

2023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）

2022年8月9日（火） 9：30～12：00

（専門基礎科目の試験時間も含む）

### 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 以下の問 (1) および (2) に答えなさい。

(1) 反応  $(1/2)X_2 + (1/2)Y_2 \rightarrow X-Y$  を考える。以下の問 (ア) ~ (エ) に答えなさい。

- (ア) 273 K, 1 atm での反応エンタルピー  $\Delta_r H_{273}$  を, この温度圧力条件での X-X, Y-Y および X-Y の結合解離エネルギー  $D_{XX}$ ,  $D_{YY}$  および  $D_{XY}$  を用いて示しなさい。
- (イ) この反応にともなう定圧熱容量変化  $\Delta C_p$  は温度に依存しないとする。この反応の 298 K における標準反応エンタルピー  $\Delta_r H^\circ$  を,  $\Delta_r H_{273}$  と  $\Delta C_p$  を用いて示しなさい。
- (ウ) この反応にともなう標準反応ギブスエネルギーを  $\Delta_r G^\circ$ , 標準反応エントロピーを  $\Delta_r S^\circ$  とするとき, 標準圧力  $p^\circ$  におけるこの反応の平衡温度  $T$  を示しなさい。
- (エ) 298 K においてこの反応が自発的に進むための  $\Delta_r H^\circ$  の条件について,  $\Delta_r S^\circ$  を含む式を用いて説明しなさい。

(2) ある水溶液の浸透圧が 283 K で 412 kPa であった。以下の (オ) および (カ) の値を有効数字三桁で求めなさい。ただし, 気体定数を  $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , 水の密度を  $1.00 \text{ kg dm}^{-3}$ , 水の凝固点降下定数を  $1.86 \text{ K kg mol}^{-1}$  とする。

- (オ) この溶液のモル濃度を答えなさい (単位を  $\text{mol dm}^{-3}$  とする)。
- (カ) 凝固点は水の凝固点よりも何ケルビン下がるかを答えなさい。

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)および(2)に答えなさい。

(1) 二原子分子の分子軌道に関する以下の問(ア)～(ウ)に答えなさい。

(ア) O<sub>2</sub>分子の分子軌道エネルギー準位図と基底状態の電子配置を図1にならって描きなさい。ただし、すべての原子軌道と分子軌道を描くこと。

(イ) O<sub>2</sub>分子, O<sub>2</sub><sup>+</sup>分子, O<sub>2</sub><sup>-</sup>分子の結合次数を求め、予想される結合エネルギーの順序を小さい順に答えなさい。

(ウ) 次の(a)～(c)の二原子分子の結合次数およびそれぞれの分子の予想される磁性(常磁性または反磁性)を答えなさい。

- (a) B<sub>2</sub>            (b) N<sub>2</sub>            (c) CO

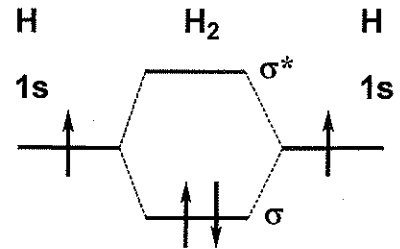


図1 水素分子の基底状態の電子配置

(2) 以下の問(エ)および(オ)に答えなさい。

(エ) NaCl型結晶において剛体球モデルを考える。陽イオンの半径( $r_c$ )と陰イオンの半径( $r_a$ )の比( $r_c/r_a$ )が最小となる場合の半径比を求めなさい。

(オ) 距離  $r$  離れた2つの荷電粒子(電荷  $e_1, e_2$ )の間に働く静電相互作用によるエネルギー  $E$ は、以下の式で与えられる。次の問(d)および(e)に答えなさい。

$$E = \frac{e_1 \times e_2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (\epsilon_0 \text{は真空の誘電率})$$

