

令和3年度  
学群編入学試験

【理工学群 化学類】

| 区 分  | 出 題 意 図 ・ 正 解 例   |
|------|---|
| 問題 I | 様々な元素と無機化合物を題材とし、分子と電子軌道の性質および酸化還元反応に関する理解を問う。また、放射壊変に関する知識を問う。   |
| 問 1  | <p>1) イオン化エネルギー：分子から電子を無限大の距離に離す際に必要なエネルギーであり、真空準位と HOMO のエネルギー差に相当する。<br/>電子親和力：分子に対して電子を与えた時に放出されるエネルギーであり、真空準位と LUMO のエネルギー差に相当する。</p> <p>2) <math>\text{BCl}_3</math> はホウ素が非共有電子対をもたないため、<math>sp^2</math> 混成軌道を形成し平面構造をとる。一方、<math>\text{PCl}_3</math> はリンが非共有電子対をもつため、<math>sp^3</math> 混成軌道を形成し三角錐構造をとる。</p> <p>3) 分光化学系列は <math>\text{NH}_3 &gt; \text{Cl}^-</math> であるので、Cr の d 軌道の分裂幅（遷移エネルギー）は <math>[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3</math> の方が小さくなる。このため、吸収帯が長波長側にシフトする。</p> <p>4) <math>T_{\text{half}} = (\ln 2) / \lambda</math></p>  |
| 問 2  | <p>1) <math>\text{AgX} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{X}^-</math> この溶解度積が <math>K_{\text{sp}}</math> で与えられる。<br/>②-①より、<math>\Delta E_{\text{AgCl}} : -0.577 \text{ V}</math> ③-①より、<math>\Delta E_{\text{AgI}} : -0.950 \text{ V}</math> となる。<br/><math>\Delta G = -RT \ln K_{\text{sp}} = -nF \Delta E^0</math> であるため、<math>\text{AgI}</math> の方が <math>K_{\text{sp}}</math> が小さくなる。</p> <p>2) ④式のネルンスト式は <math>E = E^0 + RT/nF \ln([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}])</math> で表される。<br/>半当量点では <math>[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}]</math> であるので、<math>E = E^0</math> となる。よって <math>E = +0.68 \text{ V}</math>。</p> <p>3) ⑤および⑥のネルンスト式は以下で表される。<br/> <math display="block">E_{\text{Fe}} = E^0_{\text{Fe}} + RT/nF \ln([\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}]) \quad \cdots \textcircled{7}</math> <math display="block">E_{\text{Ce}} = E^0_{\text{Ce}} + RT/nF \ln([\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}]) \quad \cdots \textcircled{8}</math> <br/>当量点では下記の関係が成り立つ。<br/> <math display="block">[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ce}^{4+}] \quad \cdots \textcircled{9}</math> <math display="block">[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}] \quad \cdots \textcircled{10}</math> <br/>また溶液が平衡状態にあるとき下記が成り立つ。<br/> <math display="block">E_{\text{Fe}} = E_{\text{Ce}} \quad \cdots \textcircled{11}</math> <br/>よって、⑦+⑧の式に⑨～⑪の関係を代入すると、<br/> 電位 <math>E = (0.68 + 1.44) / 2 = 1.06</math><br/> したがって、<math>E = 1.1 \text{ V}</math> となる。</p> |

| 区 分                    | 出 題 意 図 ・ 正 解 例  |
|------------------------|--|
| <p>問題 II</p> <p>問1</p> | <p>問1では熱力学における諸物理量について基礎的な知識および計算力を問う。問2では化学平衡について基礎的な知識および計算力を問う。問3ではアセトアルデヒドの熱分解反応を題材として、化学反応速度論における基礎的な知識および論理的思考力を問う。</p> <p>1)</p> $C_v = 2 \times \frac{3}{2} \times 8.31$ $= 24.93$ $= 2.5 \times 10 \text{ J K}^{-1}$ <p>2)</p> $C_p = 2 \times \frac{5}{2} \times 8.31$ $= 41.55$ $= 4.2 \times 10 \text{ J K}^{-1}$ <p>3)</p> $\Delta U = n \times \Delta T \times \frac{3}{2} R$ $= 2 \times (400 - 300) \times \frac{3}{2} \times 8.31$ $= 24.93 \times 100$ $= 2.5 \times 10^3 \text{ J}$ <p>4)</p> $q = n \times \Delta T \times \frac{5}{2} R$ $= 2 \times (400 - 300) \times \frac{5}{2} \times 8.31$ $= 41.55 \times 100$ $= 4.2 \times 10^3 \text{ J}$ |

問題 II

$$\begin{aligned}
 5) \quad C_V \ln \frac{T_2}{T_1} &= R \ln \frac{V_1}{V_2} \\
 \frac{3}{2} R \ln \frac{T_2}{300} &= R \ln \frac{25}{12.5} \\
 T_2 &= 300 \times 2^{\frac{2}{3}} \\
 &= 300 \times 1.59 \\
 &= 477 \\
 &= 4.8 \times 10^2 \text{ K}
 \end{aligned}$$

