

令和7年度
東北大学理学部編入学試験 問題
(化学科)

公表期限：2028年3月末

東北大学理学部

※以下の(1)、(2)の場合を除き、複製、転載、転用することを禁じます。

- (1) 受験予定者が自主学習のために使用する場合
- (2) 学校その他の教育機関（営利目的で設置されているものを除く。）の教職員が教育の一環として使用する場合

令和7年度東北大学理学部編入学試験（高等専門学校）

化 学

令和6年9月6日（金）13:00～15:00

注意事項

1. 試験開始の合図まで問題冊子を開かないこと。
2. 試験開始後、全ての問題用紙が揃っているかどうかを確認すること。なお、本冊子に落丁、乱丁、印刷不鮮明の箇所などがある場合は申し出ること。
3. ①から③の問題の解答は、それぞれの解答用紙に記入すること。
また、解答用紙すべてに受験番号と氏名を記入すること。
4. 問題冊子は持ち帰ってよい。

1 (解答用紙 1 に解答せよ)

次の文章を読み、問1から問8に答えよ。

1869年、メンデレーエフは元素の化学的性質に目を向け、元素を原子量の順に並べると性質のよく似た元素が出現することを見だし、a) 現在の周期表の原型を作った。現在の周期表では、元素は原子番号の順で並べられている。原子核は陽子と中性子から成り、原子は原子核と電子で構成される。陽子数と中性子数の和が **ア** と定義され、**ア** 12の炭素の相対質量を12としたときの質量が、対象となる元素の原子量と定義される。縦の列を族と呼び1族から18族までである。横の行を周期と呼び第1から第7周期までである。

3族から12族の元素は、遷移元素と呼ばれすべて金属である。遷移元素以外の族は典型元素と呼ばれ、金属と非金属の両方が含まれる。1族の元素はアルカリ金属と呼ばれ、リチウムLi、ナトリウムNa、カリウムK等が属し、水や酸素と反応する、炎色反応を示す等の共通の特徴を有する。17族の元素は **イ** と呼ばれ、フッ素F、塩素Cl、臭素Br、ヨウ素I等が属し、単体はすべて二原子分子で特有の色を持ち、刺激臭がある等の共通の特徴をもつ。炭素C、窒素N、酸素Oは、周期表の第2周期で隣り合い、それぞれ14族、15族、16族に位置する。これらC、N、Oは、水素Hとの共有結合によりメタンCH₄、アンモニアNH₃、b) 水H₂Oを生じる。また窒素と酸素は同核二原子分子N₂、O₂を生じ、地球の大気の99%を占めている。炭素Cとケイ素Siは14族に位置し、自然界に豊富に存在し、比較的毒性が小さい等、化学的性質は類似している。炭素Cは生体分子を構成する主な元素であるのに対し、ケイ素Siは岩石を構成する主要な元素である。二酸化ケイ素SiO₂は石英と呼ばれ、岩石の主成分の一つである。c) シリカゲルは、水を吸着しやすい性質があるため乾燥剤として広く社会で使用されている。シリカゲルは無色でありそのままでは吸湿量が分からないので、d) 塩化コバルトCoCl₂を含浸させた青色シリカゲルを微量混入して使うことが多い。シリカゲルの吸湿量に応じ青色シリカゲルは、青、紫、ピンクへと変色する。

問1 空欄ア、イを埋める適切な言葉を書け。

問2 (1)2価の陽イオンを形成したときHeの閉殻構造を取る元素、(2)3価の陽イオンを形成したときNeの閉殻構造を取る元素をそれぞれ答えよ。

問3 下線a)について、メンデレーエフが周期表の原型を発表した当時、電子は発見されておらず、原子の構造も明確ではなかった。現在は、電子の存在が確かめられ、原子の構造は明確である。「同族元素ではその化学的性質が類似する」という周期

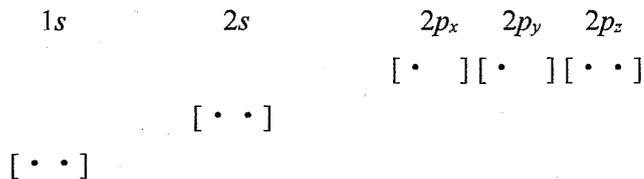
表の示す周期性はなぜ生じるのか。その理由について原子の構造と関連付けながら説明せよ。

