

専門科目〔 分析化学 〕 1/1

※いずれの問題も、計算過程がよくわかるように工夫して記述せよ。L=dm³である。

[1] ある濃度の硝酸銀水溶液に塩化ナトリウム水溶液を加えて銀イオン（Ag⁺）を沈殿させた。このときの混合溶液の体積は50.0 mLであった。混合溶液中に10.0 μmolの塩化物イオンが残っているとして、Ag⁺の濃度を求めよ。塩化銀の溶解度積K_{sp}=1.8×10⁻¹⁰とする。

$$\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \quad K_{\text{sp}} = 1.8 \times 10^{-10} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{(1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} / 0.0500 \text{ L})} = 9.00 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

[2] リン酸二水素ナトリウム水溶液とリン酸水素二ナトリウム水溶液（いずれも0.0100 mol/L）を混合して、pH7.00の緩衝液を100.0 mL調製する。これに必要な各成分溶液の体積および調製した緩衝液のイオン強度を求めよ。リン酸の酸解離定数K_{a1}=7.10×10⁻³、K_{a2}=6.30×10⁻⁸、K_{a3}=4.00×10⁻¹³とする。

$$7.00 = -\log(6.30 \times 10^{-8}) - \log \frac{(0.100 \text{ mmol/mL} \times y \text{ mL}) / 100 \text{ mL}}{(0.100 \text{ mmol/mL} \times x \text{ mL}) / 100 \text{ mL}} \quad \text{および} \quad x \text{ mL} + y \text{ mL} = 100 \text{ mL} \quad \text{より}$$

$$\frac{y}{x} = 1.5873 \dots = 1.587 \quad x \text{ mL} + 1.587x \text{ mL} = 100 \text{ mL} \quad x = 38.65 \dots = 39 \text{ mL}, \quad y = (100 - 39) \text{ mL} = 61 \text{ mL}$$

よって、 Na₂HPO₄ : 39 mL、NaH₂PO₄ : 61 mL

$$[\text{Na}_2\text{HPO}_4] = (0.0100 \text{ mmol} / 39 \text{ mL}) / 100 \text{ mL} = 3.9 \times 10^{-3} \text{ mmol/mL}, \quad [\text{NaH}_2\text{PO}_4] = 6.1 \times 10^{-3} \text{ mmol/mL}$$

$$\mu = \frac{1}{2} ((3.9 \times 10^{-3} \times 2 + 6.1 \times 10^{-3}) \text{ mol/L} \times 1^2 + 3.9 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times 2^2 + 6.1 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times 1^2) = 0.0178 = \underline{0.018}$$

[3] 0.100 mol/LのNa₂B 20.00 mLを0.100 mol/L塩酸で滴定する。塩酸を(a) 20.00、(b) 30.00 mL加えたときのpHを求めよ。pH値は小数点以下2桁まで記せ。弱塩基Na₂Bは弱酸H₂Bの塩である。H₂BのK_{a1}=4.47×10⁻⁷、K_{a2}=4.68×10⁻¹¹とする。

(a) B²⁻: 0.100 mmol/mL × 20.00 mL = 2.00 mmol、 H₃O⁺: 2.00 mmol より、第1当量点である。

このとき、溶液中の主要化学種はHB⁻であるから、近似的に

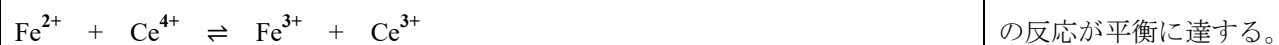
$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{a1}} + \text{p}K_{\text{a2}}) = \frac{1}{2} (-\log(4.47 \times 10^{-7}) - \log(4.68 \times 10^{-11})) = 8.3397 \dots = \underline{8.34}$$

