

2022 年度
大学院入学試験問題
化学 1
物理化学

解答時間 40 分

注意事項

1. 試験開始の合図があるまで、問題冊子を開かないこと。
2. 本冊子に落丁、乱丁、印刷不鮮明の箇所などがあった場合には申し出ること。
3. 日本語の問題文は 2-8 ページ、英語の問題文は 12-18 ページにある。
4. すべての問題に解答すること。
5. 解答用紙は 3 枚渡される。問 (I, II および III) ごとに必ず 1 枚の解答用紙を使用すること。
必要があれば、解答用紙の裏面を用いてもよい。
6. 解答用紙左上の枠にその用紙で解答する問題番号 (I, II または III) を記入すること。
7. 解答用紙上方の指定された箇所に受験番号を記入すること。
8. 日本語または英語で解答すること。
9. 草稿用白紙は本冊子から切り離さないこと。
10. 解答に関係のない記号、符号などを記入した答案は無効とする。
11. 解答用紙および問題冊子は持ち帰らないこと。

受験番号	No.
------	-----

上欄に受験番号を記入すること。

Instructions in English are on the back cover.

草稿用白紙
BLANK PAGE

化学 1 (物理化学)

問 I, II, III のすべてに答えよ。

- I. 図 1.1 のような滑らかで重さのないピストンによって体積が可変な密閉容器中で、純物質の液体とその蒸気が共存して平衡状態にある。そのときの圧力を P 、温度を T とする。気体は理想気体として振る舞うものとして以下の問いに答えよ。ただし、気体定数を R とする。

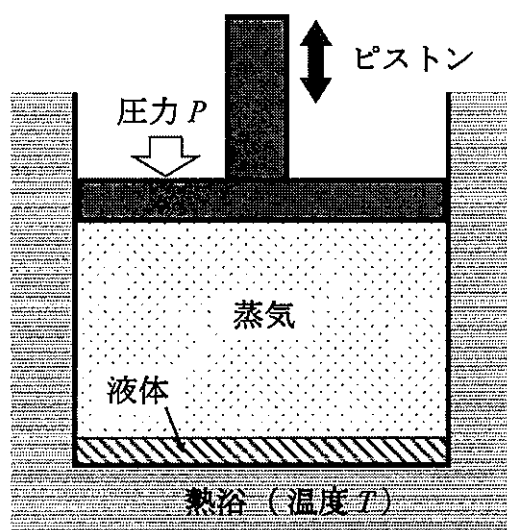


図 1.1

1. 液相と気相それぞれの 1 mol あたりの Gibbs 自由エネルギーを G_m^L , G_m^G とする。純物質の気液平衡では、 G_m^L と G_m^G が等しい。1 mol あたりの蒸発のエントロピー変化 ΔS_v と 1 mol あたりの蒸発熱 ΔH_v の関係を表す以下の式(1)を導け。

$$\Delta S_v = \frac{\Delta H_v}{T} \quad (1)$$

あとのページに続く。

2. 気相において、1 molあたりの体積を V_m^G 、1 molあたりのエントロピーを S_m^G とする。内部エネルギー U_m^G の全微分が $dU_m^G = TdS_m^G - PdV_m^G$ であることを用いて、 G_m^G の全微分 dG_m^G について以下の式(2)を導け。

$$dG_m^G = -S_m^G dT + V_m^G dP \quad (2)$$

3. 図 1.1 で温度 T がわずかに変化して $T + dT$ となる時、圧力 P が $P + dP$ に変化して平衡状態となる。このときの液相と気相の 1 molあたりの Gibbs 自由エネルギー $G_m^L + dG_m^L$ と $G_m^G + dG_m^G$ は等しい。平衡蒸気圧 P の温度依存性を表す以下の式(3)を導け。ただし、1 mol の物質が気相で占める体積 V_m^G と液相で占める体積 V_m^L の間には $V_m^G \gg V_m^L$ の関係があるものとせよ。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P\Delta H_v}{RT^2} \quad (3)$$