問2 1)  $p_A, p_B, p_{AB}, p_A + p_B + p_{AB}$  の比は以下のように表される。

| $p_A$    | $p_B$    | $p_{AB}$     | $p_A + p_B + p_{AB}$ |
|----------|----------|--------------|----------------------|
| $\alpha$ | $\alpha$ | $1 - \alpha$ | $1 + \alpha$         |

したがって、

$$p_A = p_B = \frac{\alpha}{1 + \alpha} p$$

$$p_{AB} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} p$$

2)

$$\begin{aligned}
 K_p &= \frac{p_A p_B}{p_{AB}} \\
 &= \frac{\alpha^2 (1 + \alpha) p^2}{(1 + \alpha)^2 (1 - \alpha) p} \\
 &= \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} p
 \end{aligned}$$

## 問題 II

問3 1)

$$2) \quad v_1 = k_b[\cdot\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}]$$

$$3) \quad v_2 = k_c[\text{CH}_3\text{CO}\cdot]$$

$$4) \quad v_3 = k_a[\text{CH}_3\text{CHO}] + k_c[\text{CH}_3\text{CO}\cdot]$$

$$5) \quad v_4 = k_b[\cdot\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] + 2k_d[\cdot\text{CH}_3]^2$$

$$\begin{cases} v_1 = v_2 \\ v_3 = v_4 \end{cases}$$

$$\Leftrightarrow \begin{cases} k_b[\cdot\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] = k_c[\text{CH}_3\text{CO}\cdot] \\ k_a[\text{CH}_3\text{CHO}] + k_c[\text{CH}_3\text{CO}\cdot] = k_b[\cdot\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] + 2k_d[\cdot\text{CH}_3]^2 \end{cases}$$

$$\Rightarrow k_b[\cdot\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] + k_a[\text{CH}_3\text{CHO}] + k_c[\text{CH}_3\text{CO}\cdot] \\ = k_c[\text{CH}_3\text{CO}\cdot] + k_b[\cdot\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] + 2k_d[\cdot\text{CH}_3]^2$$

$$\Rightarrow k_a[\text{CH}_3\text{CHO}] = 2k_d[\cdot\text{CH}_3]^2$$

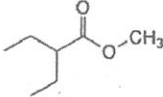
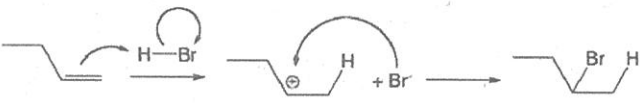
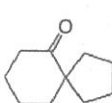
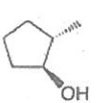
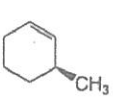
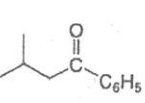
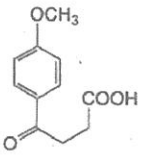
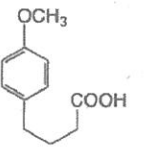
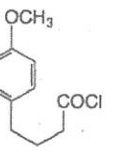
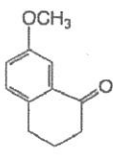
$$\Rightarrow [\cdot\text{CH}_3] = \sqrt{\frac{k_a[\text{CH}_3\text{CHO}]}{2k_d}}$$

$$v_5 = k_c[\text{CH}_3\text{CO}\cdot]$$

$$= k_b[\text{CH}_3\text{CHO}][\cdot\text{CH}_3]$$

$$= k_b[\text{CH}_3\text{CHO}] \sqrt{\frac{k_a[\text{CH}_3\text{CHO}]}{2k_d}}$$

よって  $\frac{3}{2}$  乗

| 区 分    | 出 題 意 図 ・ 正 解 例   |
|--------|---|
| 問題 III | さまざまな有機化合物を題材にして，分子の性質や反応性，有機化学反応に関する基本的事項の理解について問う。  |
| 正解例    |   |
| 問 1    | 1) ( <i>R</i> )-( <i>E</i> )-4-クロロ-3-メチル-2-ペンテン   |
|        | 2)   |
|        | 3) (b)<br>理由：炭素の s 性の高い軌道に結合している水素の酸性度が高い。  |
|        | 4) (b)<br>理由：架橋炭素鎖が短い 2 環式化合物では，橋頭位炭素を含む炭素-炭素二重結合は著しく捻れることになるので，室温では安定に存在しない。   |
| 問 2    | 1)    |
|        | 2) (b)<br>理由：エチル基よりメトキシ基の方が $\pi$ 電子供与性が強く，メトキシ基が置換したアルケンの方が電子豊富で求電子付加反応に対する反応性が高いため。   |
| 問 3    | A  B  C  D  |
|        | E  F  G  H  |