(b) H₃O⁺: 2.00 mmol

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a1}} - \log \frac{[\text{H}_2\text{B}]}{[\text{HB}^-]} = -\log(4.47 \times 10^{-7}) - \log \frac{1 \text{ mmol} / 50.00 \text{ mL}}{1 \text{ mmol} / 50.00 \text{ mL}} = 6.3496 \dots = \underline{6.35}$$

[3] 酸化還元滴定について、0.0500 mol/Lの鉄(II)塩の硫酸溶液50.00 mLに0.100 mol/L硫酸セリウム(IV)溶液を30.00 mL加えたときの混合溶液中の不活性電極の電位Eを次の手順で求めた。以下の空欄にもっとも適する語句、数字、式を記入せよ。Fe³⁺-Fe²⁺およびCe⁴⁺-Ce³⁺系の見掛け電位は、それぞれ+0.68および+1.44 Vとする。電位は小数点以下2桁まで記せ。

2つの酸化還元系を混合すると、



ここで、Fe²⁺の濃度をx mmol/mLとすると、Ce⁴⁺の濃度は

$$(0.50 / 80.00) + x \quad \text{mmol/mL と表せ、}$$

Fe³⁺とCe³⁺の濃度は

$$(2.50 / 80.00) - x \quad \text{mmol/mL と表せる。}$$

反応はほぼ完結しているとすればxは小さい。その結果、このときの電位は近似的に

$$E = +1.44 - (0.0592 / 1) - \log((2.50 \text{ mmol} / 80.00 \text{ mL}) / (0.50 \text{ mmol} / 80.00 \text{ mL})) \quad \text{[←計算式を記入]}$$

で求められ、電位として

$$+1.40 \quad \text{V を得る。}$$

受験番号

総点

選択A（問題・解答用紙）

専門科目〔応用化学：物理化学〕1/1

【 問題1 】 実在気体の性質を記述するファンデルワールスの状態方程式を記し、これに含まれる定数は理想気体をどのように修正する過程で導くことができるか詳述せよ。

【 解答例 】

ファンデルワールスの状態方程式は $(p+a(n/V)^2)(V-nb)=nRT$ と表される。ここに、 p ：圧力、 V ：体積、 n ：モル数、 R ：気体定数、 T ：絶対温度である。さらにこれに含まれる定数 a と b は、 a は分子間力に、 b は分子の大きさに、それぞれ起因する気体特有の定数である。

理想気体の状態方程式は、ボイルの法則、シャルルの法則、アボガドロの法則の3つから導かれ、 $pV=nRT$ と表される。理想気体は、分子間力と分子の大きさを考慮しない、仮想的な気体である。したがって、実在気体の性質を表す状態方程式は、理想気体のそれを、分子間力と分子の大きさを考慮して修正することで得られる。

分子間力による修正については圧力に影響を及ぼす。容器に閉じ込められた分子が壁に及ぼす力としての圧力を考えると、壁から離れたところでは、分子は周りの分子から均等に引力を及ぼされるために結果としてこの分子には力は働かない。しかしながら、壁近傍にある分子は、壁付近の分子数は少ないために、結果として壁とは反対側の分子からの引力の影響を受け、壁に及ぼす力は弱まる。したがって、実在気体の圧力は理想気体のそれに比べて小さくなる。すなわち、理想気体の圧力は実在気体の圧力よりも大きな値となるよう修正する。この弱まりの程度は、壁に衝突する分子の数、壁近傍の分子が壁に衝突する際の力を弱めるもととなる周囲の分子の数の2つがもととなるので、分子の数の二乗に関係する。

分子の大きさの修正については体積に影響を及ぼす。理想気体が占める体積に分子の大きさを加えた分が実在気体の体積となるので、理想気体の体積は実在気体の体積からこの分を差し引くことで修正する。この分子の大きさに相当する体積のことを排除体積とよぶ。

以上のことより、理想気体の状態方程式にある圧力を分子の数の二乗に関係する分だけ大きく、体積を分子の数に関係する分だけ小さく修正することで、実在気体に関するファンデルワールスの状態方程式を得ることができる。