問 4 原子、分子を構成する電子の軌道配置について知るためには、パウリの排他原理およびフントの法則が重要である。これらについて、それぞれ 40 字から 100 字で説明せよ。以下の例にあるように、句読点、数字、アルファベット、および記号も 1 字として数えよ。

(例)

F	e	3	+	を	含	む	4	°	C	の	H	2	O	が	,
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

問 5 下線 b)について、酸素 O の原子軌道は次のように考えられる。



ここで、記号[]は1つの軌道、記号 \cdot は電子を意味する。 $2p$ 軌道を構成する3つの $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ 軌道は、エネルギー的に等価でそれぞれの軌道は空間的に互いに直交している。 $2s$ 、 $1s$ 軌道は $2p$ 軌道よりエネルギー的に安定な軌道である。1つのO原子の $2p_x$ と $2p_y$ 軌道を占める2つの電子は、H原子($1s$ 軌道に電子1個を有する)の2つの電子と共有結合を成し、 H_2O 分子を生じるとすると、O原子の $2p_x$ 軌道と $2p_y$ 軌道は直交するため、 H_2O 分子の結合角は 90° となるはずである。しかし、実在の H_2O 分子の結合角は 104.3° であり、明らかに 90° より大きい。 H_2O 分子の形成する分子軌道は何か答えよ。また、結合角 104.3° が 90° より明らかに大きい理由を説明せよ。図を描いてよい。

問 6 下線 c)について、シリカゲルは、石英等の二酸化ケイ素 SiO_2 を原料として水酸化ナトリウム $NaOH$ と共に加熱し、ケイ酸ナトリウム Na_2SiO_3 を生じさせ、水を加え加熱することで水ガラスと呼ばれる状態にし、その水ガラスに塩酸 HCl を加え白色ゲル状のケイ酸 SiO_3 を沈殿させ、その沈殿物を加熱により脱水することで得られる。 SiO_2 に $NaOH$ を加え加熱し反応させ Na_2SiO_3 を生じる化学反応式を書け。

問 7 石英と同じ SiO_2 という主成分を持つシリカゲルが、乾燥材として効果的に使われる仕組みについて、その作り方がどのように影響するのかについて着眼し、説明せよ。

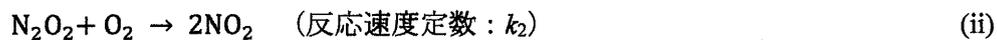
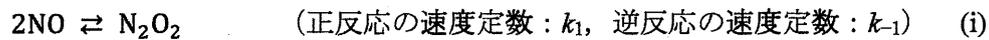
問 8 下線 d)について、一般に、遷移元素を含む化合物あるいはその水溶液は色を呈することが多い。その原因の1つが、遷移元素イオンの 軌道のエネルギー準位の分裂である。この分裂した 軌道間の電子による遷移エネルギーは、 光の波長に対応するエネルギーにほぼ対応する。したがって、遷移元素を含む化合物やその水溶液イオンは、この遷移エネルギーに対応する波長の 光を吸収し、分裂した 軌道間の電子遷移を生じることで色を示す。

上記の空欄 、 を埋める適切な言葉を答えよ。

2 (解答用紙 2 に解答せよ)

以下の問1から問3に答えよ。

問1 反応機構が以下の(i)と(ii)で表されるNOの酸化反応に関連した設問(1)から(5)に答えよ。なお、化合物Xの濃度は[X]のように表記せよ。



(1) 中間体 N_2O_2 に関して、生成する速度 v_1 と減少する速度 v_2 に分けて考えるとき、化合物の濃度と反応速度定数を用いて v_1 と v_2 をそれぞれ書け。

(2) 反応開始からある程度の時間が経過し、 $[\text{N}_2\text{O}_2]$ について定常状態近似が成り立つ場合に、 NO_2 が生成する速度 v_3 を $[\text{NO}]$ 、 $[\text{N}_2\text{O}_2]$ 、 $[\text{O}_2]$ と反応速度定数を用いて書け。

(3) 反応(ii)の速度が反応(i)の逆反応の速度よりも非常に大きく、 $[\text{N}_2\text{O}_2]$ について定常状態近似が成り立つ場合に、 NO_2 が生成する速度 v_4 の近似式を書き、実質的に二次反応であることを示せ。

