

平成 26 年度 総合化学院修士(博士前期)課程
入学試験問題

総合基礎科目(総合基礎化学)

専門基礎科目と合わせて解答しなさい。

平成25年8月22日(木) 9:30~12:00(専門基礎科目の試験時間を含む)

注意事項

- (1) 全設問に解答しなさい。
- (2) 配点は100点である。
- (3) 解答は設問毎に所定の答案用紙に記入しなさい。
- (4) 答案用紙の所定の欄に受験番号を必ず記入しなさい。
- (5) 答案用紙のみ全て封筒に入れて提出しなさい。
- (6) 草案紙は2枚ある。
- (7) 問題紙、草案紙は提出する必要はない。

総合化学院 総合化学専攻

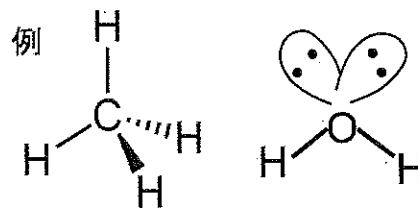
試験科目	総合基礎化学 (1 / 4)
------	----------------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙4枚)。

設問1 以下の問 (1), (2) に答えなさい。

(1) 分子の形に関する以下の問1), 2) に答えなさい。

1) NH_3 分子, SF_4 分子の構造をそれぞれ右の例になら
って書きなさい。



2) NH_3 分子, PH_3 分子, AsH_3 分子における, $\angle\text{H-N-H}$, $\angle\text{H-P-H}$,
 $\angle\text{H-As-H}$ の大小関係を推定し, その理由を100字以内で書きなさい。

(2) 反応速度に関する以下の問1), 2) に答えなさい。

1) 反応 $\text{A} \rightarrow \text{P}$ が, A から一種類の遷移状態を経て P に変化する発熱反応で
あるとき, この反応のポテンシャルエネルギー変化の図を, 縦軸をポテンシャル
エネルギー, 横軸を反応進行の程度として書きなさい。また, この反応の活性化
エネルギー (E_a) が図のどの部分に相当するのかわかるように書きなさい。

2) 反応 $\text{A} \rightarrow \text{P}$ が一次反応であるとき, A の濃度 $[\text{A}]$ の初期濃度 $[\text{A}]_0$ に
対する比の時間変化のグラフを書きなさい。また, グラフ中に $t_1/2$ 秒後の濃度
を示しなさい。ただし, t_1 秒後において, $[\text{A}]/[\text{A}]_0 = 0.25$ とする。

総合化学院 総合化学専攻

試験科目	総合基礎化学 (2/4)
------	--------------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙4枚)。

設問2 以下の問 (1), (2) に答えなさい。

(1) 図1は第4周期に属する元素の第一イオン化エネルギーを表している。第一イオン化エネルギーはGaからKrまで (ア) 原子番号の増加にともない、ほぼ単調に増加している。しかし、(イ) Seの第一イオン化エネルギーはAsのそれと比べると減少している。以下の問1), 2) に答えなさい。

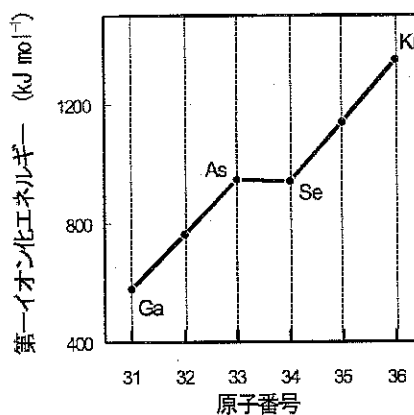


図1 第4周期に属する元素の第一イオン化エネルギー

- 1) 下線部 (ア) について、第一イオン化エネルギーがほぼ単調に増加する理由を答えなさい。
- 2) 下線部 (イ) について、Seの第一イオン化エネルギーがAsと比べて減少する理由を答えなさい。

(2) 金属Liは昇温過程で1気圧、80 Kでα相からβ相に相転移をおこす。一方の相は体心立方構造で、もう一方の相は六方最密充填構造である。以下の問1)~3)に答えなさい。

- 1) 体心立方構造と六方最密充填構造中のLi原子の配位数をそれぞれ解答欄に記入しなさい。
- 2) 高温で安定なβ相はどちらの構造であるか。その理由とともに答えなさい。
- 3) ある温度でLiのX線回折測定を行ったところ、体心立方構造をとっており、(110)面の面間隔は0.248 nmであった。このときの体心立方格子の格子定数 (nm) および密度 (g cm⁻³) を有効数字3桁で求めなさい。ただし、Liの原子量を6.94、アボガドロ定数を $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ とする。