【 問題2 】 300 K、3 molの単原子分子（理想気体）に1000 Jの熱を与える。

(a) 1 m³の定積条件であれば最終圧力はいくらになるか。

(b) 0.2 MPaの定圧条件のもとであれば最終体積はいくらになるか。

ただし、モル熱容量を $C_{v,m}=(3/2)R$ 、 $C_{p,m}=(5/2)R$ とする。Rは気体定数である。

【 解答例 】

$$(a) 1000 \text{ J} = 3 \text{ mol} \times (3/2) \times 8.314 \text{ J/(K mol)} \times (T - 300\text{K})$$

$$T = 326.7 \text{ K}$$

$$p = 3 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J/(K mol)} \times 326.7 \text{ K} / 1 \text{ m}^3 = 8148.6 \text{ Pa}$$

$$(b) 1000 \text{ J} = 3 \text{ mol} \times (5/2) \times 8.314 \text{ J/(K mol)} \times (T - 300\text{K})$$

$$T = 316.0 \text{ K}$$

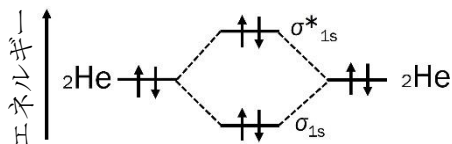
$$V = 3 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J/(K mol)} \times 316.0 \text{ K} / 0.2 \text{ MPa} = 0.039 \text{ m}^3$$

受験番号

専門科目〔無機化学〕1/1

1. ヘリウム（He）は分子を形成しない。その理由を分子軌道法を用いて説明せよ。

He分子を形成する場合、それぞれ2個の電子があるため計4個の電子が分子軌道に入ることになる。原子の結合性軌道(δ_{1s})に2個の電子が入り、残り2個の電子は高いエネルギーレベルの反結合性軌道(δ^*_{1s})に入ることになり、単原子状態よりもエネルギー状態が高くなるため分子を形成しない。



2. 遷移元素に関する以下の設問に答えよ。

(1) 遷移元素単体の金属の熱膨張について、温度とポテンシャルエネルギーの関連を含めて説明せよ。

十分低い温度では、2個の原子間の斥力と引力が釣り合った距離 r_0 で最もポテンシャルエネルギーが小さくなる。温度が上昇するとポテンシャルエネルギーが高くなり、2個の原子間距離が長くなるため膨張する。