(4) 反応(i)の逆反応の速度が反応(ii)の速度よりも非常に大きく、反応(i)が擬似的な平衡(平衡定数を K とする)に達したとする。 $[\text{N}_2\text{O}_2]$ について定常状態近似が成り立つ場合に、 NO_2 が生成する速度 v_5 の近似式を K などを用いて書き、実質的に O_2 についての一次反応になる条件を述べよ。

(5) 高温で観測される NO_2 の分解反応($2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$)の速度 v_6 は、反応速度定数が k_3 で、 NO_2 について二次の反応速度式で表すことができる。時刻 t の NO_2 の濃度 $[\text{NO}_2]$ と、 NO_2 の初期濃度 $[\text{NO}_2]_0$ の関係を表した以下の式の空欄部分を埋めよ。

$$\frac{1}{[\text{NO}_2]} = \boxed{} + \frac{1}{[\text{NO}_2]_0}$$

問2 以下の設問(1)から(4)に答えよ。ただし、気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。

(1) ヘリウムの定積モル熱容量 C_V は温度 298 K で $12.47 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。1.00 mol のヘリウムを、体積一定の条件で 298 K から 398 K に加熱した場合の内部エネルギーの変化 ΔU を計算し、有効数字 3 桁で答えよ。ヘリウムは理想気体で、 C_V はこの温度範囲で一定であると仮定する。なお、解答には単位も記すこと。

(2) 298 K のヘリウムの定圧モル熱容量 C_P の値はいくらになるか計算し、小数点以下第 2 位まで答えよ。なお、解答には単位も記すこと。

(3) 以下の (ア) から (エ) に示した化合物の標準モルエントロピー (温度 298 K) は、左側の分子の方が右側の分子よりも大きい。その理由としてふさわしいものを a から d の中からすべて選び、解答欄の該当する記号を○で囲め。

(ア) Ar (気体) と He (気体)

(イ) HF (気体) と Ne (気体)

(ウ) CO_2 (気体) と CO (気体)

(エ) I_2 (気体) と I_2 (固体)

理由

- a 分子量 (原子量) がより大きく、並進運動のエネルギー準位の間隔がより小さいため。
- b 振動自由度が増加するため。
- c 回転自由度が増加するため。
- d 並進自由度が増加するため。

(4) 温度 373 K の水の蒸発熱を ΔH_{vap} (J mol^{-1})、蒸発に伴う標準モルエントロピー変化を ΔS_{vap} ($\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) とする。大気圧が 1.00 bar の場所で、373 K で水と水蒸気が平衡状態になるときの水蒸気分圧 P (bar) を表す以下の式の空欄部分を埋めよ。ただし、水蒸気は理想気体として扱うものとする。

$$P = 1.00 \times \exp \left[\boxed{} \right]$$

問3 以下のAからCの文章を読み、(①) から (⑤) にあてはまる語句や数字、または式を書け。また、(あ)には適切な数字の組み合わせを全て書け。

A. 中性の水素原子の電子について、主量子数を n 、方位量子数を l 、磁気量子数を m_l として、 $n=3$ に属する電子状態は (①) 個あり、(①) 個の (l, m_l) の組み合わせを書くと以下ようになる。

(あ)

B. ハミルトニアン演算子 \hat{H} を含む波動方程式 $\hat{H}\psi = E\psi$ を用いて分子の電子波動関数をもとめる際に、分子の電子波動関数を原子軌道関数の線形結合で表現する (②) 法がよく使われている。この (②) 法は、規格化された電子波動関数 ψ_a を用いたエネルギー期待値 (③) が最も低くなるように線形結合の係数を決めることで、近似的に分子の電子波動関数を得る方法である。

