

令和5年10月入学/令和6年4月入学（第1期）
地域創生科学研究科博士前期課程
入学試験問題

工農総合科学専攻物質環境化学プログラム
「無機化学・分析化学・有機化学・化学工学・物理化学 全般」

試験開始前に以下をよく読んでください。

【注意事項】

1. 物質環境化学プログラムでは、「無機化学・分析化学・有機化学・化学工学・物理化学 全般」の1科目を課します。
2. 第1問～第5問の全問に解答してください。また、答えは問題番号（第1問～第5問）ごとに指示された解答用紙を使用してください。
3. すべての解答用紙と下書き用紙に受験番号を記入してください。
4. 解答用紙の裏面にも解答することができます。下書き用紙についても、裏面も使用して構いません。
5. 外国人留学生特別選抜の受験者は、日本語・母語辞書（電子辞書・翻訳機等は除く）を使用することができます。
6. 電卓（携帯電話・スマートフォン等の電子機器に付属している電卓を除く）を使用することができます。
7. 試験終了後、解答用紙および下書き用紙をすべて回収します。試験問題は持ち帰ってください。

令和5年10月入学/令和6年4月入学(第1期)

地域創生科学研究科博士前期課程入学試験問題

科目名 無機化学・分析化学・有機化学・ 化学工学・物理化学 全般	専攻・学位プログラム名 工農総合科学専攻 物質環境化学プログラム
--	--

第1問～第5問に答えよ。

第1問 以下の小問(問1～問3)に答えよ。

問1 下記の(1)～(4)の原子について、電子配置を記せ。また、(1)と(2)については、例を参考に外殻電子(価電子)に相当する軌道に下線を記せ。

例 ${}_3\text{Li} : 1s^2 2s^1$

(1) ${}_{11}\text{Na}$

(2) ${}_{16}\text{S}$

(3) ${}_{25}\text{Mn}$

(4) ${}_{32}\text{Ge}$

問2 下記の(1)～(3)の分子について、対称要素をすべて挙げよ。同じ対称要素が複数ある場合は数も記せ。また、それぞれの分子について極性の有無も答えよ。

(1) H_2O

(2) NH_3

(3) CH_4

問3 右図の閃亜鉛鉱の結晶構造に関して以下の(1)～(6)に答えよ。

(1) 単位格子中に存在する Zn 原子の総数を答えよ。

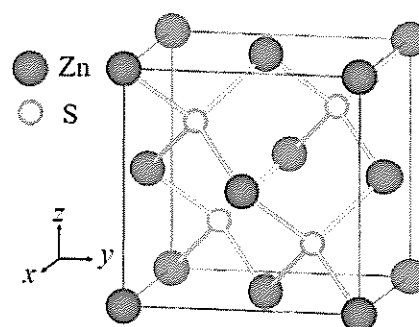
(2) 単位格子中に存在する S 原子の総数を答えよ。

(3) この化合物の化学式を答えよ。

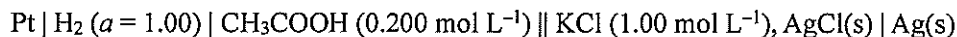
(4) 単位格子中に存在するすべての S 原子の座標を答えよ。

(5) Zn と結合している S 原子の数(配位数)を答えよ。

(6) S 原子を原点に移動した際の単位格子を描け。



第2問 酢酸の酸解離定数を求めるために、以下のようなガルバニ電池を構築し、温度 298 K において起電力を測定した。これについて以下の小問（問 1～問 5）に答えよ。



なお、全ての化学種の活量係数を 1.00 として考えるものとする。必要があれば、以下の関係式を用いること。

$$\frac{RT}{nF} \ln X = \frac{0.0591}{n} \log X$$

ただし、ここではファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ 、温度 $T = 298 \text{ K}$ 、気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。また、 n および X は任意の変数である。

問1 アノードにおける半反応式を記述せよ。さらに、半反応式をもとにしてネルンストの式を記述せよ。この半反応の電位 E_{H^+} は常に 0 V であると定義されている。また、この電池における水素ガスの活量 a は 1.00 である。