あとのページに続く。

4. 図 1.2 は、ヘキサン、四塩化炭素、水の 3 種類の純物質について、 P の対数と $1/T$ の関係を示している。これに関して問(i), (ii)に答えよ。
- (i) 大気圧 P_0 下での沸点を T_b とする。 R , ΔH_v , P_0 , T_b を用いて、平衡蒸気圧 P を温度 T の関数として表せ。
- (ii) 図 1.2 において、水の直線の傾きが他の物質よりも急峻である理由を、水素結合の影響の観点から簡潔に説明せよ。

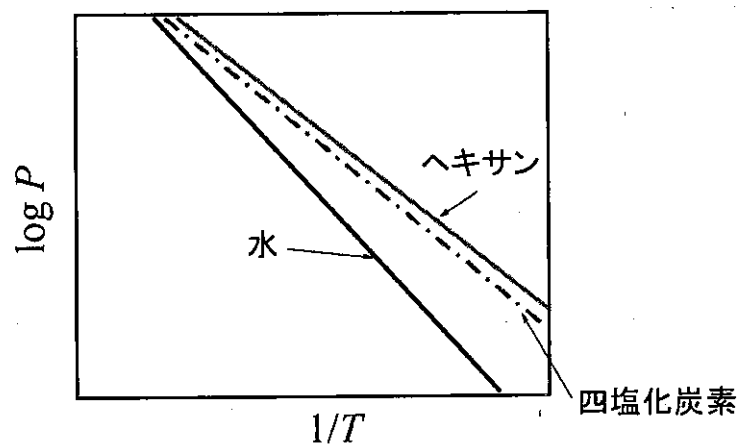


図 1.2

あとのページに続く。

草稿用白紙
BLANK PAGE

II. 分子軌道について以下の問いに答えよ。

1. 図 1.3 は O_2 の分子軌道ダイアグラムを模式的に示したものである。 O_2 が常磁性である理由を説明せよ。必要に応じて図を描いて説明してもよい。

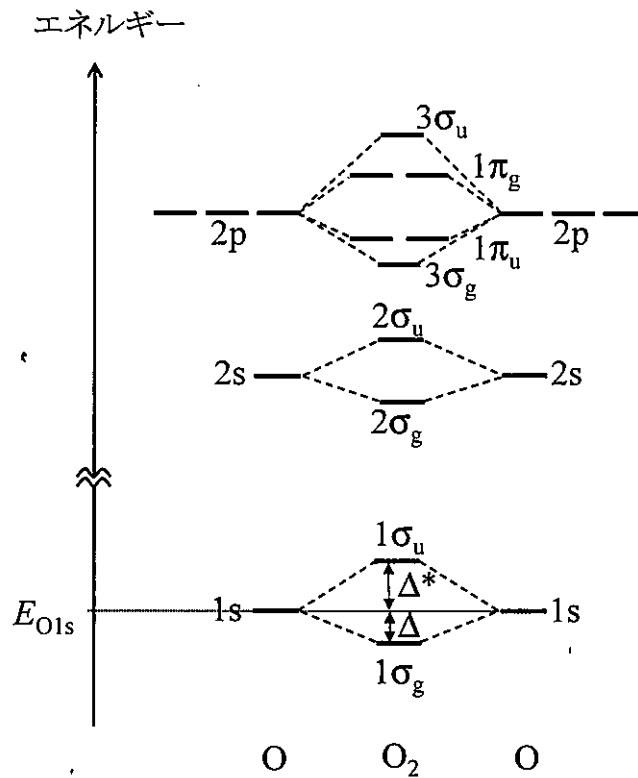


図 1.3

2. 図 1.3 において、 $3\sigma_g$ 軌道のエネルギー準位は $1\pi_u$ 軌道のエネルギー準位よりも低い。この理由を分子軌道の形状の観点から説明せよ。必要に応じて図を描いて説明してもよい。

あとのページに続く。

3. 以下の文は N_2 と O_2 の分子軌道ダイアグラムにおける違いを述べたものである。問(i), (ii)に答えよ。

N_2 の分子軌道ダイアグラムでは、 O_2 の分子軌道ダイアグラムと比較して、(a) と (b) のエネルギー準位の順序が逆転する。これは、 N_2 では (a) と (c) との混成によって (a) の軌道エネルギーが大きく変化した結果として説明できる。

