

2026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）

2025年8月6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) 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 / 5)
------	----------------

(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) ~ (6) に答えなさい。

1890年にリュードベリは、水素原子からの発光スペクトルが次の式①で記述できることを示した。

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (n_1 < n_2) \quad \text{①}$$

ここで $\tilde{\nu}$ はスペクトル線の波数、 λ はスペクトル線の波長、 R_H はリュードベリ定数、 n_1, n_2 は整数である。水素原子スペクトルを構成する最初の4系列は表1でまとめられる。

表1 水素原子スペクトルを構成する最初の4系列

系列名	n_1	n_2	波長の領域
ライマン	1	2, 3, 4, ...	紫外
バルマー	2	3, 4, 5, ...	可視
[A]	3	4, 5, 6, ...	近赤外
ブラケット	4	5, 6, 7, ...	赤外

- (1) [A] に入る語句を答えなさい。
- (2) [A] の系列で最も長い波長のスペクトル線は 1875 nm であった。このとき、リュードベリ定数 R_H を有効数字4桁で、 m^{-1} の単位で求めなさい。解答欄には値だけでなく、計算の過程も書きなさい。
- (3) 問(2)で求めたリュードベリ定数 R_H を用いて、バルマー系列で最も長い波長の値を計算して有効数字4桁で、nmの単位で求めなさい。また、その光の色を答えなさい。人間の目に見えない場合は「見えない」と書きなさい。

(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

試験科目	総合基礎化学 (2/5)
------	--------------

- (4) リュードベリ定数はボーアの原子モデルを利用して、導出することができる。このモデルでは水素原子中の電子は原子核に対するクーロン力と遠心力が釣り合うと考え、次の式②で表される。

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r} \quad (2)$$

ここで e は電気素量, ϵ_0 は真空の誘電率, r は円軌道の軌道半径, m は電子の質量, v は電子の速度である。電子の全エネルギー E は運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和であるので、次の式③で表される。

$$E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (3)$$

全エネルギー E には速度 v と半径 r という二つの未知の変数があるので、式②を用いて速度 v を消去して、 r だけの関数として書き表しなさい。

- (5) 問(4)で得られた式では r が任意の値を取れるので、エネルギーの値も任意となり、離散的なエネルギーをとるという現実と合致しない。そこで、角運動量 mvr が $h/2\pi$ の正の整数倍であるというボーアの量子条件 ($mvr = nh/2\pi$) を導入する。この条件と式②から次の式④が得られる。

$$r = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2} n^2 \quad (4)$$

ここで h はプランク定数である。式④を利用して、全エネルギー E を n の関数として表しなさい。

- (6) ライマン系列の最も長い波長のスペクトル線が 121.8 nm であるとする。この波長は問(5)で得られた全エネルギー E の $n=1$ と $n=2$ のエネルギー差に相当する。これらからプランク定数 h の値を有効数字4桁で求めなさい。

ただし、 $m=9.109 \times 10^{-31}$ kg, $e=1.602 \times 10^{-19}$ C, $\epsilon_0=8.854 \times 10^{-12}$ C²N⁻¹m⁻², 真空中の光の速度 $c=2.998 \times 10^8$ m s⁻¹ を使いなさい。

総合化学院 総合化学専攻

試験科目	総合基礎化学 (3/5)
------	--------------

(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) 分子 (a) ~ (d) について、以下の問1) および2) に答えなさい。

- (a) O₃ (b) NH₃ (c) HCHO (d) SF₄

- それぞれの分子のルイス構造式 (点電子構造式) を描きなさい。形式電荷がある場合は記載すること。
- それぞれの分子の立体構造をあらわす最も適切な言葉を次の (あ) ~ (け) から選び、記号で答えなさい。

(あ) 直線形	(い) 折れ線形	(う) 三角形
(え) 平面四角形	(お) 正四面体形	(か) 三方錐形 (三角錐形)
(き) 三方両錐形	(く) シーソー型	(け) 正方ピラミッド形

(2) 1気圧における氷の結晶の単位胞は図に示したものとする。ただし、水素原子は示しておらず、酸素原子はすべて単位胞の内部にあり図示されている。これについて、以下の問1) ~ 5) に答えなさい。

- 水分子における H-O-H の角度は約 105° で、これは正四面体の中心から2つの頂点を見込む角度に近い。この理由を「孤立電子対」という単語を使って説明しなさい。
- 氷におけるもっとも近い酸素原子間距離はどれも同じであるとして、酸素原子の酸素原子による配位数を答えなさい。
- 図の六方格子の格子定数が $a = 4.51 \text{ \AA}$, $c = 7.35 \text{ \AA}$ であるとき、氷の密度を有効数字3桁で求めなさい。原子量を H: 1.01, O: 16.0, アボガドロ数を 6.02×10^{23} とする。
- 1気圧で融点にある液体の水の密度は氷の密度よりも大きい。この理由を氷の結晶構造をふまえて簡潔に説明しなさい。
- 氷の昇華エンタルピーは約 51 kJ mol^{-1} であるのに比べ、水の融解エンタルピーは約 6 kJ mol^{-1} と小さい値である。この違いの理由を、液体の水における分子間の結合と関連させて簡潔に説明しなさい。