注意：(③) では、微小体積は dV 、 ψ_a の複素共役な関数は ψ_a^* とせよ。

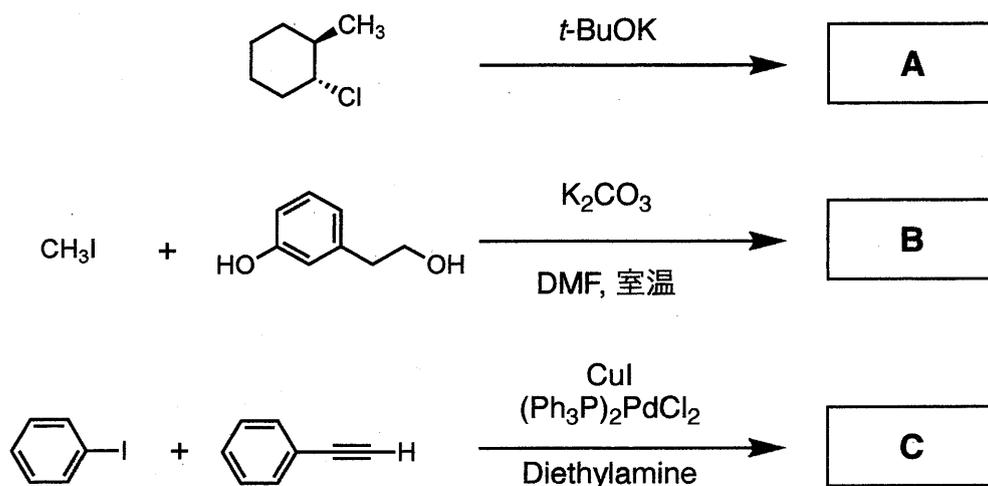
C. 分子が振動するときの波動方程式について考える。波動関数 $\psi(x) = \left(\frac{a}{\pi}\right)^{1/4} e^{-ax^2}$

が、ハミルトニアン演算子 $\hat{H} = -\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2$ を含む波動方程式 $\hat{H}\psi = E\psi$ の解になるように a を定めると、 $a =$ (④) である。ただし、 k は正の定数で、 $a > 0$ である。この a の値を使ってエネルギー E を計算すると $E =$ (⑤) となる。

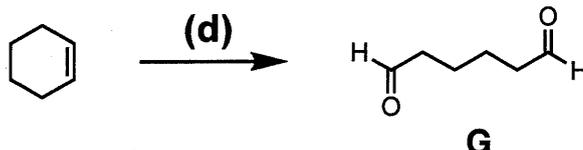
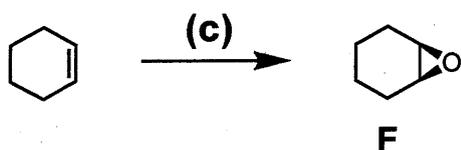
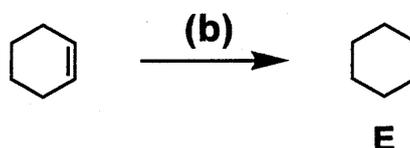
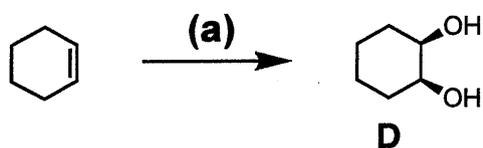
3 (解答用紙 3 に解答せよ)

以下の問 1 から問 4 に答えよ。

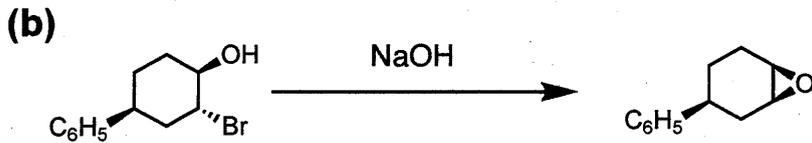
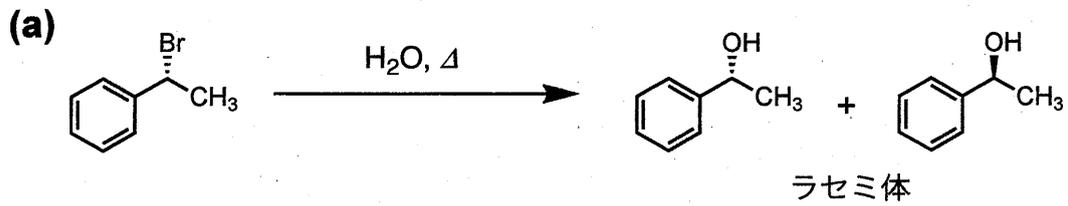
問1 次の反応の主生成物 **A**~**C** の構造式を書け。化合物 **A** の立体化学はくさび形表記で書くこと。



問2 シクロヘキセンから化合物 **D**~**G** を合成するための反応条件 **(a)**~**(d)** を書け。



問3 次の反応(a), (b)の反応機構を、電子の動きが分かるように巻き矢印を使って示せ。また、それぞれの主生成物が得られた理由を、立体化学の観点から答えよ。



問4 次に示した原料から生成物 H の合理的な合成法を示せ。反応は少なくとも 2 段階以上とし、使用する試薬、反応中間体も明示すること。

