

環境科学院環境物質科学専攻  
令和5年4月入学修士課程（博士前期課程）（秋季）  
令和4年10月入学修士課程（博士前期課程）  
入学試験問題（基礎化学選抜）

物理化学系（1、2、3）および有機化学系（4、5、6）合計6題が出題されている。  
すべてに解答せよ。必要があれば、次の数値を用いよ。プランク定数  $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J s}$ 、真  
空中の光速  $c = 3.0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ 、気体定数  $R = 8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.082 \text{ atm dm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、原子  
量  $P = 31.0$ 、 $Cl = 35.5$

1

下の問1)~4)に答えよ。解答用紙1枚を用い、問題番号欄  に「1」を記入すること。

1) 次の文を読み(a)~(c)に答えよ。

金属に限界波長より短波長の光を照射すると、金属から光電子が発生する。いま、長波長から短波長へと波長を連続的に変化させながら金属ナトリウムに光を照射したところ、 $5.3 \times 10^2 \text{ nm}$ より短波長で光電子が発生した。また、波長  $\lambda$  [nm] の光を照射したときに  $\varepsilon$  [J] の運動エネルギーを持つ光電子が発生した。

- (a) 波長  $5.3 \times 10^2 \text{ nm}$  の光（光子）のエネルギー [J] を有効数字2桁で求めよ。
- (b) 光電子の運動エネルギー  $\varepsilon$  を、 $\lambda$  を含んだ式で表せ。
- (c) 下線部について、照射した光の波長（横軸）と光電子の運動エネルギー（縦軸）の関係を、限界波長が分かるように図示せよ。

2) 原子の発光に関する(a), (b)に答えよ。

(a) 水素原子の原子軌道のエネルギー  $E$  [J] は下式で表される。

$$E = -A \frac{1}{n^2}$$

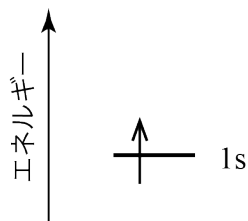
ただし、 $A$  は定数であり、 $n$  は正の整数をとる。水素原子の第一励起状態から基底状態への遷移に伴って発生する光の振動数  $\nu$  [ $s^{-1}$ ] を、 $A$  を含んだ式で表せ。

(b) Na の蒸気を封入した放電管に高電圧をかけたときに発生するオレンジ色の光は D 線と呼ばれ、波長がわずかに異なる 2 つの光 (D<sub>1</sub> 線 589.76 nm、D<sub>2</sub> 線 589.16 nm) として観測される。この D 線は、3p 軌道の電子が 3s 軌道に遷移する際に発生する。なぜ D 線が 2 本線として現れるのか、その理由を「相互作用」の語句を用いて説明せよ。

3) 周期表の第 3 周期に属する Na から Cl について、原子番号とともに原子半径がどのように変化するか、理由とともに述べよ。「核電荷」の語句を必ず用いること。

4) リン原子の基底状態の電子配置を下の例にならって示せ。

例. 水素原子

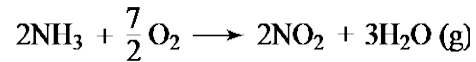


2

以下の設問 I、II に答えよ。解答用紙 1 枚を用い、問題番号欄  に「2」を記入すること。なお、気体は全て理想気体と考えて良い。

I. 次の問 1)、2) に答えよ。

1) 次の反応の 25 °C における標準反応エンタルピーを有効数字 3 桁で求めよ。



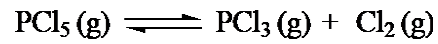
CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O (g)、NH<sub>3</sub>、NO、NO<sub>2</sub> の 25 °C における標準生成エンタルピー  $\Delta_f H^\circ$  は下表の値を用いよ。

25 °C における標準生成エンタルピー

物質	$\Delta_f H^\circ$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
CO	-110
CO <sub>2</sub>	-394
H <sub>2</sub> O (g)	-242
NH <sub>3</sub>	-46
NO	90
NO <sub>2</sub>	34

