

平成30年度 総合化学院修士課程

入学試験問題

総合基礎科目（総合基礎化学）

（専門基礎科目も解答しなさい）

平成29年8月9日（水） 9:30～12:00

（専門基礎科目の試験時間を含む）

注意事項

- （1）全設問に解答しなさい。
- （2）配点は100点である。
- （3）解答は設問毎に所定の答案用紙に記入しなさい。
- （4）答案用紙の所定の欄に受験番号を必ず記入しなさい。
- （5）草案紙は2枚ある。
- （6）問題紙、草案紙は提出する必要はない。

総合化学院 総合化学専攻

試験科目	総合基礎化学 (1/4)
------	--------------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙4枚)。

設問1 以下の問 (1) ~ (5) に答えなさい。

水素原子の発光スペクトルにおける可視光領域のスペクトル線はバルマー系列とよばれ、その波長は次の式で表される。

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad \text{①}$$

ここで、 λ はスペクトル線の波長、 R_H はリュードベリ定数、 m は3以上の正の整数である。

- (1) バルマー系列は短波長側ほどスペクトル線が密になり、ある一定の波長に収斂する。この波長を、 R_H を用いた式で表しなさい。
- (2) 観測されたスペクトル線の波長は長い方から 656.3 nm, 486.1 nm, 434.0 nm, ... であった。この値をもとに R_H を計算し、有効数字4桁で答えなさい。
- (3) 水素原子の核の周りを一個の電子が円軌道を描いて運動しているとするボーアモデルでは、クーロン力と遠心力が釣り合うこと (式②) とド・ブロイの式から導かれる仮定 (式③) から電子の軌道半径 r を求めることができる。

$$m_e \frac{v^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad \text{②} \qquad m_e v r = \frac{h}{2\pi} n \quad \text{③}$$

ここで、 v は電子の速度、 m_e は電子の質量、 e は電気素量、 ϵ_0 は真空の誘電率、 h はプランク定数、 n は自然数である。 m_e 、 e 、 ϵ_0 、 h 、 n を用いて、電子の軌道半径 r を式で表しなさい。

- (4) ボーアモデルでは、水素原子における電子の全エネルギー E は

$$E = -\frac{e^4 m_e}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} \quad \text{④}$$

と表せる。式④を用いて、水素原子が $n=m$ の状態から $n=2$ の状態に変化したときの発光エネルギーを式で表しなさい。ただし、 m_e 、 e 、 ϵ_0 、 h 、 m を用いること。

- (5) 式①の R_H を、 m_e 、 e 、 ϵ_0 、 h 、および、光の速度 c を用いて表しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

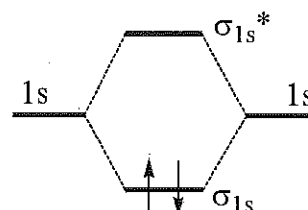
試験科目	総合基礎化学 (2 / 4)
------	----------------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙 4 枚)。

設問 2 以下の問 (1) ~ (3) に答えなさい。

(1) 酸素分子 O_2 , 超酸化物イオン O_2^- , 過酸化物イオン O_2^{2-} に関する以下の問に答えなさい。

(ア) O_2 の分子軌道エネルギー準位図と基底状態の電子配置を例にならって描きなさい。



例) 水素分子の基底状態
電子配置

(イ) O_2^{2-} と等電子構造になる等核二原子分子を化学式で答えなさい。

(ウ) O_2 , O_2^- , O_2^{2-} のうち, 常磁性を示すものをすべて選び化学式で答えなさい。

(2) 次の式で示す化学反応や状態変化のうち, $25^\circ C$ の標準状態でエントロピー変化が正になる場合を全て答えなさい。()内の記号は, それぞれ, g = 気体, l = 液体, s = 固体を示す。

- (a) $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$
- (b) $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$
- (c) $4Fe(s) + 3O_2(g) \rightarrow 2Fe_2O_3(s)$
- (d) $CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$
- (e) $HCl(g) + NH_3(g) \rightarrow NH_4Cl(s)$

(3) 金属単体の構造によくみられる結晶格子のうちの 2 種類は, 立方体を基本とした体心立方格子と面心立方格子である。金属原子を剛体球と仮定し, それぞれの格子において金属原子が空間を占める割合 (空間充填率) を 2 桁の数値 (%) で答えなさい。原子の半径 r を用いて導出過程も記述すること。

