

2022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）

2021年8月19日（木） 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) 答案用紙は全部で4枚ある。4枚ともすべて提出しなさい。
- (6) 草案用紙は全部で2枚ある。
- (7) 問題紙、草案用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 以下の文章を読み、問(1)~(5)に答えなさい。

図1は、一成分からなる「ある物質」の低温、高圧下における状態図を表している。この物質の固相には三つの結晶形 α , β , γ がある。これらの結晶形はギブスの相律に従うものとする。点A近傍におけるモル体積変化(ΔV_m)を測定したところ、 α から γ への転移では $1.65 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$, β から γ では $2.08 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$, β から α では $0.430 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ であった。各相への転移のモルエントロピー変化(ΔS_m)の値は α から γ への転移では $1.25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, β から γ では $5.88 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, β から α では $14.59 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であった。

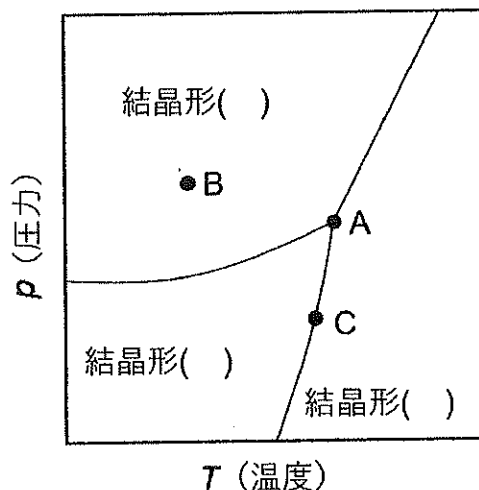


図1 ある物質の低温、高圧下における状態図

- (1) 図1のA, B, Cの各点における自由度をギブスの相律をもとに求めなさい。
- (2) 点Aは三つの異なる相が同時に平衡で共存する。この点のことを何と呼ぶのか答えなさい。また四つの異なる相が同時に共存しないことをギブスの相律を用いて理由を説明しなさい。
- (3) 温度と圧力を変化させたときの化学ポテンシャル(μ)の変化を表す式を記しなさい。
- (4) 問(3)で求めた式より状態図中に示されている曲線の傾きを表す式を導きなさい。
- (5) 三つの結晶形 α , β , γ が図1中のどこの相に対応するのか答えなさい。

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) NO, NO⁺, NO⁻分子に関して, 以下の問(ア)～(ウ)に答えなさい。

- (ア) NO⁻分子の結合次数を答えなさい。
- (イ) 結合距離を小さい順に答えなさい。
- (ウ) 常磁性を示すものを全て答えなさい。

(2) 下記の結晶固体中の常温常圧における指定された原子またはイオンの配位数を答えなさい。

- (エ) NaCl結晶中のCl⁻イオン
- (オ) CsCl結晶中のCl⁻イオン
- (カ) ルチル型TiO₂結晶中のTi⁴⁺イオン
- (キ) Si結晶中のSi原子

(3) 図1に示したケテラーの三角形は, ポーリングの電気陰性度の平均($\chi_{平均}$)に対して, 電気陰性度の差($\Delta\chi$)をプロットすることで, 二元系化合物の結合の種類を分類する。例えばAlとOはそれぞれ1.61と3.44の電気陰性度をもつため, Al₂O₃は図中の点(d)にプロットされる。また, Csの電気陰性度は最小の0.79であり単体のCsは点(e), Fの電気陰性度は最大の3.98でありF₂分子は点(f)にプロットされる。以下の問(ク), (ケ)に答えなさい。

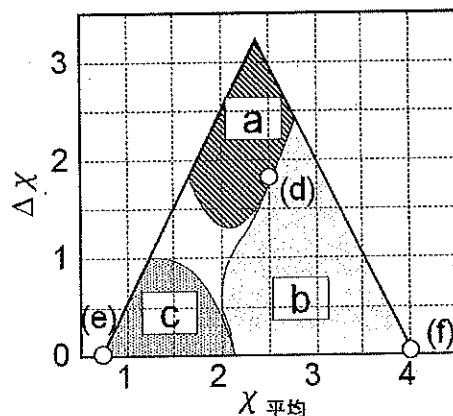


図1 ケテラーの三角形

(ク) 図中の領域(a), (b), (c)に対応するもっとも適切な語句を以下から選び, 記号で答えなさい。

- i) 水素結合性
- ii) イオン結合性
- iii) 共有結合性
- iv) 配位結合性
- v) 金属結合性

(ケ) 次の仮想的な元素A, B, C, Dはそれぞれ3.9, 3.2, 2.2, 1.0の電気陰性度をもつ。化合物AC, AD, BC, BDを共有結合性の小さい順番に答えなさい。

