

令和3年度学群編入学試験

# 理工学群化学類

学 力 検 査

(専門科目)

問 題 冊 子

## 注意事項

- ① 問題Ⅰ～Ⅲの全問題について解答すること。
- ② 解答用紙は各問題に対して1枚使用し、それぞれの解答用紙には「問題Ⅰ」のように問題番号を明記すること。
- ③ 解答が書ききれない場合には、「裏へ」と明記して、その解答用紙の裏面に続けて書くこと。
- ④ 計算が必要な問題については計算過程も示すこと。
- ⑤ 下書き用紙は採点しない。
- ⑥ 試験時間は120分です。

問題 I 次の問 1, 問 2 に答えよ.

問 1 原子および分子の性質について, 次の 1) ~ 4) に答えよ.

1) 分子の第一イオン化エネルギーおよび電子親和力について, 下記のキーワードを用いてそれぞれ説明せよ. ただし, キーワードは何回用いても良い.

キーワード: HOMO, LUMO, 真空準位

2)  $\text{BCl}_3$  は平面構造をとり,  $\text{PCl}_3$  は三角錐構造をとる. この立体構造の違いについて, 混成軌道の観点から説明せよ.

3)  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  水溶液の d-d 吸収帯に比べ,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  水溶液の d-d 吸収帯は長波長側にシフトする. この理由について, 分光化学系列の観点から説明せよ.

4) 放射性同位体の放射壊変について, 半減期  $T_{\text{half}}$  (s) と壊変定数  $\lambda$  ( $\text{s}^{-1}$ ) との関係を表す式を示せ.

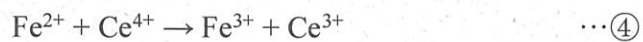
(次ページに続く)

問2 次の1) ~ 3) に答えよ.

- 1) 次の①~③の酸化還元反応式をもとに, 純水中において AgCl および AgI のうち溶解度積  $K_{sp}$  が小さいのはどちらか理由とともに示せ. ただし,  $\Delta G = -(RT/nF) \ln K_{sp}$  であり,  $\Delta G$  は反応のギブズ自由エネルギー変化,  $R$  は気体定数,  $T$  は温度,  $n$  は反応に関与する電子数,  $F$  はファラデー定数である. また,  $E^0$  は各反応の標準酸化還元電位を示す.



- 2)  $0.10 \text{ mol dm}^{-3}$  の  $\text{Fe}^{2+}$  水溶液を  $0.10 \text{ mol dm}^{-3}$  の  $\text{Ce}^{4+}$  水溶液で滴定する. この滴定における酸化還元反応は④式で表される. この滴定の半当量点における溶液の電位  $E$  を有効数字 2 桁で求めよ. ただし, ④式以外の反応は無視できるものとし, 活量係数は全て 1 とする. また, 必要であれば⑤, ⑥式を参照せよ.



- 3) 2) の滴定が当量点に達したときの溶液の電位  $E$  を有効数字 2 桁で求めよ.

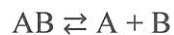
問題 II 次の問 1 ~ 3 に答えよ。

問1 単原子理想気体に関する次の1) ~ 5) に答えよ。ただし気体定数  $R$  の値を  $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  とする。

- 1)  $2.00 \text{ mol}$  の単原子理想気体の定容熱容量  $C_V$  を有効数字2桁で答えよ。
- 2)  $2.00 \text{ mol}$  の単原子理想気体の定圧熱容量  $C_p$  を有効数字2桁で答えよ。
- 3) 定容過程で  $2.00 \text{ mol}$  の単原子理想気体の温度を  $300 \text{ K}$  から  $400 \text{ K}$  まで上昇させる。このときの気体の内部エネルギー変化  $\Delta U$  を有効数字2桁で答えよ。
- 4) 定圧過程で  $2.00 \text{ mol}$  の単原子理想気体の温度を  $300 \text{ K}$  から  $400 \text{ K}$  まで上昇させる。このとき、外部から与える熱量  $q$  を有効数字2桁で答えよ。
- 5) 断熱過程で  $300 \text{ K}$ ,  $1.00 \text{ mol}$ ,  $25.0 \text{ dm}^3$  の単原子理想気体を  $12.5 \text{ dm}^3$  まで圧縮する。圧縮後の気体の温度  $T$  を有効数字2桁で答えよ。必要であれば  $2^{2/3} = 1.59$  を用いよ。

問2 気体分子の解離平衡に関する次の1), 2) に答えよ。

- 1) ある気体分子  $AB$  が次の反応式で表される解離平衡状態にあるとする。



平衡状態における全圧を  $p$ , 気体分子  $AB$  の解離度を  $\alpha$  とする。このときの  $A$ ,  $B$ ,  $AB$  それぞれの分圧  $p_A$ ,  $p_B$ ,  $p_{AB}$  を  $p$ ,  $\alpha$  を用いて表せ。