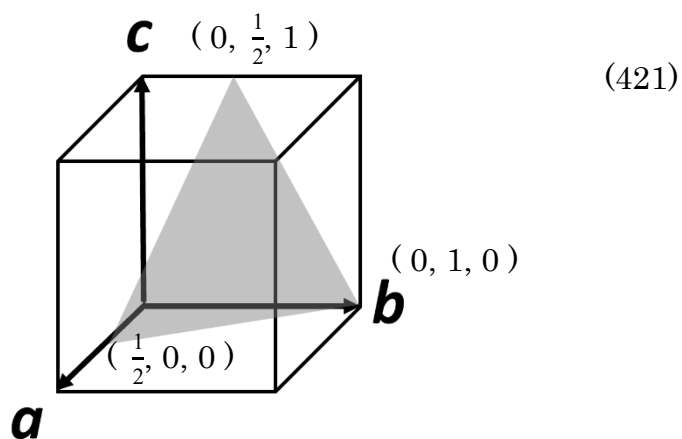
(2) 金属が高い電気伝導率を有する理由をバンド理論に基づいて説明せよ。

金属は伝導帯に電子が占める準位と空の準位が存在し、両準位の差は小さいため電子は空の準位に移動する。この電子が電気伝導となる。

(3) 約0.8%の炭素を含む鉄を1000℃から急冷するとマルテンサイト相が生成する。この相の結晶構造の特徴とその結晶構造による機械的性質について説明せよ。

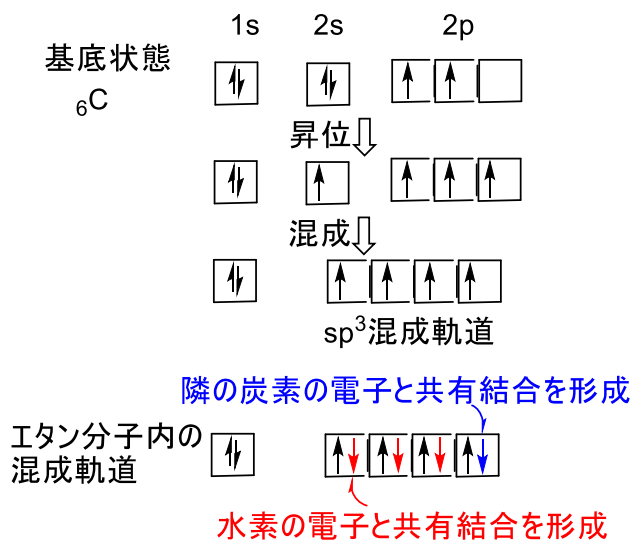
鉄(α -Fe)は、室温ではBCC構造であるが、911℃でFCC構造に転移する。炭素を含んだ鉄をゆっくり冷やすとフェライト相とセメンタイトが交互に生成したパーライト相となるが、急冷すると炭素を含んだままBCC構造になるため結晶が歪んでいる。そのため、転移の移動ができなくなり硬くて脆くなり、金属特有の展性・延性を失う。

3. 図中のグレーの結晶面のミラー指数を答えよ。図中の数字は結晶面が軸と交わる座標を示している。

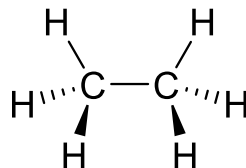


受験番号

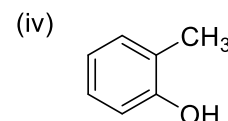
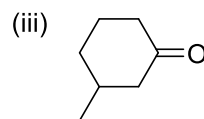
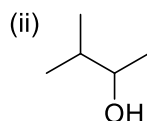
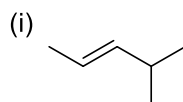
① エタン(C₂H₆)はどのような立体構造をとるか、混成軌道を用いて説明せよ。



基底状態の炭素が昇位、混成を経て sp³軌道を形成する。sp³軌道は正四面体の重心に炭素原子核を配置し、頂点に向って伸びた直線状の4つの軌道である、そのため、エタンは下のよう

