名古屋大学大学院環境学研究科 地球環境科学専攻 大気水圏科学系 博士前期課程 普通入試

【専門科目 化学 出題例】

(注意事項)

本ファイルは、2018 年度以降の専門科目の試験において出題された問題の例を掲載している(すべての問題を掲載しているわけではない)。筆記試験を実施した年度に出題された問題と、口頭試問を実施した年度に出題された問題の両方を含む。

口頭試問では、解答に対して質問を重ねる場合がある。また、一題ずつ出題されるなど、試問の開始時にすべての問題文が受験生に対し開示されていない場合がある。問題によっては紙に書いて解答することを指示する場合がある。

口頭試問の出題例

- **問題** 同位体と同素体の違いは何ですか? 酸素原子を例にして答えなさい。
- 問題 グラファイト (黒鉛・石墨) と二酸化炭素を入れて高温にすると一酸化 炭素を生じます。この反応は平衡反応です。
 - 問1 化学反応式を黒板に大きく書いて下さい。
 - 問2 この反応は高温になるほど一酸化炭素濃度が高くなります。 この化学反応式で右向きの反応は、発熱反応と吸熱反応のどちらです か?
 - 問3 この密閉容器は体積を変えることができる容器だったとして、密閉容器 の体積を半分にすると、この平衡反応は、「右へ移動」「左へ移動」「不 変」どれになりますか?
 - 問4 この密閉容器内の圧力を一定に保ちながら He ガスを加えると この平衡反応は、「右へ移動」「左へ移動」「不変」どれになりますか?
- 問題 17 族の水素化合物である、塩化水素 HCI と臭化水素 HBr とでは、沸点が高いのはどちらですか? その理由は?
- 問題 鎖式飽和炭化水素 (アルカン) が構造異性体を持つための最小の炭素 数を答えなさい。また、不斉炭素原子を持つための最小の炭素数を答 えなさい。
- 問題 pHが5の塩酸を純水で1000倍に薄めるとpHが8にならないのはなぜ か説明しなさい。

- 問題 C4H10Oの化学式を持つ化合物について、以下の問いに答えなさい。
 - 問1 異性体の構造式をすべて答えなさい。
 - 問2 これらの異性体のなかで不斉炭素をもつ化合物の名称を答えなさい。
- 問題 H₂O の相変化について、以下の問いに答えなさい。
 - 問1 固体(氷)から液体(水)へのエンタルピー変化 $\Delta H = +6.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 エントロピー変化 $\Delta S = +22 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であるとき、氷から水への相変化が生じる温度を求めなさい。
 - 問2 液体(水)から気体(水蒸気)へと相変化する際に必要な ΔH は + 40 kJ mol⁻¹である。氷から水への相変化に比べて、水から水蒸気への相変化では、より多くのエネルギーを必要とする理由を、100 字程度で答えなさい。
- 問題 物質 A の分解における反応速度式において v = k [A]と表される反応は一次反応と呼ばれる。ここで、v は反応速度、k は反応速度定数、[A]は物質 A の濃度である。時間を t、A の初期濃度を[A₀]とする。以下の問いに答えなさい。
 - 問1 一次反応として知られている反応の例を1つ答えなさい。
 - 問2 反応開始からの時間 t に対して、[A]はどのように変化するのか、10 字程度で答えなさい。
 - 問3 [A]が半分となるのに要する時間を t_{1/2} とする。t_{1/2} を k の関数として示しなさい。

- 問題 Fe³⁺ 1個は 23 個の電子を持っている。質量数 56 の鉄原子の原子核中には何個の中性子が含まれているか、答えなさい。
- 問題 メタン、アセチレン、水、アンモニア、四塩化炭素、二酸化炭素、硫化水素の 7 種類の分子について、以下の問 1~4 に答えなさい。
 - 問1 それぞれの分子式を書きなさい。
 - 問 2 それぞれの分子の幾何学的な形(直線・二等辺三角形・三角錐・四面体)を答えなさい。
 - 問3 分子の極性の有無は、正電荷の重心と負電荷の重心とが一致するかどうかによって決まると考えたとき、7 種類の分子の中で極性のある分子を全て答えなさい。
 - 問 4 水の沸点(100℃)は、同じ 16 族元素の水素化合物であり、かつ分子量の大きい硫化水素の沸点(−61℃)に比べて高い。その理由を答えなさい。
- 問題 分子式 C₆H₁₂ で表される炭化水素の異性体のうち、二重結合をもち、かつ不斉炭素原子を持つものを 1 つ挙げ、その化学構造式を答えなさい。
- 問題 分子式 C₅H₁₀ で表される炭化水素の異性体のうち、環状構造をもち、かつシスートランス異性体をもつものを 1 つ挙げ、その化学構造式を答えなさい。
- 問題 二酸化硫黄と酸素を混合し、高温に保つと三酸化硫黄を生じる。

$$2SO_2 + O_2 \Leftrightarrow 2SO_3 + 47kcal$$

これは可逆反応である。この反応が平衡になっているときに、次の(1)~(3)の変化を与えた場合、平衡はどちらに移動するか。「左」、「右」、「移動しない」で答えなさい。