2) 圧力 10 atm (=1.0 × 10<sup>4</sup> Pa)、温度 0 °C、体積 5.6 dm<sup>3</sup> のアルゴンを、圧力を保ったまま 50 °C へと昇温するのに要するエネルギー [kJ] を有効数字 2 桁で求めよ。なお、アルゴンの定容モル熱容量  $C_V$ 、定圧モル熱容量  $C_P$  は、それぞれ 1.5  $R$ 、2.5  $R$  である ( $R$  は気体定数)。

II.  $\text{PCl}_5$  は次のように解離する。



1.00 mol の  $\text{PCl}_5$  を密閉容器に封入し、温度を  $250\text{ }^\circ\text{C}$  に保って平衡に到達させたところ、混合気体の全圧  $P$  は  $1.00\text{ atm}$  ( $=1.01 \times 10^5\text{ Pa}$ )、密度は  $2.70\text{ g dm}^{-3}$  になった。問 1)~3)に答えよ。

- 1) 理想気体の状態方程式を使って、 $250\text{ }^\circ\text{C}$  で解離平衡にあるこの混合気体の平均分子量を有効数字 3 桁で求めよ。
- 2) 上で求めた平均分子量を使って、解離平衡にある  $\text{PCl}_5$  の解離度  $\alpha$  および  $\text{PCl}_5$  の分圧  $p$  [atm] を、それぞれ有効数字 2 桁で求めよ。
- 3) 絶対温度  $T$  での  $\text{PCl}_5$  の解離度を  $\alpha$  として、 $\text{PCl}_5$  の解離反応の標準反応ギブスエネルギーを  $\alpha$ 、 $P$ 、 $T$ 、気体定数  $R$ 、標準圧力  $P^\circ$  を用いた式で表せ。

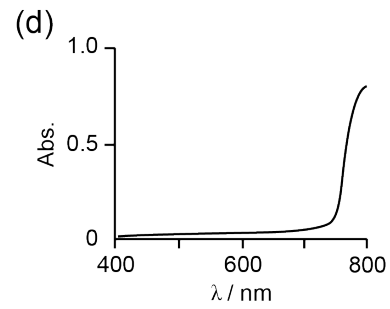
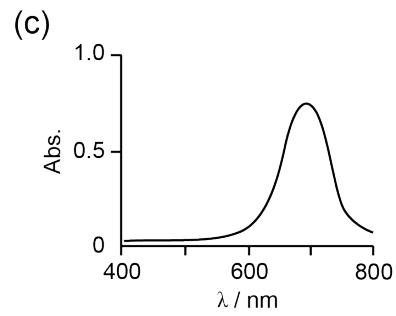
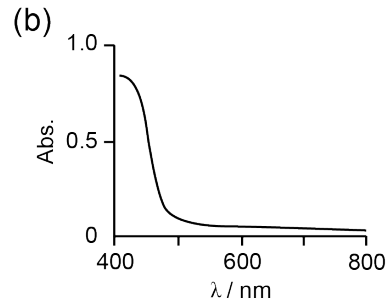
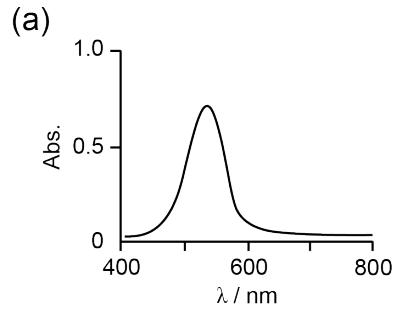
3

次の文を読み、問 1)~5)に答えよ。解答用紙 1 枚を用い、問題番号欄  に「3」を記入すること。

マンガンは種々の酸化状態をとることが知られている。 $\text{Mn}^{2+}$ の錯イオンは八面体型もしくは四面体型の構造をとる。(A)マンガン酸イオン ( $\text{MnO}_4^{2-}$ ) は、酸性溶液中で過マンガン酸イオンと二酸化マンガンへと変化する。(B)酸性水溶液中で過マンガン酸イオンはゆっくりと分解し、酸素、二酸化マンガン、水を生成する。