- (i) 空欄 (a) ~ (c) にあてはまる適切な分子軌道の名称を答えよ。
- (ii) 文中の下線部に示す軌道エネルギーの変化の大きさは、 Li_2 から F_2 までの二原子分子において構成する原子の原子番号が増加するにつれ、単調に減少する。その理由を、原子の有効核電荷と原子軌道のエネルギー準位の観点から説明せよ。

4. 図 1.3 において、2つの $1s$ 軌道により構成される反結合性軌道 $1\sigma_u$ の不安定化エネルギー Δ^* は、結合性軌道 $1\sigma_g$ の安定化エネルギー Δ に比べて大きい。この理由を説明せよ。ここで、図 1.3 における E_{01s} は 2つの酸素原子が十分離れているときの $1s$ 軌道のエネルギー準位である。

あとのページに続く。

III. 物質 A から物質 B を生成する反応 $A \rightarrow B$ では、B が自触媒（自己触媒）としてはたらく。物質 A と B の濃度をそれぞれ C_A , C_B とすると、この反応の速度 r は $C_A \times C_B$ に比例する。時刻 $t=0$ における A と B それぞれの濃度を C_{A0} , C_{B0} とし、 C_{B0}/C_{A0} を θ と定義する。以下の問いに答えよ。

1. A の反応率 $x(t)$ を $(C_{A0} - C_A(t))/C_{A0}$ と定義する。ここで $C_A(t)$ は時刻 t における物質 A の濃度である。時刻 t における物質 B の濃度 $C_B(t)$ を $x(t)$, C_{A0} , C_{B0} を用いて表せ。
2. この反応の速度定数 k は常に一定であるものとする。時刻 t におけるこの反応の速度 $r(t)$ を、 C_{A0} , k , $x(t)$, θ を用いて表せ。
3. $\theta = 0.1$ のとき、反応速度 $r(t)$ が最大となる時刻 t_m における A の反応率 $x(t_m)$ を計算せよ。
4. $\theta \ll 1$ のとき、 $x(t)$ のグラフの概形を t の関数として図示せよ。ただし、 $t \ll t_m$, $t \sim t_m$, $t \gg t_m$ のそれぞれの時間領域における $x(t)$ の振る舞いが明確となるように描け。

草稿用白紙
BLANK PAGE

草稿用白紙
BLANK PAGE

草稿用白紙
BLANK PAGE

Chemistry 1 (Physical Chemistry)

Answer all Questions I, II, and III.

- I. In a closed vessel as shown in Figure 1.1, whose volume is variable by a smooth and weightless piston, a liquid of a pure substance and its vapor coexist in the equilibrium state. Then, the pressure and the temperature are P and T , respectively. Answer the following questions, assuming that the gas behaves as an ideal gas. Here, the gas constant is R .

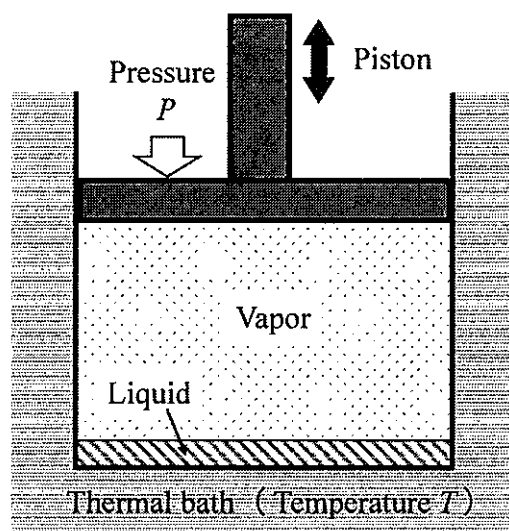


Figure 1.1

1. Let G_m^L and G_m^G be the Gibbs free energy per 1 mol in the liquid and the gas phases, respectively. At vapor-liquid equilibrium of a pure substance, G_m^L and G_m^G are equal. Derive the following Equation (1) to express the relationship between the entropy change of evaporation per 1 mol, ΔS_v , and the heat of evaporation per 1 mol, ΔH_v .

$$\Delta S_v = \frac{\Delta H_v}{T} \quad (1)$$

Continued on a later page.