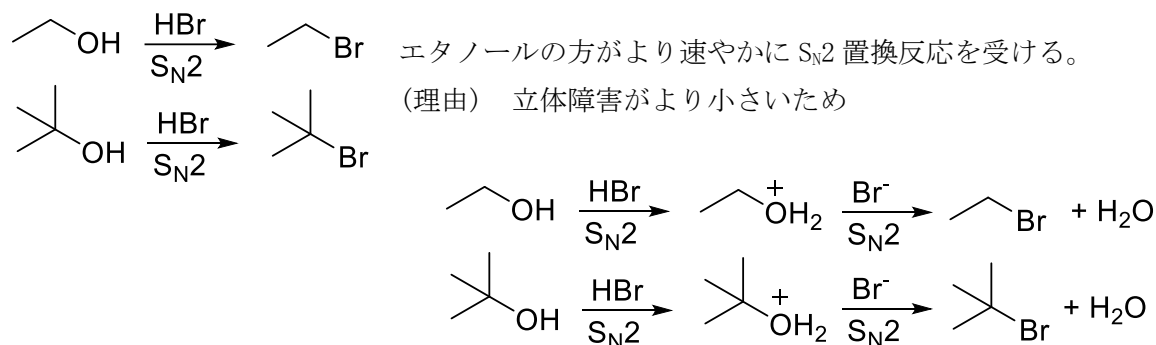


② 次の化合物の英語名をアルファベットで記せ。ただし IUPAC 名、あるいは、慣用名のどちらを用いても構わない。

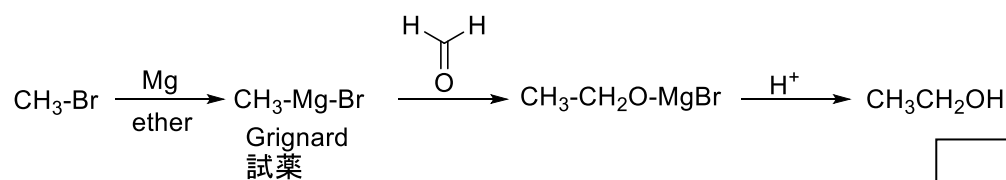
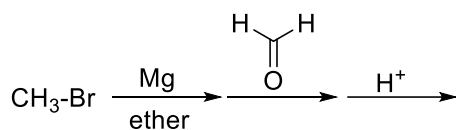


(i) *trans*-4-methyl-2-pentene, (ii) 3-methyl-2-butanol, (iii) 3-ethylcyclohexanone,
 (iv) 2-methylphenol/*ortho*-cresol

③ 次の2種類のアルコールに対して S_N2 機構で臭化水素との置換反応を行う場合、どちらのアルコールの方が置換反応を受けやすいと考えられるか。また、その理由を説明せよ



④ 次の反応のメカニズムと生成物を記せ。

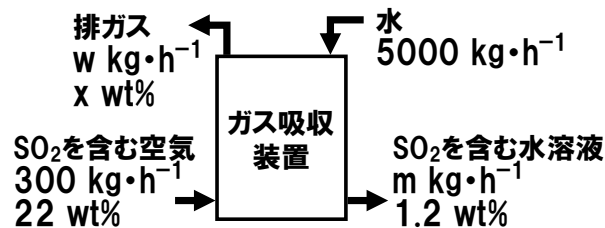


受験番号

専門科目〔応用科学：化学工学〕

【問1】ガス吸収装置の下から22 wt%のSO₂を含む空気を300 kg・h⁻¹の流量で送り、装置の上から水を5000 kg・h⁻¹の流量で加え、SO₂を水に吸収させている。装置の上から排ガスを出し、下から1.2 wt%のSO₂を含む水溶液を取り出すとき、この水溶液の流量 m [kg・h⁻¹]および排ガス中に含まれるSO₂の濃度 x [wt%]を以下に従って求めよ。ただし、装置内部において空気は水に溶けず、水は蒸発しないものとする。

1) 装置全体を系として、系に入出入りする物質の流れと与えられたデータを図で記せ。



2) 時間間隔を1時間にとって、全物質、SO₂、水の3つについて物質収支式を書け。

$$\text{全物質：} (300 + 5000) - (m + w) = 0 \quad \text{①}$$

$$\text{SO}_2： 300 \times 0.22 - (m \times 0.012 + w \times x / 100) = 0 \quad \text{②}$$

$$\text{水：} 5000 - m \times (1 - 0.012) = 0 \quad \text{③}$$

3) それらの物質収支式を用いて、 m と x の値を求めよ。

$$\begin{array}{ll} \text{式③より} & \text{式①より} \\ m = 5061 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1} & w = 300 + 5000 - 5061 = 239 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{式②より} \\ x = (300 \times 0.22 - 5061 \times 0.012) / 239 \times 100 = 2.2 \text{ wt}\% \end{array}$$

【問2】内径 $d=0.05\text{ m}$ の鋼管を用いて、 20°C の水を流速 $\bar{u}=3.0\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ で大きな貯槽 A から 10 m の高さにある貯槽 B に汲み上げる。管路の直管部の全長は $L=140\text{ m}$ で、管路中に挿入されている 90° エルボ 10 個と玉形弁 3 個についての相当長さを $L_e=60\text{ m}$ とする。このとき、次の問いに答えよ。