- 1) 下線部(A)の化学反応式を書け。
- 2) 下線部(B)の化学反応式を書け。
- 3) 八面体型  $\text{Mn}^{2+}$ 錯イオンが基底状態でとりうる 2 種類の d 軌道の電子配置を描け。  
なお、Mn の原子番号は 25 である。
- 4) 過マンガン酸イオンは過酸化水素の定量に用いられる。密度  $1.10 \text{ g cm}^{-3}$  の過酸化水素水 **X** を、1000 倍に希釈した水溶液  $10 \text{ cm}^3$  に少量の硫酸を加えて酸性にした。この溶液を  $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  の過マンガン酸カリウム溶液で滴定したところ、終点までに  $7.5 \text{ cm}^3$  を要した。過酸化水素水 **X** のモル濃度と質量パーセント濃度（重量パーセント）を有効数字 2 桁で求めよ。なお、過酸化水素の酸化の半反応式は  $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$  であり、この滴定において過マンガン酸イオンは  $\text{Mn}^{2+}$ まで還元されるものとする。

- 5) 下の図は可視部の吸収スペクトルを模式的に示したものである。過マンガン酸イオンを含む溶液の吸収スペクトルに最も近いものを下の(a)~(d)から選び記号で答えよ。なお、この波長範囲において溶媒は光を吸収しないものとする。



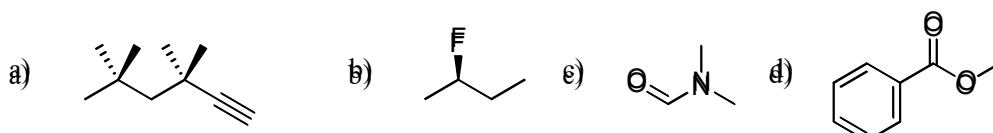
問 I に答えよ。解答用紙 1 枚を用い、問題番号欄  に「4」を記入すること。

I. 以下の問 1) ~4) に答えよ。

1) 次の化合物の構造式を描け。

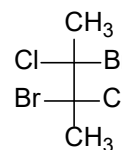
- a) 2-cyclopenten-1-one    b) (2*E*,4*Z*)-2,4-heptadienal    c) acetic anhydride  
d) *p*-nitrophenol

2) 次の化合物の IUPAC 名を書け。なお、キラル中心が存在する場合は、絶対立体配置も含めること。



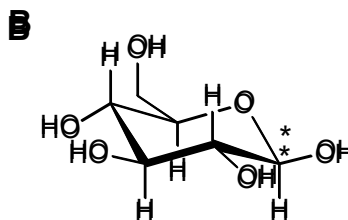
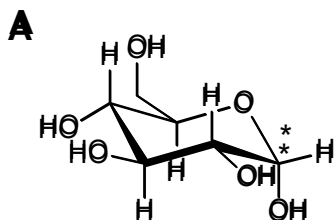
3) 右に示した Fischer 投影式の化合物について、a)、b)に答えよ。

- a) この化合物の IUPAC 名を絶対立体配置も含めて書け。  
b) この化合物のエナンチオマー、ジアステレオマーにあたる化合物を重複がないように Fischer 投影式で描け。ただし、該当する化合物が存在しない場合は、「存在しない」と明記せよ。



4) D-グルコースに関する以下の文章の (ア)、(イ) に入る適切な用語と (ウ) に入る記号を答えよ。

D-グルコースには、鎖状構造を介して平衡状態になっている 2 つの環状構造 **A**, **B** が存在する。しかし、水溶液中での存在比は 1:1 ではない。これは、\*を付けた炭素で、ヒドロキシ基が (ア) 配置にある配座の方が、(イ) 配置にある配座よりもエネルギー的に安定であるためで、環状構造 (ウ) の方が存在比が高い。



問 I、II に答えよ。解答用紙 1 枚を用い、問題番号欄  に「5」を記入すること。

I. 以下の組み合わせのそれぞれについて不等号を用いて記号で示せ。(例: a) > b))

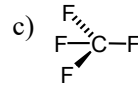
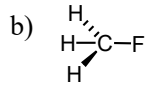
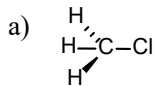
1) 酸性度の高い順

a) 酢酸

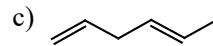
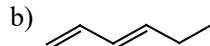
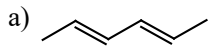
b) フルオロ酢酸

c) ブロモ酢酸

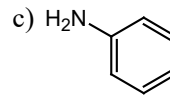
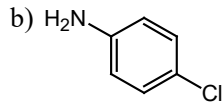
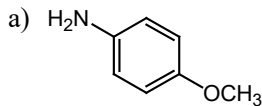
2) 分子全体に生じる双極子モーメントの大きい順