総合化学院 総合化学専攻

試験科目	総合基礎化学 (3 / 4)
------	----------------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙4枚)。

設問3 以下の問 (1), (2) に答えなさい。

(1) 次の弱酸水溶液の pH に関する文章の空欄 (ア) ~ (キ) に入る適切な式を答えなさい。ただし、化学種 X の濃度は、 $[X]$ で表すこと。

弱酸 HA (酸解離定数 K_a) が溶解した水溶液中において、以下の二つの平衡が成り立つ。



弱酸の総濃度を C_{HA} とするとき、物質収支、電荷収支、化学平衡は次のようになる。

$$\text{物質収支: } C_{\text{HA}} = \boxed{\text{ア}} \quad \text{③}$$

$$\text{電荷収支: } [\text{H}^+] = \boxed{\text{イ}} \quad \text{④}$$

$$\text{化学平衡: } K_a = \boxed{\text{ウ}} \quad \text{⑤}$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad \text{⑥}$$

$[\text{A}^-]$ を省くように式③~⑤を整理すると、 K_a は

$$K_a = \boxed{\text{エ}} \quad \text{⑦}$$

となる。式⑥と式⑦の組み合わせにより、 $[\text{H}^+]$ についての三次方程式⑧が導かれる。

$$[\text{H}^+]^3 + \boxed{\text{オ}} = 0 \quad \text{⑧}$$

式⑧を解いても良いが、近似が許される場合、以下の関係式が導かれる。

水の解離が無視できる領域では、式⑦は次のようになる。

$$K_a = \boxed{\text{カ}} \quad \text{⑨}$$

式⑨を $[\text{H}^+]$ についての二次方程式に書き直してから $[\text{H}^+]$ を求めることができる。

さらに、 $C_{\text{HA}} \gg [\text{H}^+]$ である場合、次のように $[\text{H}^+]$ を簡単に見積もることができる。

$$[\text{H}^+] = \boxed{\text{キ}} \quad \text{⑩}$$

(2) 以下の問 (ク), (ケ) に答えなさい。導出過程も記すこと。

(ク) $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ の水酸化ナトリウム水溶液の 25°C における pH を求めなさい。

(ケ) $0.0001 \text{ mol dm}^{-3}$ の硫酸カリウム水溶液のイオン強度を求めなさい。

総合化学院 総合化学専攻

試験科目	総合基礎化学 (4 / 4)
------	----------------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙4枚)。

設問4 以下の問 (1), (2) に答えなさい。

(1) アルケンと水素分子との反応によるアルカンの生成は発エルゴン反応であり、反応において放出される熱は水素化熱とよばれる。この反応は活性化エネルギーが高いため、適切な触媒を共存させた条件下で行われることが多い。以下の問 (ア) ~ (オ) に答えなさい。

(ア) アルケンの水素化の触媒として用いられる試薬を1つ、化学式で答えなさい。

(イ) 触媒が共存しない場合のアルケンの水素化反応の反応エネルギー図を描きなさい。ただし、縦軸をギブズエネルギー、横軸を反応座標とし、図中のどの部分が「生成物」、「遷移状態」、「ギブズエネルギー変化 (ΔG)」および「活性化エネルギー (ΔG^\ddagger)」に対応するのかを明示すること。

(ウ) 上の問 (イ) において触媒が共存する場合、反応エネルギー図はどのように変化するか。問 (イ) の図との違いがわかるように図示しなさい。

(エ) 3-メチル-1-ブテン (**A**) の水素化反応で生じた水素化熱は、2-メチル-2-ブテン (**B**) の水素化熱よりも大きい。その理由を100字程度で簡潔に説明しなさい。

(オ) 分子式 C_8H_{14} で表されるアルケンの構造異性体うち、水素化によってエチルシクロヘキサンを与える化合物は5種類ある。それらの構造式を全て答えなさい。また、その5種類のうち不斉炭素を持つ化合物が何種類あるかを答えなさい。

(2) 分子式 C_6H_{12} で表される非環状アルケン (**C**) は1つの不斉炭素を持つ。1 mol の **C** に1 mol の水素を付加させて得られる飽和炭化水素は不斉炭素を持たない。**C** にあてはまる化合物を構造式で答えなさい。