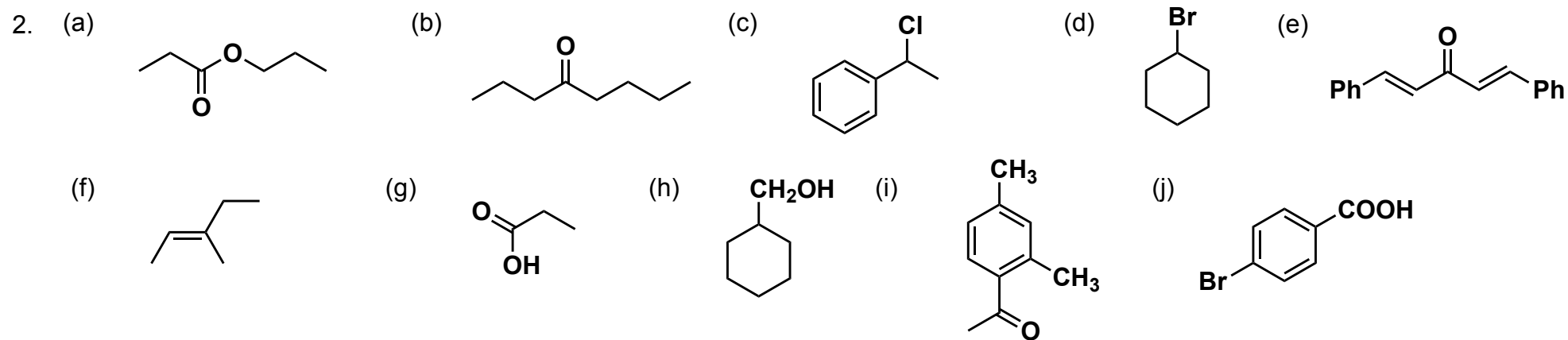
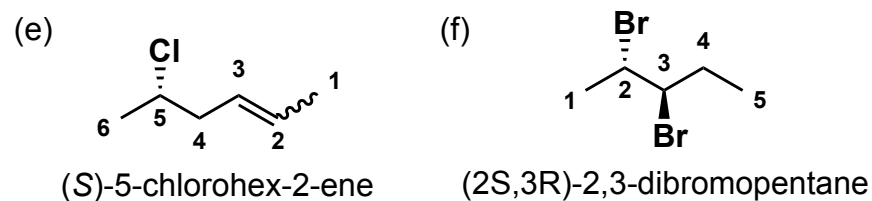
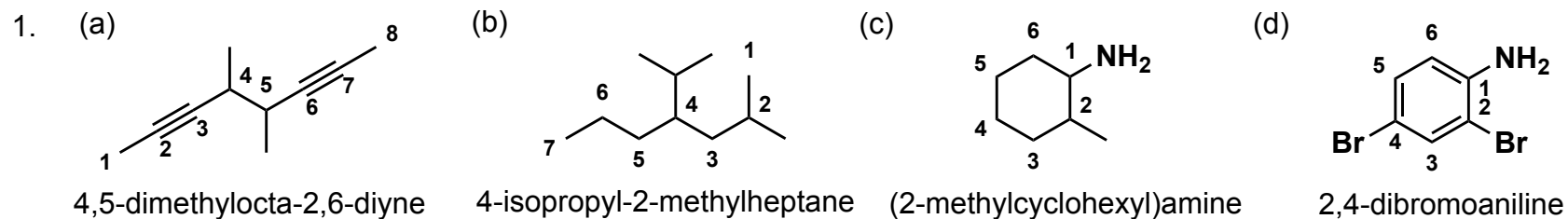
(b)



(c)

ケイ素にホウ素をドーピングすると、価電子帯の上端のすぐ上にできるアクセプター準位が小さなエネルギーで価電子帯から励起される電子を受け入れる。これにより、正孔の数が増えて伝導性が高まる

2026年大学院入試II期・専門科目(有機化学) 解答例



1.

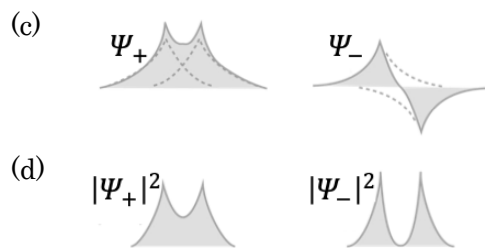
- (a) 誤. 可逆変化なので宇宙のエントロピーの変化量は0である.
 (b) 誤. 定温定圧条件下ではヘルムホルツエネルギーではなく, ギブズエネルギーを自発性の判定に用いる必要がある.
 (c) 誤. 水は固体から液体へのモル体積の変化が負である. クラペイロンの式に基づくと, この変化で固-液平衡曲線の傾きが負となり, 加圧で融点が下がる.

2.

- (a) $\exp(-100 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} / 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} / 310 \text{ K}) / \exp(-100 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} / 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} / 300 \text{ K})$
 $\cong 3.65$
 (b) $1/3.65 = 0.274$
 (c) $\exp(-E_a \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} / 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} / 300 \text{ K}) / \exp(-100 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} / 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} / 300 \text{ K}) = e^3$
 よって, $E_a = 100 \text{ kJ mol}^{-1} - 7.48 \text{ kJ mol}^{-1} = 92.5 \text{ kJ mol}^{-1}$

3.

- (a) LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*) 近似
 (b) Ψ_+ : 結合性軌道 (または 結合性分子軌道)
 Ψ_- : 反結合性軌道 (または 反結合性分子軌道)



- (e) Ψ_+ (結合性軌道) では, 2つの原子核の中間領域における電子密度が高くなっている. この負電荷を持つ高密度の電子雲が, 2つの正電荷を持つ原子核の双方を引きつける (原子核間のクーロン反発を遮蔽し, つなぎ止める) 役割を果たすため, 系全体のエネルギーが低下し安定化する. 一方, Ψ_- (反結合性軌道) では, 原子核間の電子密度がゼロ (節) となるため, 原子核同士のクーロン反発が直接働き, 系は不安定化する.

受験番号	総点