3) Pt 触媒を用いた完全水素添加の際に生じる熱量の大きい順



4) 塩基性度の高い順



II. 分光法による構造解析について以下の問いに答えよ。

1) 分子式  $C_3H_6O$  で表される化合物について、以下の  $^1H$  NMR スペクトルを与える化合物の構造式を描け。 $\delta$ (ppm,  $CDCl_3$  中 TMS 基準)

$\delta$  1.1 (3H, 三重線), 2.5 (2H, 四重線), 9.8 (1H, 一重線)

2) ジメチルベンゼン (キシレン) の構造異性体 A、B、C の  $^{13}C$  NMR スペクトルにおいて、それぞれ以下のシグナルを与えた。化合物 A、B、C の構造式をそれぞれ描け。

$\delta$ (ppm,  $CDCl_3$  中 TMS 基準)

A)  $\delta$  20.9, 129.0, 134.7

B)  $\delta$  21.3, 126.1, 128.2, 130.3, 137.7

C)  $\delta$  19.7, 125.9, 129.6, 136.4

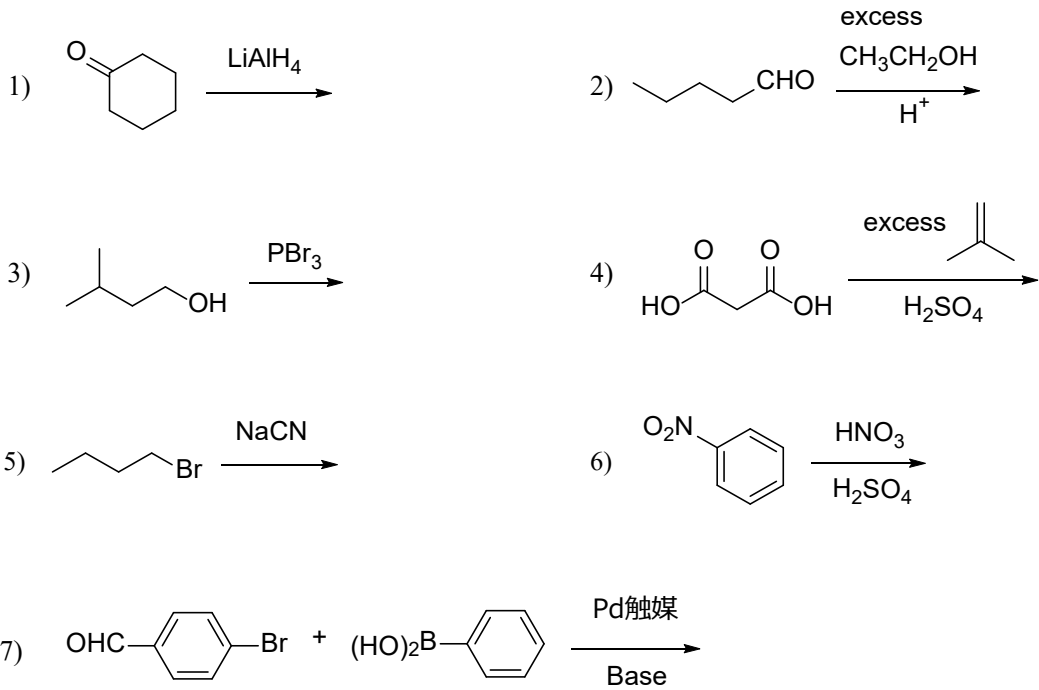
3) カルボニル基の伸縮振動による赤外吸収は、アセトンでは  $1710\text{ cm}^{-1}$ 、*N*-メチルアセトアミドでは  $1688\text{ cm}^{-1}$  に観測される。その理由について簡潔に述べよ。



6

問Ⅰ、Ⅱに答えよ。解答用紙1枚を用い、問題番号欄  に「6」を記入すること。

Ⅰ. 次の1)～7)の反応で主に生成する有機化合物の構造式を描け。



Ⅱ. 次の1)、2)の反応について電子対の移動を示す矢印を用いて、反応の過程を順を追って示せ。