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)～(3)に答えなさい。ただし、すべての化学種の活量係数を1.0とし、Naの原子量を23、Oの原子量を16、Hの原子量を1.0、 $10^{-0.2}$ を0.63とする。

- (1) 酢酸(CH_3COOH)が酢酸イオン(CH_3COO^-)と水素イオン(H^+)に解離するときの解離定数を K_a とする。
- 1) この反応の平衡式を答えなさい。
 - 2) 酢酸の解離定数 K_a を示す式を答えなさい。
 - 3) この溶液のpHを示す式を、 $\text{p}K_a$ と各成分の濃度を用いて答えなさい。
- (2) $0.500 \text{ mol dm}^{-3}$ の酢酸水溶液と $0.500 \text{ mol dm}^{-3}$ の酢酸ナトリウム水溶液を混合し、酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液を1.000 L調製する。酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液のpHを4.55にするためには、何mLの酢酸水溶液と何mLの酢酸ナトリウム水溶液を用いばよいか。それぞれ有効数字3桁で答えなさい。ただし、酢酸の $\text{p}K_a$ は4.75 ($K_a = 1.78 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)、酢酸ナトリウムは水中で完全に解離しており、解離した酢酸の濃度は加えた酢酸ナトリウムの濃度より十分に小さく、混合による体積変化は無視できるものとする。
- (3) 37°C で濃度 $0.1000 \text{ mol dm}^{-3}$ の酢酸水溶液500.0 mLと $0.1000 \text{ mol dm}^{-3}$ の酢酸ナトリウム水溶液500.0 mLを混合して、酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液1.000 Lを調製した。ただし、 37°C における酢酸の解離定数(K_a)は $2.700 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ 、酢酸ナトリウムは水中で完全に電離しているものとし、混合による体積変化は無視できるものとする。
- 1) イオン強度 I を求める一般式を答えなさい。式の記述に用いるイオンの電荷数およびモル濃度はそれぞれ z および c とすること。
 - 2) この緩衝液のイオン強度を有効数字4桁で求めなさい。計算に用いた式とその値をそれぞれの解答欄に答えなさい。

総合化学院 総合化学専攻

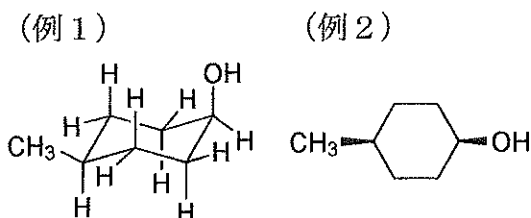
試験科目

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 次の文章を読み、以下の問(1)～(5)に答えなさい。

シクロヘキサノンと C_2H_5MgBr の反応で、第3級アルコール **A** が得られた。**A** はアルケン **B** および **C** に対して、酸触媒条件下で水の付加を行った際にも生成した。一方で、アルケン **B** および **C** に対してヒドロホウ素化-酸化の反応を行うと、**A** と異性体の関係にあるアルコール **D** および **E** がそれぞれ得られた。**D**は不斉中心を一つ、**E**は不斉中心を二つもつ化合物である。



- (1) アルコール **A** の IUPAC 名を答えなさい。
- (2) アルコール **D** には、シクロヘキサン部分の環反転により相互変換する二つの配座が存在する。より安定な配座の構造を、例1にならって答えなさい。ただし、鏡像異性体のどちらを答えてもよいものとする。
- (3) アルコール **E** には、シクロヘキサン部分の環反転により相互変換する二つの配座が存在する。より安定な配座の構造を、例1にならって答えなさい。ただし、鏡像異性体のどちらを答えてもよいものとする。
- (4) アルケン **B** および **C** のオゾン分解を行って得られるカルボニル化合物のうち、分子量が最も小さいものについて、その構造式を例2にならって答えなさい。
- (5) 不斉炭素を有するアルケン **F** はアルケン **B** および **C** の異性体であり、接触水素添加を行うと、**B** および **C** から水素添加によって生じるものと同一の生成物を生じる。**F** に該当する化合物のうち一つを選び、その構造式を例2にならって答えなさい。ただし、鏡像異性体のどちらを答えてもよいものとする。