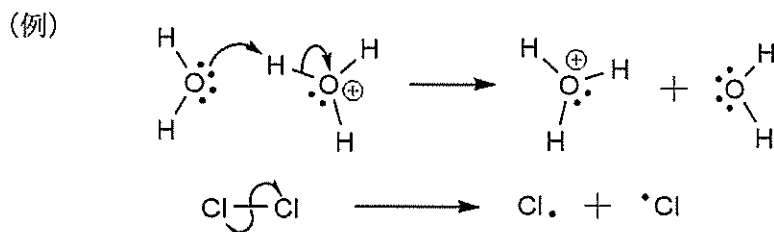
問2 カソード（銀-塩化銀電極と呼ばれる）の電極電位は +0.228 V である。上記のガルバニ電池の起電力は +0.389 V であった。アノードにおける水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ を求めよ。

問3 アノードの電解液では酢酸の酸解離平衡が成立している。この電解液における酢酸の物質収支式および電荷収支式を記述せよ。

問4 酢酸の酸解離定数 K_a を、酢酸の総濃度 $C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ 、水酸化物イオン $[\text{OH}^-]$ および $[\text{H}^+]$ を用いる式として記述せよ。

問5 酢酸の酸解離定数 K_a を求めよ。ただし、酢酸の総濃度は 0.200 mol L^{-1} とする。ここでは、酢酸が酸性であることから、 $[\text{OH}^-]$ は $[\text{H}^+]$ に比べて無視できるほど小さいものとする。

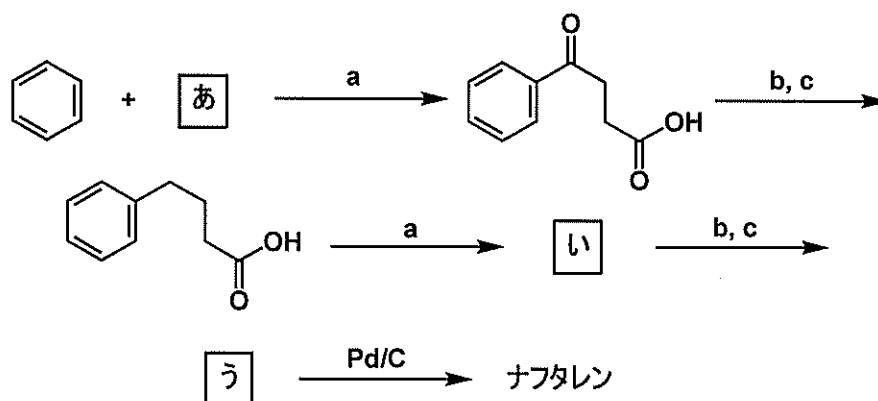
第3問 多環芳香族化合物に関する以下の小問(問1~問5)に答えよ。なお、反応機構は、下の例にならって、電子の移動を示す巻矢印を用いて記せ。



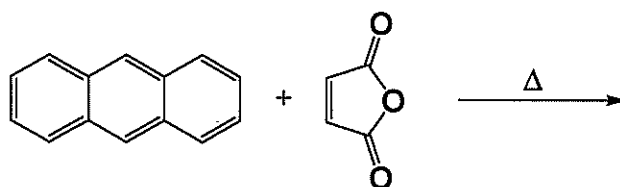
問1 ナフタレンと混酸(濃硫酸と濃硝酸を3:1の体積比で混合した液体)を、ナフタレンと HNO_3 の物質質量比1:1の条件で作用させたときの反応機構と主生成物を記せ。また、この反応の求電子種の生成機構も記せ。

問2 問1で答えた主生成物が得られる理由を、反応中間体の共鳴構造式を用いて簡潔に説明せよ。

問3 ベンゼンからナフタレンを合成する経路を以下に示す。反応試薬 a, b, cを化学式で記せ。また、有機化合物 あ, い, うの構造式を記せ。



問4 アントラセンと無水マレイン酸を物質質量比1:1で混合し、加熱したときの反応機構と主生成物を記せ。



問5 問4で答えた主生成物が得られる理由を簡潔に説明せよ。ただし、ベンゼン環の非局在化エネルギーは -151 kJ mol^{-1} 、ナフタレン環1個の非局在化エネルギーは -255 kJ mol^{-1} とする。