総合化学院 総合化学専攻

試験科目	総合基礎化学 (3 / 4)
------	----------------

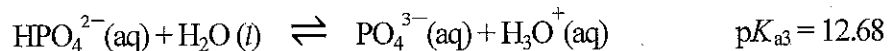
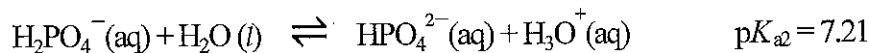
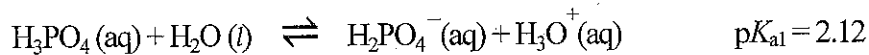
(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙4枚)。

設問3 以下の問 (1) ~ (3) に答えなさい。

(1) 以下の化合物のうち、ルイス酸ではあるがブレンステッド酸ではない化合物を記号ですべて答えなさい。

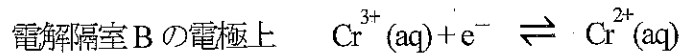
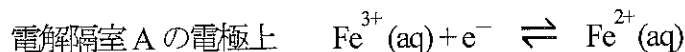
(a) $B(OH)_3$ (b) HF (c) BF_3 (d) CH_3COOH (e) $AlCl_3$

(2) H_3PO_4 は水中で以下のように電離する。



$H_2PO_4^-$ および HPO_4^{2-} がそれぞれ 99.0% 以上の割合で存在する pH 領域を有効数字3桁でそれぞれ答えなさい。また、導出過程も書きなさい。

(3) レドックス電極からなる電解槽をイオン交換膜で仕切ったものをレドックスフロー電池と呼ぶ。ここで、電解隔室 A には Fe^{3+} と Fe^{2+} を含む塩酸、電解隔室 B には Cr^{3+} と Cr^{2+} を含む塩酸が入っており、それぞれの電極上では以下の酸化還元反応が起こる。



これらの電解質についてレドックス電極の電池電位をネルンストの式より求めたところ、それぞれ同一参照電極に対して $E(Fe^{3+}, Fe^{2+}) = +0.83 \text{ V}$ 、 $E(Cr^{3+}, Cr^{2+}) = -0.47 \text{ V}$ であった。以下の問 1) ~ 3) に答えなさい。

1) このレドックスフロー電池の起電力 E_{cell} はいくらか有効数字 2 桁で答えなさい。

また、導出過程も書きなさい。

2) このレドックスフロー電池の電池反応の反応式を答えなさい。

3) レドックスフロー電池は一次電池なのか二次電池なのか答えなさい。また、その理由を 100 字以内で書きなさい。

総合化学院 総合化学専攻

試験科目	総合基礎化学 (4 / 4)
------	----------------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙4枚)。

設問4 以下の問 (1), (2) に答えなさい。

(1) エタン, エテン, エチンについて以下の問1), 2) に答えなさい。

1) エタン, エテン, エチンと同じ混成軌道の炭素原子を含む化合物を下記の中からそれぞれ2つずつ選び, 記号で答えなさい。ただし, それぞれの選択肢は1度しか使えない。

- (a) ホルムアルデヒド (b) シアン化水素 (c) メタノール
(d) 炭酸 (e) クロロホルム (f) 二酸化炭素

2) エタン, エテン, エチンを, それぞれの化合物中の水素の酸性度 (pK_a 値) の順に並べなさい。また, そのような順になる理由を以下の語句を全て用いて説明しなさい。

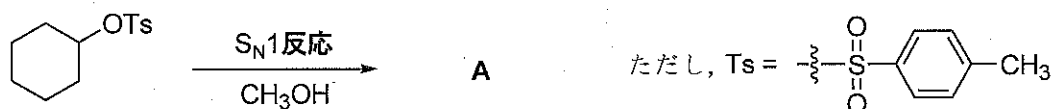
[安定化・s性・アニオン]

(2) S_N1 反応について以下の問1) ~ 3) に答えなさい。

1) 以下の文章の空欄 ~ に入る適切な語句を答えなさい。

S_N1 反応の中間体である の中心炭素原子は平面構造である。従って, 光学活性なハロゲン化アルキル (ハロゲン原子は不斉中心の炭素原子に結合している) の S_N1 反応では, 発生した中間体は求核剤と平面の両側から反応するため, 生成物は光学不活性な 体となる。反応溶媒には 中間体を によって安定化する極性溶媒がしばしば用いられる。

2) 下記の S_N1 反応の生成物 **A** の構造式を示しなさい。



3) 以下の (a) ~ (d) の化合物を S_N1 反応の反応速度の順に記号で並べなさい。

