

2027 年度 大阪公立大学工学部 3 年次一般編入学試験【応用化学科】

専門科目(分析化学)「解答例」

I (1) 7.0 mol L^{-1} (2) $\text{pH} = 4.7$

II (1) $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (2) ア

III (1) エ (2) エ

IV 亜鉛イオンの沈殿生成終了水酸化物イオン濃度: $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

ニッケルイオンの沈殿生成開始水酸化物イオン濃度: $10^{-5.5} \text{ mol L}^{-1}$

したがって、沈殿分離できない

V $3.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$

VI

- (1) 正確さは測定値が真値にどれだけ近いかを示し、精度は測定値同士のばらつきの小ささ(再現性)を示す。
- (2) S/N 比は測定信号強度 (S) をノイズ強度 (N) で割った値で、信号の識別しやすさを示す指標である。値が大きいほど測定の信頼性が高く、検出が容易である。
- (3) 試料に既知濃度の標準試料を添加して直接検量線を作成するため、標準溶液と試料の差に起因するマトリックス効果を補正できる。共存成分の影響を受けにくい定量が可能。
- (4) 逐次安定度定数は配位子が段階的に結合する各平衡の定数であり、全安定度定数はそれらの積で表される最終錯体生成の平衡定数である。
- (5) 混合物の各成分は固定相との相互作用の強さが異なり、その差によって移動速度に違いが生じ、保持時間に差が付くため混合物が分離される。
- (6) ガラス電極と参照電極間の起電力を測定する。起電力はネルンスト式に従い、水素イオン活量の対数に対して直線的に変化するため、その検量線から pH 値を決定できる。
- (7) ランベルトの法則は吸光度が光路長に比例する関係を示し、ベールの法則は吸光度が濃度に比例する関係を示す。両者を合わせてランベルト・ベールの法則という。

2027 年度 大阪公立大学工学部 3 年次一般編入学試験【応用化学科】

専門科目(無機化学)「解答例」

I.

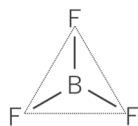
(1) ① 原子番号 ② 質量数

(2) $_{15}\text{P} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ $_{30}\text{Zn}^{2+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$

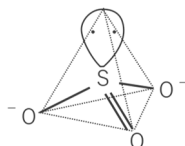
(3) $\text{Hg}^{2+}, \text{Cu}^+$

II.

(1)



(2)



III.

(1) 第一・第二イオン化では、外殻の $3s$ 電子が取り除かれる。一方で、第三イオン化では、安定な Ne 型閉殻構造の内側の電子を取り除く必要があるため、極めて大きなエネルギーが必要になる。

(2) Ca は K より核電荷が大きいため、価電子がより強く引き寄せられることで原子半径が小さくなり、原子間の結合が強くなる。その結果、凝集エネルギーが大きくなり、 K よりも融点が高くなる。

(3) $\text{CaO} + 3\text{C} \rightarrow \text{CaC}_2 + \text{CO}$

IV.

単位格子の種類：面心立方格子

M の原子半径： $1.2 \times 10^{-8} \text{ cm}$

V.

(1) $n = 1 : 0.053 \text{ nm}$ $n = 3 : 0.48 \text{ nm}$

(2) 黒鉛では、炭素原子が sp^2 混成軌道を取り、各炭素原子は 3 配位となって平面状の六角網目構造を形成している。層間にはファンデルワールス力がはたらくため、層状の結晶構造を有する。一方、ダイヤモンドでは、炭素原子が sp^3 混成軌道を取り、各炭素原子は正四面体型に 4 配位して、三次元的な共有結合ネットワークからなるダイヤモンド型結晶構造を形成している。

(3) 低融点 $\text{AlCl}_3 < \text{NaCl} < \text{NaF}$ 高融点

理由： NaF と NaCl では、 F^- は Cl^- よりもイオン半径が小さいため、 Na^+ と F^- のイオン間距離は Na^+ と Cl^- よりも短い。そのため、 NaF ではイオン間に働くクーロン力が大きく、 NaCl より融点が高い。一方、 AlCl_3 では Al^{3+} の分極作用が大きく、共有結合性・分子性が強く、イオン結晶性が弱いいため最も融点が低くなる。

専門科目(物理化学)「解答例」

I. (1) $\Delta S_r = -163 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

(2) $E_{\max} = 237 \text{ kJ}$ $Q = 49 \text{ kJ}$

II. エンタルピー変化 $\Delta H = 24550 \text{ J}$ エントロピー変化 $\Delta S = 82 \text{ J K}^{-1}$

ΔS と $\Delta H/310$ を比較すると, $\Delta H/310 = 79 \text{ J K}^{-1}$ であり, $\Delta S > \Delta H/310$ が成立する。よってこの状態変化は不可逆過程である。