第4問 次の小問（問1および問2）に答えよ。ただし、物性定数等が示されていない場合には、常識的な値を提示して使用すること。

問1 モル分率0.20の CO_2 と0.80の NH_3 からなる混合ガスを、充填塔を用い酸性水溶液と気液接触させて NH_3 を酸性水溶液へ吸収させる。混合ガスを 100 mol h^{-1} で充填塔入口に流したところ、充填塔出口ガス中の NH_3 モル分率は0.40となった。このとき、以下の問いに答えよ。ただし、 CO_2 の酸性水溶液への吸収と酸性水溶液の蒸発はともに無視する。

- (1) 混合ガスの出口流量 R [mol h^{-1}], NH_3 ガスの酸性水溶液への吸収量を E [mol h^{-1}] としたとき、 CO_2 に関する物質収支式と NH_3 に関する物質収支式をそれぞれ記せ。
- (2) R を求めよ。
- (3) E を求めよ。

問2 内径100 mmの円管1と内径50 mmの円管2が接続されており、その中を $20 \text{ }^\circ\text{C}$ の水が円管1から円管2の方向に流れている。円管1における平均流速が 0.10 m s^{-1} であったとき、以下の問いに答えよ。

- (1) 円管2における平均流速 [m s^{-1}]を求めよ。
- (2) 円管内流れの状態を判定するのに用いられる無次元数について、その名称や定義を簡潔に述べよ。
- (3) 円管1内の流れは層流か乱流かを答えよ。また、そのように考えた理由を述べよ。ただし、 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ の水の粘度 $1.0 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$ 、密度 1000 kg m^{-3} とする。

第5問 氷の融解に関する以下の小問（問1～問6）に答えよ。4.00 mol の H_2O を系とする。273 K の氷 4.00 mol を 298 K の室内に静置すると、1 bar 一定条件ですべてが融解し 273 K の液体の水に変化した（過程 I）。ただし、氷の融点を 273 K とし、融点における氷の標準融解エンタルピーを 6.01 kJ mol^{-1} とせよ。

問1 氷が融解する状態変化を反応式で示せ。

問2 外界である大気から系に移動した熱量を求めよ。

問3 融点における氷の標準融解エントロピーを求めよ。

問4 過程 I について系のエントロピー変化を求めよ。

問5 着目する現象が自発的に起こるかどうかを判定するには、どのような物理量を計算しどのように考察すれば良いか。下記の語句をすべて用いて説明せよ。

<語句> 系, 外界

問6 問5の説明に従い、過程 I の現象が自発的に起こることを示せ。

令和6年4月入学（第2期）
地域創生科学研究科博士前期課程
入学試験問題

工農総合科学専攻物質環境化学プログラム
「無機化学・分析化学・有機化学・化学工学・物理化学 全般」

試験開始前に以下をよく読んでください。

【注意事項】

1. 物質環境化学プログラムでは、「無機化学・分析化学・有機化学・化学工学・物理化学 全般」の1科目を課します。
2. 第1問～第5問の全問に解答してください。また、答えは問題番号（第1問～第5問）ごとに指示された解答用紙を使用してください。
3. すべての解答用紙と下書き用紙に受験番号を記入してください。
4. 解答用紙の裏面にも解答することができます。下書き用紙についても、裏面も使用して構いません。
5. 外国人留学生特別選抜の受験者は、日本語・母語辞書（電子辞書・翻訳機等は除く）を使用することができます。
6. 電卓（携帯電話・スマートフォン等の電子機器に付属している電卓を除く）を使用することができます。
7. 試験終了後、解答用紙および下書き用紙をすべて回収します。試験問題は持ち帰ってください。

令和6年4月入学（第2期）

地域創生科学研究科博士前期課程入学試験問題

科目名 無機化学・分析化学・有機化学・ 化学工学・物理化学 全般	専攻・学位プログラム名 工農総合科学専攻 物質環境化学プログラム
--	--

第1問～第5問に答えよ。

第1問 以下の小問（問1～問4）に答えよ。

問1 下記の(1)～(4)の化合物について、陽イオンの電子配置を例にならって記せ。また、陽イオンと陰イオンが同じ電子配置である化合物を(1)～(4)の中から選べ。