- 1) 水の密度 $\rho=1000\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 、粘度 $\mu=1\times 10^{-3}\text{ Pa}\cdot\text{s}$ とし、管内流体のレイノルズ数 Re を求め、層流から乱流かを判断せよ。

$$Re = (0.05 \times 3.0 \times 1000) / 1 \times 10^{-3} \\ = 150000 > 4000 \text{ より、管内流体は乱流である。}$$

- 2) 管内流体の摩擦損失を表す以下のファニングの式①を用いてエネルギー損失の総和 $\Sigma F_m [\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}]$ を求めよ。なお、摩擦係数を $f=0.005$ とせよ。

$$\Sigma F_m = 4 \times 0.005 \times 3.0^2 / 2 \times (140 + 60) / 0.05 \\ = 360 \text{ J/kg}$$

- 3) 水を汲み上げるポンプの動力 $W_m [\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}]$ を以下のエネルギー収支式②を用いて求めよ。なお、 Z は高さ、 \bar{u} は流速、 P は圧力、 ρ は密度を表し、下付きの 1 と 2 は貯槽 A と B の位置を示す。また、重力加速度を $g=9.8\text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ とせよ。

以下の式で貯槽 A は大きいので $u_1 = 0$ と見なせる。
 また P_1 と P_2 は共に大気圧と見なせるので右辺第 3 項はゼロである。
 また、 ΣF_m は上記の 360 を用いると

$$W_m = (10 - 0) \times 9.8 + 3.0^2 / 2 + 360 = 462.5 \\ \approx 463 \text{ J/kg}$$

$$W_m = (Z_2 - Z_1)g + \frac{1}{2}(\bar{u}_2^2 - \bar{u}_1^2) + \frac{P_2 - P_1}{\rho} + \Sigma F_m$$

- 4) 管内流体の質量流量 $w [\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}]$ を求めると共に、ポンプの効率 η を 0.8 としたときの軸動力 $L_s [\text{kJ}\cdot\text{s}^{-1}]$ を求めよ。

$$F_m = 4f \frac{\bar{u}^2}{2} \cdot \frac{L}{d} \dots \text{式①} \quad gZ_1 + \frac{\bar{u}_1^2}{2} + \frac{P_1}{\rho} + W_m = gZ_2 + \frac{\bar{u}_2^2}{2} + \frac{P_2}{\rho} + \Sigma F_m \dots \text{式②}$$

$$w = (\pi/4) d^2 u \rho = (3.14/4) \times 0.05^2 \times 3.0 \times 1000 \\ = 5.890 \text{ kg/s.}$$

$$L_s = w \cdot W_m / \eta = 5.89 \times 462.5 / 0.8 = 3405.4 \dots \text{J}\cdot\text{s}^{-1} \\ = 3.4 \text{ kJ}\cdot\text{s}^{-1}$$

問1 酵素に関する下記の言葉を説明しなさい。

①基質特異性

酵素が特定の基質としか反応しない特性のこと。

②補酵素

アミノ酸側鎖にない官能基で酵素反応の幅を広げる、非タンパク質有機化合物のこと。

③近接効果

基質の位置や向きを反応しやすいように固定し、分散しないようにする効果。

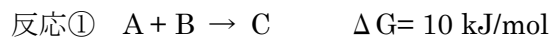
④競合阻害

阻害剤が、基質の代わりに酵素の基質結合部位に結合し、複合体を形成することで不活性化すること。

⑤アロステリック制御

酵素のリガンド結合部位にレギュレーターが結合することで、酵素のコンホメーションが変化して活性を制御すること。

問2 反応物から遷移状態を経て生成物を生じる反応①、②について下記の問題に答えよ。



(1) 発エルゴン反応は①②のどちらか。

反応②

(2) 反応の共役について、反応①、②を使って説明しよう。

反応①の生成物を反応物とする発エルゴン反応②と組み合わせることによって、熱力学的な不利な反応①が自発的に進行するようにすること。

受験番号