- (1) 圧力(全圧)を高くする。
- (2) 温度を上げる。
- (3) 触媒を加える。

問題 アンモニアは水溶液中で次のように一部電離し、弱い塩基性を示す。

 $NH_3 + H_2O \Leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$

この化学平衡に対する塩基解離定数 K。は、うすいアンモニア水溶液では

 $K_b = [NH_4^+][OH^-]/[NH_3]$

で表される。これに関する以下の問1~2に答えなさい。

- 問 1 アンモニアのモル濃度(mol/L)を c, 電離度を α として、電離定数 K。をcと α で表しなさい。
- 問 2 0.18 mol/L のアンモニア水溶液における電離度と水素イオン濃度を求めなさい。ただし, $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ mol/L、水のイオン積 $K_w = 1 \times 10^{-14}$ とする。有効数字 1 桁で答えなさい。

- 問題 炭素の原子は、それぞれ何個の陽子と中性子、電子を有するのか、答えなさい。
- 問題 「安定同位体」とは何か、例を1つ挙げて、説明しなさい。
- 問題 FとClのイオン化エネルギーは、どちらが大きいか答えなさい。
- 問題 二酸化炭素の点電子構造(ルイス構造)を描きなさい。
- 問題 C₂H₆O の化学式を持つ、すべての異性体の短縮構造式(ルイス構造式でもかまわない)と、化学物質の名称を答えなさい。
- 問題 実在する気体の振る舞いは、理想気体の振る舞いとは異なる。高圧の条件下で 違いをもたらす要因を答えなさい。
- 問題 クロロベンゼンと 1,3,5-トリクロロベンゼンを比べると、ベンゼン環における 電子密度が高いのはどちらか。理由と共に答えなさい。
- 問題 緩衝溶液を構成する成分の例と、緩衝溶液の持つ特徴を説明しなさい。

筆記試験の出題例

問題 25°C, 1atm での二酸化炭素(CO_2)の水への溶解度は 0.029 mol dm^{-3} である. また,25°C での炭酸(H_2CO_3)の第一解離定数 K_1 ,第二解離定数 K_2 はそれぞれ 4.3×10^{-7} , 5.6×10^{-11} である,水の自己解離定数を $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ として,以下の 問 1 ~問 3 に答えなさい.

- 問1 H₂CO₃のイオン平衡をあらわす2段階の化学反応式を書きなさい.
- 問2 25°C, 1 atm での CO₂ に飽和した水溶液における, (1) HCO₃-の濃度, (2) pH を, それぞれ有効数字 2 桁で求めなさい.
- 問3 モル分率 3.0×10⁻⁴の CO₂を含む 25℃, 1 atm の空気と平衡状態にある水の pH を有効数字 2 桁で求めなさい.

問題 物質 A についての n 次の分解反応の速度は、A の濃度を[A] [mol dm $^{-3}$], 反応速度定数を k [mol $^{(1-n)}$ dm $^{3(n-1)}$ s $^{-1}$]とするとき、下記の式[1]で表すことができる.

$$\frac{\mathrm{d}[\mathbf{A}]}{\mathrm{d}t} = -k[\mathbf{A}]^n \tag{1}$$

このことを用いて、以下の問1~問3に答えなさい. 計算の過程や根拠を示すこと.

- 問1 物質 A の分解反応で、最初の存在量の 20%が分解するのに 100 秒を要した. A の 60%が分解するのに要する時間を,この分解反応が(1)零次反応,(2)一次反応,(3)二次反応,のそれぞれの場合について,有効数字 2 桁で求めなさい.
- 問2 五酸化二窒素 (N₂O₅) の気相での熱分解反応:

で以下の表 1 のような結果が得られた.