例 $\text{Li}^+ : 1s^2$

(1) MgO (2) KCl (3) MnSe (4) CaS

問2 下記の(1)および(2)のイオンについて、イオン半径の大小関係を推測して大きい順に並べよ。ただし、かっこ内の数値は配位数を表している。

(1) ① ${}_{83}\text{Bi}^{3+}(\text{VI})$, ② ${}_{83}\text{Bi}^{3+}(\text{VIII})$, ③ ${}_{51}\text{Sb}^{3+}(\text{VI})$, ④ ${}_{51}\text{Sb}^{5+}(\text{VI})$

(2) ① ${}_{34}\text{Se}^{6+}(\text{VI})$, ② ${}_{34}\text{Se}^{6+}(\text{IV})$, ③ ${}_{34}\text{Se}^{4+}(\text{VI})$, ④ ${}_{34}\text{Se}^{2-}(\text{VI})$

問3 下記の(1)～(3)の分子について、分子の形を描き、対称要素をすべて挙げよ。

(1) BF_3 (2) CH_2Cl_2 (3) IF_5

問4 図1は酸化物の標準生成ギブズエネルギー $\Delta_f G^\circ$ と温度の関係を表すエリンガム図である。以下の(1)~(4)に答えよ。

(1) FeO の生成反応式を書け。

(2) 1250 Kにおける FeO の標準生成ギブズエネルギー (kJ/mol) を図から読み取り答えよ。

(3) FeO は温度上昇に伴い熱力学的に安定になるか答えよ。また、そのように考えた理由を述べよ。

(4) FeO は C で金属の鉄へ還元することができるか答えよ。また、そのように考えた理由を述べよ。

この部分は著作権の都合上、
公開できません。

図1 エリンガム図 (C. E. Housecroft ら, ハウスクロフト無機化学, 東京化学同人, 2016年, 一部改変)

第2問 酸塩基滴定として、0.100 mol/L の酢酸水溶液 50.0 mL を 0.100 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液で滴定した。このことについて、以下の小問（問 1～問 7）に答えよ。ここでは酢酸の酸解離定数 K_a を 1.7×10^{-5} とする。なお、必要に応じ、近似を行ってもよい。

問1 滴定前の酢酸水溶液中に存在する化学種を全て挙げよ。ただし、溶媒である水は化学種に含めない。

問2 滴定前の酢酸水溶液について、電荷収支式および酢酸に関する物質収支式を答えよ。酢酸の総濃度を $C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ とする。

問3 酸解離定数 K_a を水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ 、水酸化物イオン濃度 $[\text{OH}^-]$ および $C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ を用いた式として記述せよ。

問4 滴定前の酢酸水溶液の pH を計算せよ。

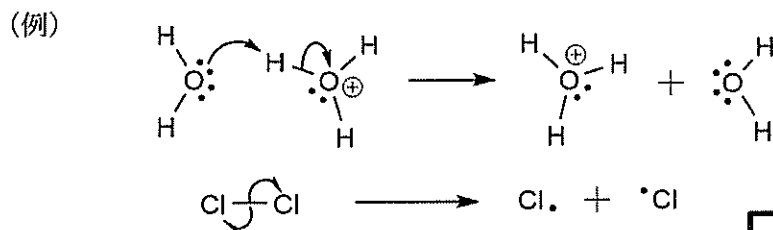
問5 当量点の半分程度まで滴定が進んだ状態では、被滴定液（滴定液が滴下される方の液）は緩衝液となっている。水酸化ナトリウム水溶液を 20.00 mL 滴下した時の被滴定液の pH を計算せよ。

問6 当量点における被滴定液の水素イオン濃度は次式で与えられる。この式を導出せよ。ここでは、被滴定液中の酢酸の総濃度に $C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ を、水のイオン積に K_w を用いること。

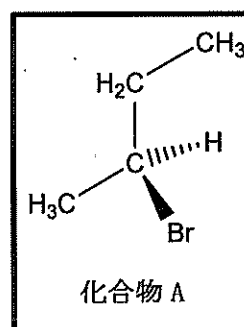
$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_a K_w}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}}$$