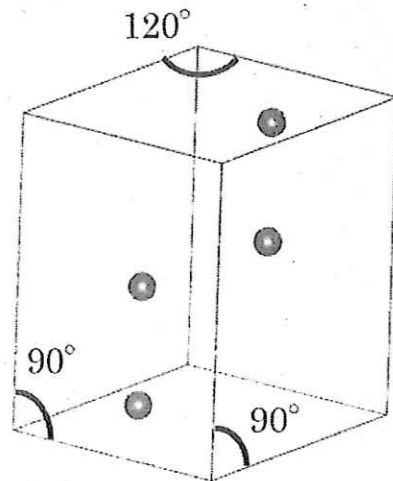


図: 氷の結晶構造モデル (酸素原子のみ表示)

総合化学院 総合化学専攻

試験科目	総合基礎化学 (4/5)
------	--------------

(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)～(5)に答えなさい。ただし、すべて標準状態の水溶液を考えるものとする。

- (1) 活量と活量係数についてそれぞれ説明しなさい。
- (2) 熱力学的平衡定数と濃度平衡定数の違いを「イオン強度」という語句を用いて説明しなさい。
- (3) 活量 a_i を活量係数 f_i とイオン濃度 C_i を用いて式で示しなさい。
- (4) $0.010 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KNO}_3$ 溶液に対する $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の溶解度を計算したい。
 - (a) KNO_3 溶液のイオン強度 μ (mol dm^{-3}) を求めなさい。
 - (b) 活量を用いた場合および活量を無視した場合の $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の溶解度を求めなさい。各イオン強度における活量係数には表1を用い、計算に用いた Fe^{3+} および OH^- の活量係数を示しなさい。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の熱力学的溶解度積は $K_{\text{sp}} = 2.0 \times 10^{-39} \text{ mol}^4 \text{ dm}^{-12}$ として計算しなさい。

表1 各イオン強度における活量係数 f

イオン	イオン強度		
	$0.010 \text{ mol dm}^{-3}$	$0.050 \text{ mol dm}^{-3}$	0.10 mol dm^{-3}
K^+	0.90	0.81	0.81
NO_3^-	0.90	0.81	0.81
OH^-	0.90	0.81	0.76
Fe^{3+}	0.44	0.24	0.18

- (5) $0.0200 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_3$ 溶液の pH を有効数字3桁で求めなさい。ただしアンモニウムイオンの酸解離定数は $K_a = 5.70 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$ とし、活量係数は1.00 とする。解答に至る過程も書きなさい。

総合化学院 総合化学専攻

試験科目

総合基礎化学 (5 / 5)

(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)～(4)に答えなさい。

単純なシクロアルカンでは、①角ひずみ、②ねじれひずみ、③立体ひずみを考えることで、分子の構造(配座)やその優先性を理解することができる。シクロプロパンの炭素骨格は平面構造であるが、シクロブタンの場合に非平面となるのは、おもに(あ)が解消できるためである。(い)の無いシクロヘキサンのいす形は、最安定構造であるが、同じく(い)の無い⁽ⁱ⁾舟形はエネルギーの高い遷移状態の構造と考えられる。

置換基を一つ有するシクロヘキサンは、環反転で相互変換可能な二つの配座(安定配座、準安定配座)として存在可能であり、⁽ⁱⁱ⁾1,3-ジアキシャル相互作用の存在する構造はエネルギーの高い準安定配座である。

- (1) 空欄(あ)および(い)にあてはまる語句を①～③から選び記号で答えなさい。
- (2) 下線部(i)に関して、舟形のシクロヘキサンを立体的に図示し(水素原子も省略しないこと)、どの部分にどのようなひずみが存在するのかを書きなさい。ひずみが複数ある場合にはすべてについて示しなさい。
- (3) メチルシクロヘキサンについて、環反転により相互変換可能な二つの配座のエネルギー差が 7.2 kJ mol^{-1} であることを参考にして、*trans*-1,4-ジメチルシクロヘキサンおよび *cis*-1,4-ジメチルシクロヘキサンについて、環反転前後のエネルギー差を、それぞれ計算して書きなさい。
- (4) 下線部(ii)に関して、*trans*-1,4-ジメチルシクロヘキサンの準安定配座を図示し、どの部分に1,3-ジアキシャル相互作用が存在するのかを書きなさい。相互作用が複数ある場合にはすべてについて示しなさい。