2. In the gas phase, let the volume per 1 mol be V_m^G , and the entropy per 1 mol be S_m^G . Derive the following Equation (2) of the total derivative of G_m^G , dG_m^G , using that the total derivative of the internal energy per 1 mol, U_m^G is given as $dU_m^G = TdS_m^G - PdV_m^G$.

$$dG_m^G = -S_m^G dT + V_m^G dP \quad (2)$$

3. In Figure 1.1, when the temperature T slightly changes to $T + dT$, the pressure P changes to $P + dP$ to achieve the equilibrium state. At this time, the Gibbs free energy per 1 mol in both the liquid and gas phases, $G_m^L + dG_m^L$ and $G_m^G + dG_m^G$ are equal. Derive the following Equation (3) to express the temperature dependence of the equilibrium vapor pressure P . Assume the relationship $V_m^G \gg V_m^L$, where V_m^G and V_m^L are the volume of 1 mol of the substance in the gas phase and the liquid phase, respectively.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P\Delta H_v}{RT^2} \quad (3)$$

Continued on a later page.

4. Figure 1.2 shows the relationship between the logarithm of P and $1/T$ for three kinds of pure substances: hexane, carbon tetrachloride, and water. In this regard, answer Questions (i) and (ii).

- (i) Let T_b be the boiling point at atmospheric pressure P_0 . Express the equilibrium vapor pressure P as a function of temperature T , using R , ΔH_v , P_0 , and T_b .
- (ii) Briefly explain the reason why the slope of the line for water in Figure 1.2 is steeper than those for the other substances from the viewpoints of the effects of hydrogen bonds.

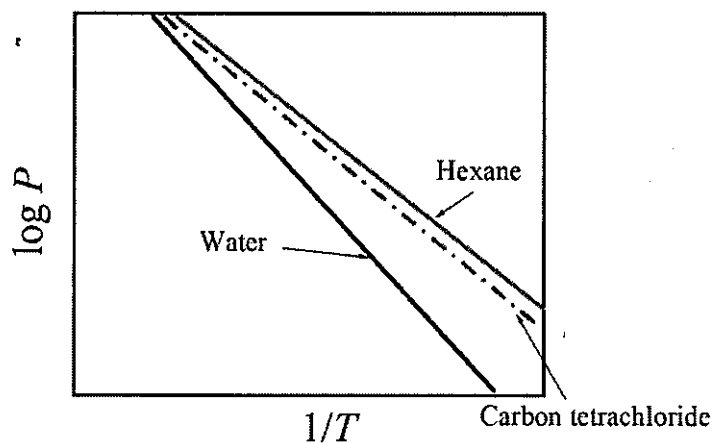


Figure 1.2

Continued on a later page.

草稿用白紙
BLANK PAGE

II. Answer the following questions on molecular orbitals.

- Figure 1.3 schematically shows the molecular orbital diagram of O_2 . Explain the reason why O_2 is paramagnetic. If necessary, you may explain by drawing a figure.

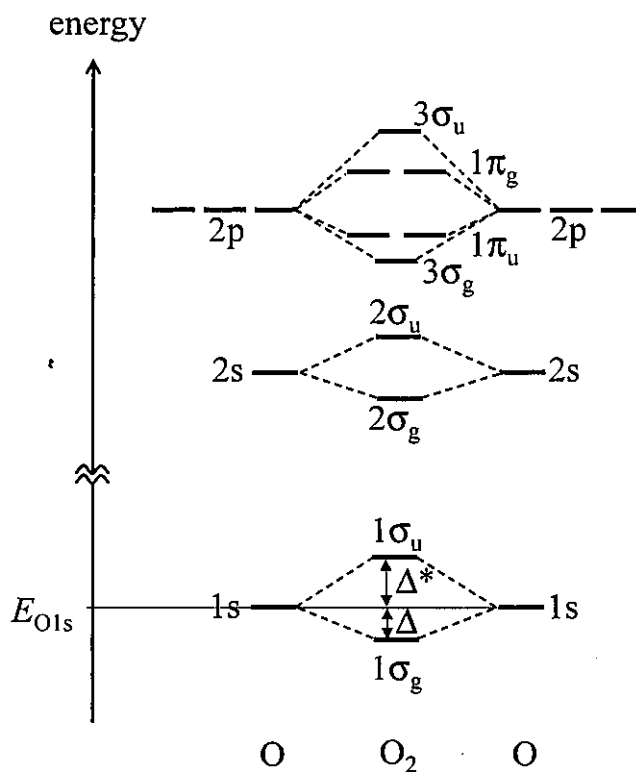


Figure 1.3

- The energy level of the orbital $3\sigma_g$ is lower than that of the orbital $1\pi_u$ in Figure 1.3. Explain the reason for this in terms of the shape of molecular orbitals. If necessary, you may explain by drawing a figure.