問7 当量点における被滴定液の pH を計算せよ。ただし、 K_w を 1.00×10^{-14} とする。

第3問 不斉炭素を持つ有機化合物の求核置換反応と脱離反応に関する以下の小問（問1～問6）に答えよ。なお、反応機構は、下の例にならって、電子の移動を示す巻矢印を用いて記せ。



問1 化合物A（右図）に対して、水酸化物イオン（ :OH^- ）が求核種として作用した場合、二通りの求核置換反応（ $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応, $\text{S}_{\text{N}}1$ 反応）が進行する。これらの反応の反応機構と主生成物の構造式を各々記せ。



問2 問1の $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応で得られる主生成物は R 体/S 体のいずれかである。どちらであるかを答えよ。

問3 問1の求核置換反応において、 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反応の比率を高めるための方法を一つ答えよ。

問4 化合物Aに対して、水酸化物イオン（ :OH^- ）が塩基として作用した場合、二通りの脱離反応（ $\text{E}2$ 反応, $\text{E}1$ 反応）が進行する。これらの反応の反応機構と主生成物の構造式を各々記せ。

問5 問4の脱離反応では3種類のアルケンが生成する可能性がある。この3種類のアルケンについて、生成比率が高い順番に並べよ。

問6 問5で答えた3種類のアルケンのうち、生成比率が最も低いアルケンの生成比率を高める方法を簡潔に説明せよ。

第4問 次の小問(問1)に答えよ。ただし、物性定数等が示されていない場合には、常識的な値を提示して使用すること。

問1 中空円管において、半径 r 、厚さ dr をもつ微小円管固体壁を考える。この固体壁を単位時間当たり半径方向(円管中心から外部の方向)に流れる熱量(熱量速度) Q は、熱伝導率 k 、断面積 A 、温度勾配 dT/dr とすると、(ア)の法則より次の(1)式のように表される。

$$Q = -kA \frac{dT}{dr} \quad (1)$$

(1)式から、内半径 r_1 、内面温度 T_1 、外半径 r_2 、外面温度 T_2 ($T_2 < T_1$)、長さ L で熱伝導率 k の中空円管固体壁を半径方向に流れる Q を求めると、次の(2)式ようになる。

$$Q = 2\pi Lk \frac{T_1 - T_2}{\ln \frac{r_2}{r_1}} \quad (2)$$

このとき、以下の問いに答えよ。

- (1) 文中の空欄(ア)に当てはまる語句を記せ。
- (2) (1)式から(2)式を導出せよ。なお、解答においては導出の過程も示すこと。
- (3) 内半径 25.0 mm、厚さ 3.00 mmの金属製円管(熱伝導率 35.0 W/m·K)に断熱材(熱伝導率 4.20 W/m·K)を 5.00 mmの厚さに巻いて保温している。円管内面温度が 370 K、断熱材の外面温度が 300 Kであるとき、管長さ1 mあたりの熱量速度 [W]、管長さ1 m、1時間あたりの伝熱量 [J]、および円管と断熱材の接触面温度 [K]を、(2)式を用いてそれぞれ有効数字3桁で求めよ。

第5問 アルゴン Ar(g) に関する以下の小問（問1～問4）に答えよ。ただし、Ar(g)は理想的にふるまうものとし、モル定圧熱容量を $20.80 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とせよ。

問1 298 Kにおいて体積 $V_1 \text{ [m}^3\text{]}$ のAr(g)がある。可逆的に断熱膨張させ体積を3倍としたときの温度 $T \text{ [K]}$ を求めよ。

また、この断熱変化におけるAr(g)のエントロピー変化 $\Delta S_1 \text{ [J K}^{-1}\text{]}$ を求めよ。

問2 1.00 molのAr(g)を300 K 温度一定で可逆的に膨張させ、体積を3倍としたときのエントロピー変化 $\Delta S_2 \text{ [J K}^{-1}\text{]}$ を求めよ。

問3 体積一定として2.00 molの Ar(g) に10.0 kJの熱を加えた。このとき上昇する温度 $\Delta T \text{ [K]}$ を求めよ。

問4 圧力一定として $n \text{ [mol]}$ の Ar(g) に 100.0 kJの熱を加えたとき、Ar(g)のエントロピー変化 ΔH は 100.0 kJである。熱力学第一法則を用いてその理由を説明せよ。