表 1	ᄱᄨ	CC001-2312	7 37 0	:濃度の時間変化
- 70 - 1	ᇩᇉ	651 16 25 17 1		/屋耳(/)(菜面)%1/
22.1	111111.732		J 1170	11/22/22 V2 V3 1H1/22 1L1

経過時間 [s]	0	50	100	150	225	350	510	650	800
N ₂ O ₅ [mol dm ⁻³]	3.80	3.24	2.63	2.13	1.55	0.92	0.47	0.26	0.14

この結果から、熱分解反応[2]の反応次数を推定し、65℃における反応速度定数

kを有効数字2桁で求めなさい.なお、解答には専用用紙の片対数グラフを用いなさい.

問3 反応[2]の活性化エネルギー E_a が 94 kJ mol^{-1} であるとき,反応速度と温度に関するアレニウスの式が成り立つと仮定して,温度 45° Cでの反応[2]の反応速度定数を有効数字 2 桁で求めなさい.気体定数 R は 8.31 J mol^{-1} K^{-1} とする.

問題 有機反応に関する以下の文章を読み、以下の問 $1 \sim$ 問3に答えなさい、臭化第二鉄(FeBr $_3$)の存在下でフェナントレン($C_{14}H_{10}$)に臭素(Br_2)を反応させると、下記の反応式[3]に示すように、求電子反応によって、臭素置換体および少量の臭素付加体が得られる.

- 問1 反応[3]における FeBr3 の働きについて述べなさい. 化学反応式や図を用いてよい.
- 問2 フェナントレンの共鳴構造5種を全て、ケクレ構造式(単結合を"ー"、二重結合を"="で表す)を用いて書きなさい.
- 問3 共鳴構造から判断して、Brが最も置換もしくは付加しやすい位置2か所を、反応式[3]のフェナントレンの構造式に記された炭素原子の番号で答えなさい。

- 問題 炭酸カルシウムを密閉容器に入れ、容器内を真空にした後で高温にすると、熱分解 反応が起こり、気体 A と 白色固体 B が生成される. 十分多量の炭酸カルシウムを密閉 容器に入れて温度を変化させながら熱分解実験を行い、反応が平衡に達したときの気体 A の圧力を測定したところ、800 K, 1000 K, 1200 K, 1300 K の場合で、それぞれ 4×10¹ Pa, 3×10³ Pa, 1×10⁵ Pa, 4×10⁵ Pa であった. 以下の問 1~問 3 に答えなさい.
 - 問1 下線部の気体 A および白色固体 B の化学式を答えなさい.
 - 問2 $\underline{\omega}$ 0.02 $\underline{\text{mol L}^{-1}}$ の水酸化カルシウム飽和水溶液に気体 A を反応させると、 $\underline{\omega}$ 水溶液は白濁した、 $\underline{\omega}$ 次溶液に、 さらに気体 A を吹き込み反応させると、 $\underline{\omega}$ 水溶液は透明になった。水のイオン積を $\underline{\omega}$ $\underline{\omega}$ $\underline{\omega}$ $\underline{\omega}$ $\underline{\omega}$ 2 = 0.3 として、以下の(1)~(3)に答えなさい.
 - (1) 下線部(a)のpHを求めなさい.
 - (2) 下線部(b)の反応式を書きなさい.
 - (3) 下線部(c)の反応式を書きなさい.
 - 問3 炭酸カルシウム 1 g を容積 2 L の密閉容器に入れ、容器内を真空にした後、800 K、1000 K、1200 K,1300 K にした時のそれぞれの密閉容器内の圧力 (Pa) を有効数字一桁で答えなさい。ただし、気体は全て理想気体として取り扱えるものとし、 $1 \mod の気体の圧力 p$,体積 V,および絶対温度 T の間には pV = RT という関係が成り立つものとする。また、気体定数 R は $8.3 \, \mathrm{J} \, \mathrm{K}^{-1} \, \mathrm{mol}^{-1}$ とする。

問題 次の表は、周期表 14 族元素および 16 族元素の水素化合物と、1013 hPa における その化合物の沸点を示している。これに関する以下の問1~問6 に答えなさい.

解答にあたり、必要ならば次の値を用いなさい.

原子量: H = 1.0, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0, Si = 28.0, S = 32.0, Ca = 40.0, Ge = 72.6, Se = 79.0, Sn = 118.7, Te = 127.6.