Continued on a later page.

3. The following sentences describe the difference in the molecular orbital diagram between N_2 and O_2 . Answer Questions (i) and (ii).

In the molecular orbital diagram of N_2 , the order of the energy levels of and is reversed in comparison with the molecular orbital diagram of O_2 . This can be explained as a result of a large energy shift of the orbital due to hybridization between and in N_2 .

- (i) Answer the names of molecular orbitals appropriate for the blanks from to .
- (ii) The amplitude of the energy shift of the orbital, described in the underlined part of the sentences, decreases monotonically, as the atomic number of the atom composing a diatomic molecule increases from Li_2 to F_2 . Explain the reason for this in terms of the effective nuclear charge and energy levels of atomic orbitals.
4. In Figure 1.3, the destabilization energy Δ^* of the antibonding orbital $1\sigma_u$ comprised of two $1s$ atomic orbitals is larger than the stabilization energy Δ of the bonding orbital $1\sigma_g$. Explain the reason for this. Here, E_{O1s} in Figure 1.3 is the energy level of the $1s$ orbital when two oxygen atoms are sufficiently separated.

Continued on a later page.

III. In the reaction $A \rightarrow B$ that produces substance **B** from substance **A**, the substance **B** works as an autocatalyst (self-catalyst). The rate r of this reaction is proportional to $C_A \times C_B$, where C_A and C_B are the concentrations of substances **A** and **B**, respectively. Let the concentrations of **A** and **B** at time $t = 0$ be C_{A0} and C_{B0} , respectively, and define C_{B0}/C_{A0} as θ . Answer the following questions.

1. The reaction ratio of **A**, $x(t)$ is defined by $(C_{A0} - C_A(t))/C_{A0}$. Here, $C_A(t)$ is the concentration of **A** at time t . Express the concentration of **B** at time t , $C_B(t)$, using $x(t)$, C_{A0} , and C_{B0} .
2. Assume that the rate constant k of this reaction remains unchanged. Express the rate $r(t)$ of this reaction at time t , using C_{A0} , k , $x(t)$, and θ .
3. For the case $\theta = 0.1$, calculate the reaction ratio $x(t_m)$ of **A** at the time t_m when the reaction rate $r(t)$ becomes the maximum.
4. For the case $\theta \ll 1$, draw a schematic diagram of $x(t)$ as a function of t . Note that the behavior of $x(t)$ must be clearly shown in the time domains of $t \ll t_m$, $t \sim t_m$, and $t \gg t_m$, respectively.

草稿用白紙
BLANK PAGE

草稿用白紙
BLANK PAGE

2022

The Graduate School Entrance Examination

Chemistry 1

Physical Chemistry

Answer Time 40 minutes

GENERAL INSTRUCTIONS

1. Do not open the problem booklet until the start of the examination is announced.
2. Notify your proctor if you find any printing or production errors.
3. The problems are described in Japanese on pages 2-8 and in English on pages 12-18.
4. Answer all questions.
5. 3 answer sheets are given. Use one answer sheet for each Question (I, II, and III). You may use the reverse side if necessary.
6. Write the question number (I, II, or III) that you answer on the answer sheet in the upper left box.
7. Fill in your examinee number in the designated place at the top of each answer sheet.
8. Answers must be written in Japanese or English.
9. You may use the blank pages of the problem booklet for drafts without detaching them.
10. Any answer sheet with marks or symbols irrelevant to your answers is considered to be invalid.
11. You may not take the booklet or answer sheets with you after the examination.

Examinee Number	No.
-----------------	-----

Write your examinee number in the space provided above.

日本語の注意事項はおもて表紙にある。