(d) 一価の陽イオンと陰イオンが交互に並んでいる1次元結晶を考える。ある陽イオンに着目し、その陽イオンと第4近接までのイオンとの相互作用に基づく静電相互作用エネルギーの和を求める式を答えなさい。ただし、イオンを点電荷とみなし、最近接のイオン間の距離(点電荷間の距離)を  $a$ 、電気素量を  $e$  とする。

(e) NaCl結晶において、あるNa<sup>+</sup>イオン一つに着目し、そのNa<sup>+</sup>イオンと第2近接までのイオンとの相互作用に基づく静電相互作用エネルギーの和を求める式を書きなさい。ただし、イオンを点電荷とみなし、最近接のNa<sup>+</sup>イオンとCl<sup>-</sup>イオン間の距離(点電荷間の距離)を  $a$ 、電気素量を  $e$  とする。

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)～(4)に答えなさい。

- (1) 活量  $a_i$  を活量係数  $f_i$  とイオン濃度  $C_i$  を用いた式で示しなさい。
- (2) HCl の高濃度溶液 ( $0.500 \text{ mol dm}^{-3}$ ) と希薄溶液 ( $0.0100 \text{ mol dm}^{-3}$ ) に関して、 $\text{H}^+$  の活量  $a_{\text{H}^+}$  および pH を求め有効数字三桁で答えなさい。ただし、高濃度溶液と希薄溶液における活量係数  $f_i$  は、それぞれ  $0.757$  および  $0.904$  とする。
- (3) 上記の希薄溶液では活量を考慮せずに計算した pH が問(2)で求めた値とほぼ等しくなるのに対し、高濃度溶液では活量を考慮せずに計算した pH は問(2)で求めた値と大きく異なる。その理由を 100 字以内で答えなさい。
- (4)  $0.20 \text{ mol dm}^{-3}$  の酢酸水溶液と  $0.20 \text{ mol dm}^{-3}$  の酢酸ナトリウム水溶液を混合して pH4.6 の緩衝溶液  $0.10 \text{ L}$  を作るには各溶液を何 mL ずつ混ぜればよいか。また、この緩衝溶液のイオン強度はいくつになるか。酢酸の酸解離定数を  $K_a = 1.75 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  とし、酢酸ナトリウムは完全解離するとして計算し、有効数字二桁で答えなさい。ただし、溶液の混合による体積変化は無視できるものとする。

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。

2-ブテンには *E* および *Z* の立体異性体があり、二重結合をはさんで向かい合う置換基の違いのため、その安定性は異なる( $\Delta G^\circ = 2.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ )。両異性体は通常安定に存在するが、2-ブテンの溶液に触媒量の酸を添加すると、a) 中間体 A を経由して立体異性体の相互変換が起こった。b) (*E*)-2-ブテンに酸を添加して25 °Cで反応させ平衡に達した後、異性体の比率は一定となり、(*E*)-体のモル分率は0.75となった。また、(*E*)-2-ブテンに対して酸を添加し、80 °Cで反応をさせた場合、25 °Cでの反応と比べて、平衡に達するまでの時間は 、(*E*)-体のモル分率は .

- (1) 中間体 **A** の構造式を描きなさい。
- (2) 下線部 a) の反応について、中間体 **A** から構造異性体である 1-ブテンは生成しなかった。その理由を簡潔な文章で答えなさい。
- (3) 下線部 b) の反応について、(*Z*)-2-ブテンに対して酸を添加した場合、25°Cで十分な時間反応をさせた後、(*Z*)-体のモル分率はいくらになるか答えなさい。
- (4)  $\Delta G^\circ$  が 25 °C と 80 °C で変化しないものとしたとき、空欄  及び  にあてはまる、最も適切な語句を選んで答えなさい。

空欄  (長くなり、 短くなり、 同じであり)

空欄  (大きくなる、 小さくなる、 変化しない)

- (5) 中間体 **A** がベンゼンと反応した場合に生じる炭素数 10 の炭化水素の構造を書きなさい。