14 族元素の	水素化合物	16 族元素の水素化合物			
分子式	沸点 (℃)	分子式	沸点 (℃)		
CH ₄	-162	H ₂ O	100		
SiH4	-112	H_2S	-61		
GeH ₄	-90	H_2Se	-41		
SnH ₄	-52	H ₂ Te	-2		

- 問1 太枠で囲った四つの分子のうち、臭気のある分子を二つ挙げ、分子式で答えなさい.
- 間2 CH₄と H₂O の分子構造について、それぞれ説明しなさい、図を用いてもよい、
- 問3 水溶液中でH₂Sと反応して沈殿物を生成し得るイオンを以下より五つ選び、それらの 沈殿物の化学式を答えなさい.

 Li^{+} , Mg^{2+} , Ag^{+} , Hg^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , K^{+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Na^{+}

- 問4 CH_4 を標準温度 $(25\,^{\circ}C)$ で燃焼させたときのエンタルピーの変化 (ΔH°) が $-891\,\mathrm{kJ}\,\mathrm{mol}^{-1}$, CH_4 および H_2O の標準温度における標準生成エンタルピー (ΔH_{mf}) が,それぞれ $-75\,\mathrm{kJ}\,\mathrm{mol}^{-1}$ および $-286\,\mathrm{kJ}\,\mathrm{mol}^{-1}$ であるとき, CO_2 の標準温度における標準生成エンタルピー (ΔH_{mf}) を求めなさい.
- 問 5 14 族元素の水素化合物について, CH4, SiH4, GeH4, SnH4 の順に沸点が高くなる 理由を 100 字程度で説明しなさい.
- 問6 同周期の16族元素の水素化合物と14族元素の水素化合物を比較した場合,前者が後者に比べて沸点が高い理由を200字程度で説明しなさい.

- 問題 カルボキシル基1個を有し、炭素、水素、酸素、窒素から成る中性アミノ酸 X がある. X を使って次の三つの実験を行った. これに関する以下の問1~問5に答えなさい.
 - 【実験 1】15.0 mg の X を十分多量の酸化銅(II) CuO と混ぜて加熱燃焼させたところ, 水が 9.0 mg, 二酸化炭素が 17.6 mg 得られた.
 - 【実験 2】 $15.0 \, \mathrm{mg} \, \mathrm{o} \, \mathrm{X} \, \mathrm{c}$, 硫酸, 硫酸カリウム及び硫酸銅を加えて加熱して分解したところ, 含まれていた窒素は全て硫酸アンモニウムとなった. 続いて, 水酸化ナトリウム水溶液を加えてアルカリ性にして蒸留し, 発生した全てのアンモニアを $25 \, \mathrm{mmol} \, \mathrm{L}^{-1} \, \mathrm{o}$ 塩酸 $50 \, \mathrm{mL} \, \mathrm{p}$ に吸収させた. その溶液全てを, $50 \, \mathrm{mmol} \, \mathrm{L}^{-1} \, \mathrm{o}$ 水酸化ナトリウム溶液で滴定したところ, $21.0 \, \mathrm{mL} \, \mathrm{e}$ 要した.
 - 【実験3】1.00gのXを無水酢酸と反応させたところ,以下の反応が完全に進行し,Xの窒素原子に結合している水素原子がアセチル基で置換された化合物Yが 1.56g生成された.

 $X + (CH_3CO)_2O \rightarrow Y + CH_3COOH$ 酸性物質である化合物 $Y \ge 1.00$ g とって水に溶かし、0.50 mol L^{-1} の水酸化ナトリウム溶液で滴定したところ、17.1 mL を要した.

- 問1 実験1の結果を用いて、Xの水素および炭素含有率(重量%)を求めなさい.
- 問2 実験2の結果を用いて、Xの窒素含有率(重量%)を求めなさい。
- 間3 Xの組成式を求めなさい.
- 問4 実験3の結果を用いて、Xの分子量を求めなさい。
- 問5 Xの分子式と構造式および名前を答えなさい.

問題 カルノーサイクルは、温度が異なる 2 つの熱源の間で動作する可逆熱サイクルの一種である。図1は、理想気体の可逆カルノーサイクルの V-P (体積 -圧力)図を模式的に示したものである。図1の点 A から点 B の動作は断熱圧縮過程、点 B から点 C の動作は Q_{in} の熱を得て等温で膨張する等温膨張過程、点 C から点 D の動作は断熱膨張過程、点 D から点 A は Q_{out} の熱を放出し等温で圧縮する等温圧縮過程である。下記の間1~間3に答えなさい。