III. (1) $dU = TdS - PdV$ の両辺を V で偏微分すると,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P \text{ となる。これに, Maxwell の関係式を代入すると,}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \text{ となり, 示された。}$$

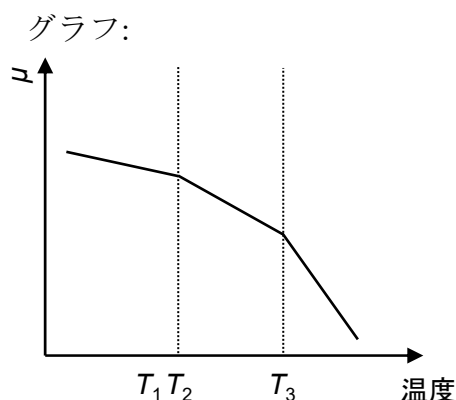
(2) $\Delta U = 1.23 \text{ kJ}$

IV. $[B] = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

V. (1) M の密度: 状態①のほうが大きい。

理由: 状態①から状態②への相変化による M のエンタルピー変化は正の値である。また, 相境界線の傾きは正である。以上のこととクラペイロンの式から, 状態①から状態②への相変化による M の体積変化も正となる。したがって, 状態①のほうがモル体積が小さく, 密度は大きくなる。

(2)



理由: 圧力一定の下での温度変化による化学ポテンシャルの変化率は $-S$ (S : 1 mol あたりのエントロピー) となる。 S は正の値であるため, 温度が上昇すると化学ポテンシャルは低くなる。 T_2 , T_3 はそれぞれ融点, 沸点である。融点, 沸点における相変化によって μ は変化しないため, グラフは連続となる。また, 相変化によって S は大きく変化するため, T_2 , T_3 を境に, 線の傾きが大きく変化する。また, S の大きさは $S(\text{気体}) > S(\text{液体}) > S(\text{固体})$ であるため, 傾きの絶対値は 気体 > 液体 > 固体の順で大きくなる。

VI.

$$T_1 = T_0 \left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{\frac{R}{C_p}}$$

2027 年度 大阪公立大学工学部 3 年次一般編入学試験【応用化学科】

専門科目(有機化学)「解答例」

- I. (1) 2,5-dimethyl-3-(1-methylethyl)hexane (2) (2*S*,4*S*)-2-bromo-4-chloropentane
(3) 2-propylpentan-1-ol

- II. (1) ○で囲む化合物：メタンスルホン酸

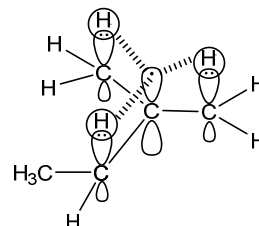
酢酸に比べ、メタンスルホン酸の共役塩基は負電荷がより広く非局在化して安定であるため。

- (2) ○で囲む化合物：2,2,2-トリフルオロエタノール

フッ素の誘起効果で共役塩基の負電荷が分散されるが、距離とともに効果が減少するため、フッ素が負電荷に近い 2,2,2-トリフルオロエタノールの酸性度が高い。

- III. ○で囲むアルキルラジカル：1,1-dimethylpropyl radical 軌道の図：

理由：1,1-dimethylpropyl ラジカルは不対電子をもつ炭素に隣接する C-H 結合が多く、超共役による安定化が大きいいため、3-methylbutyl ラジカルより安定である。



- IV. 説明：(2*R*,3*R*)と(2*S*,3*S*)の絶対配置を持つ立体異性体は互いにエナンチオマーの関係であり、それら 2 つと(2*R*,3*S*)の絶対配置を持つものはそれぞれジアステレオマーの関係である。

- V. (a) ポテンシャルエネルギー図：イ

- (b) ポテンシャルエネルギー図：ウ

- VI. (1) (2)

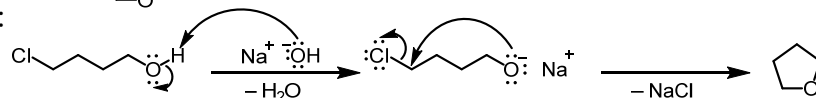
- (3) 記号：B

理由：B の最安定配座では、塩素原子と隣接する水素原子がともにアキシアル位を占め、E2 反応に必要なアンチペリプラナー配置をとる。一方、A の最安定配座ではこの配置をとれないため、B の方が E2 反応はより速やかに進行する。

- VII. 上段の反応： 中段の反応： 下段の反応：

- VIII. 化合物の構造式：

反応機構：



- IX.