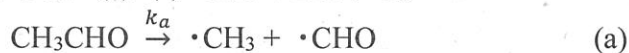
- 2) 1) の平衡状態における圧平衡定数  $K_p$  を  $p$ ,  $\alpha$  を用いて表せ。

(次ページに続く)

問3 アセトアルデヒド(CH<sub>3</sub>CHO)を加熱すると、次の反応に従い熱分解を起こし、メタン(CH<sub>4</sub>)と一酸化炭素(CO)を生成する。



この反応は、次の素反応 (a)–(c) を経て進行する。



また、次の素反応 (d) を経て、少量のエタン(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)が副生成物として生成する。



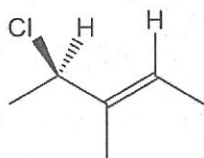
ここで  $k_a, k_b, k_c, k_d$  は各素反応の速度定数とする。ただし、 $\cdot\text{CHO}$ の分解反応は無視するものとする。また、CH<sub>3</sub>CHO、 $\cdot\text{CH}_3$ 、CH<sub>3</sub>CO $\cdot$  の濃度をそれぞれ [CH<sub>3</sub>CHO]、[ $\cdot\text{CH}_3$ ]、[CH<sub>3</sub>CO $\cdot$ ] と表す。次の1)～6) に答えよ。

- 1) CH<sub>3</sub>CO $\cdot$ の生成速度  $v_1$  を  $k_b, [\cdot\text{CH}_3], [\text{CH}_3\text{CHO}]$  を用いて表せ。
- 2) CH<sub>3</sub>CO $\cdot$ の消失速度  $v_2$  を  $k_c, [\text{CH}_3\text{CO}\cdot]$  を用いて表せ。
- 3)  $\cdot\text{CH}_3$ の生成速度  $v_3$  を  $k_a, k_c, [\text{CH}_3\text{CHO}], [\text{CH}_3\text{CO}\cdot]$  を用いて表せ。
- 4)  $\cdot\text{CH}_3$ の消失速度  $v_4$  を  $k_b, k_d, [\cdot\text{CH}_3], [\text{CH}_3\text{CHO}]$  を用いて表せ。
- 5) この熱分解反応の定常状態では、反応中間体の生成速度と消失速度が一致すると近似できる。このとき、[ $\cdot\text{CH}_3$ ] を  $k_a, k_d, [\text{CH}_3\text{CHO}]$  を用いて表せ。
- 6) 5)の近似において、COの生成速度  $v_5$  が [CH<sub>3</sub>CHO] の何乗に比例するか答えよ。

問題 III 次の問 1～3 に答えよ.

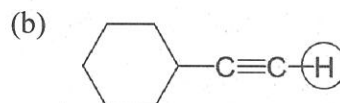
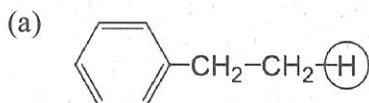
問 1 次の 1)～4) に答えよ.

1) 次の化合物の IUPAC 名を答えよ.

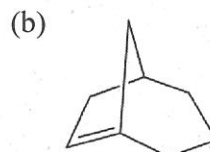
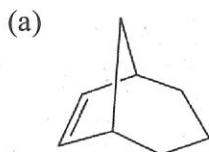


2) 2-エチルブタン酸メチルの構造式を示せ.

3) 次の 2 つの化合物のうち、○で囲った水素の酸性度が高いのはどちらか、記号で答えよ. また、その理由を説明せよ.



4) 同じ分子式  $C_8H_{12}$  をもつ次の 2 つの化合物のうち、室温で安定に存在しないのはどちらか、記号で答えよ. また、その理由を説明せよ.



問 2 アルケンと臭化水素の反応について、次の 1), 2) に答えよ.

1) 1-ブテン ( $CH_2=CH-CH_2CH_3$ ) と臭化水素の反応で得られる主生成物を答えよ. また、その主生成物が得られる反応機構を巻き矢印表記法を用いて説明せよ.

2) 1-ブテン ( $CH_2=CH-CH_2CH_3$ ) 1 mol とメトキシエテン ( $CH_2=CH-OCH_3$ ) 1 mol の混合物に臭化水素 1 mol を反応させた場合、どのような反応が進行するか、以下の選択肢から選んで記号で答えよ. また、その理由を説明せよ.

(a) ほぼ 1-ブテンのみが消費される.

(b) ほぼメトキシエテンのみが消費される.

(c) 1-ブテン 0.5 mol とメトキシエテン 0.5 mol が消費される.

(d) 実験するたびに 1-ブテンとメトキシエテンの消費割合が変化する.

(次ページに続く)

問3 次の反応の主生成物（有機化合物）**A**~**H** の構造式を示せ。必要ならば，立体化学が分かるように示せ。