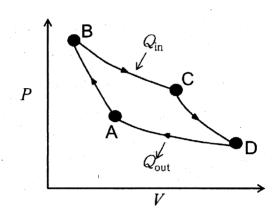


図1 可逆カルノーサイクルの V-P図

- 問1 図1で示されるカルノーサイクルの V-T (体積 -温度) 図及び S-T (エントロピー-温度) 図を模式的に示しなさい.
- 問2 カルノーサイクルでは,等温膨張過程で熱 (Q_{in}) を得て,等温圧縮過程で熱 (Q_{out}) を放出して仕事を行う.それらの差がカルノーサイクルの行った仕事(W)であり,カルノーサイクルの熱効率は W/Q_{in} となる.点 A の温度が 300 K であり,点 B の温度が 500 K である場合の熱効率を求めなさい.
- 問3 図1で示されるカルノーサイクルの対象ガスが 1 mol の単原子分子であるとき, 点 A $(300~{\rm K})$ から点 B $(500~{\rm K})$ への内部エネルギーの変化 Δ Uを求めなさい. なお, 気体定数Rは $8.31~{\rm J~K^{-1}\,mol^{-1}}$ であり, 定積モル比熱 $C_{\rm v}$ は $\frac{3}{2}$ R とする.

問題 酵素反応に関する問1~問3に答えなさい.

問1 酵素反応の機構として次のようなものが提唱されている.この機構では、基質 Sが酵素Eに可逆的に結合して基質酵素複合体ESが形成され、さらに ESから不可逆 的に生成物Pが生じ、酵素Eが再生される.

$$\begin{array}{ccc} k_1 \\ E+S & \rightleftarrows & ES \\ k_{-1} \end{array} \tag{1}$$

$$k_2$$
 $ES \to E + P$ (2)

ここで、 k_1 、 k_{-1} 、 k_2 は反応速度定数である.酵素E、基質S、基質酵素複合体ES、 生成物Pの濃度を、それぞれ[E]、[S]、[ES]、[P]として、式 (1) のESの生成速度 v_1 および分解速度 v_{-1} 、式 (2) のESの分解速度 v_2 を求めなさい.

問2 多くの酵素反応では、式(1)の平衡は瞬時に達するが、式(2)の反応は式(1)の反応に比べてかなり遅い、このような場合、[ES]を一定と近似できる、この近似を用いて、生成物Pの生成速度v3に関する式(3)を導出しなさい。

$$v_3 = \frac{k_2[S][E_T]}{K_M + [S]}$$
 (3)

なお, $[E_T]$ は全酵素濃度 $([E_T] = [E] + [ES])$, K_M は式(4)で与えられる定数である.

$$K_{\mathsf{M}} = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \tag{4}$$

問3 生成物Pの生成速度の最大値を v_{max} とすると、式(3)の関係式から、ミカエリス・メンテンの式と呼ばれる式(5)が得られる.

$$v_3 = \frac{v_{\text{max}}[S]}{K_{\text{M}} + [S]} \tag{5}$$

多くの酵素反応において、基質濃度が十分に低い場合には基質濃度の1次反応となり、基質濃度が十分に高い場合に基質濃度の0次反応となることを、ミカエリス・メンテンの式を使い説明しなさい。

問題 以下の問1~問2について答えなさい.

問 1 次の(1) \sim (3) の有機物の IUPAC 組織名(組織名のうち置換命名法を用いる)を答えなさい.

$$\begin{array}{cc} \text{CH}_{\text{3}} \\ \text{(1)} & \text{CH}_{\text{3}}\text{CHCH}_{\text{2}}\text{CH}_{\text{3}} \end{array}$$

問2 次の(1)~(6)の反応が、置換反応、付加反応、脱離反応、縮合反応、転位 反応のいずれであるかを答えなさい.

$$(1) \qquad \bigcirc \hspace{-0.5cm} \text{CH}_3 + \text{CI}_2 \xrightarrow{\hspace{0.1cm} \hspace{0.1cm} \hspace{0.1cm}$$

$$(2) \qquad \text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{H}_2 \text{SO}_4 \longrightarrow \text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{OSO}_3 \text{H}$$

(4)
$$CH_3COOH + H_2N \longrightarrow CH_3CONH \longrightarrow + H_2O$$

$$(5) \qquad \overset{\text{HOOC}}{\text{H}} \subset = C \subset \overset{\text{COOH}}{\text{H}} \longrightarrow \overset{\text{HOOC}}{\text{HOOC}} \subset = C \subset \overset{\text{H}}{\text{H}}$$

(6)
$$CH_2 = CHBr \xrightarrow{KOH} CH \equiv CH$$