

平成27年度 総合化学院修士課程
入学試験問題

総合基礎科目（総合基礎化学）

（専門基礎科目も解答しなさい）

平成26年8月7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) 草案紙は2枚ある。
- (6) 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 以下の文章を読んで、問 (ア) ~ (オ) に答えなさい。

振動数 ν の光 (電磁波) はエネルギー $E = h\nu$ を持つ。また、運動量 p で x 軸上を自由に直線運動する質量 m の粒子は波の性質を持ち、波長 λ はドブローイの関係式で与えられる。(a) この質量 m の粒子のシュレーディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = E\Psi(x) \text{ と書くことができる。また、この方程式を満たす波動関数とし}$$

て $\Psi(x) = A \cdot \exp(ikx)$ を考える。ここで、 A は定数、 i は虚数単位、 k は波数である。

また、 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ 、 $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ Js}$ である。

- (ア) 振動数 9.0 GHz のマイクロ波のエネルギーを単位とともに答えなさい。
- (イ) 光の波長 λ が 4 倍になると光のエネルギーは何倍になるか答えなさい。
- (ウ) 自由に直線運動する電子 (質量 $9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$) の波長が 10 nm のとき、この電子の速度を単位とともに答えなさい。
- (エ) 下線部(a)の粒子のエネルギー E を記しなさい。
- (オ) 下線部(a)の粒子の直線運動量 p 、および波としての波長 λ を記しなさい。

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) 以下のフッ化物分子のうち、電気双極子モーメントをもつ分子は4つある。それらを記号ですべて答えなさい。

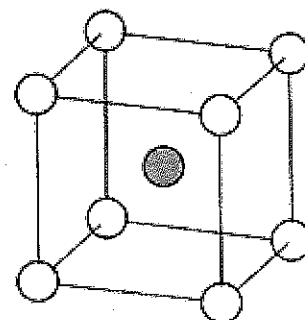
- (a) OF₂ (b) BF₃ (c) NF₃ (d) SiF₄
 (e) SF₄ (f) PF₅ (g) ClF₅ (h) SF₆

(2) イオン結晶について、以下の問 (ア) ~ (エ) に答えなさい。

(ア) 右図は CsCl 型結晶の構造である。この構造のブラベ格子の種類を答えなさい。

(イ) CsCl 型結晶における第二近接の同種イオンと異種イオンの数をそれぞれ答えなさい。

(ウ) NaCl 型のハロゲン化物 AX (X はハロゲン) について、X 線回折の結果、格子定数は a [nm] であることが判明した。この結晶の理論密度 $[\text{g cm}^{-3}]$ を表わす式を答えなさい。ただし、A の原子量を M_A 、ハロゲン X の原子量を M_X 、アボガドロ数を N_A とする。



(エ) 下表のデータに基づいて、KCl の格子エンタルピーを計算式とともに答えなさい。

状態変化および化学変化にともなうエンタルピー変化

	$\Delta H^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$		$\Delta H^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$
K(s)の昇華	+89	Cl(g)への電子の付加	-355
K(g)のイオン化	+425	KCl(s)の生成	-438
Cl ₂ の解離	+244		

s: 固体, g: 気体

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), (2) に答えなさい。

(1) 酪酸 ($\text{HA} : \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) は水溶液中において水素イオン H^+ が一部解離する。
以下の問(ア)～(エ)に答えなさい。

- (ア) 平衡時における酪酸水溶液の化学種である酪酸、酪酸イオン、水素イオンの濃度をそれぞれ $[\text{HA}]$, $[\text{A}^-]$, および $[\text{H}^+]$ とする。酸解離定数 K_a を $[\text{HA}]$, $[\text{A}^-]$, および $[\text{H}^+]$ を用いて表しなさい。
- (イ) $\text{p}K_a$ を酪酸水溶液の pH および酪酸水溶液の化学種の濃度を用いて表しなさい。
- (ウ) 酪酸 $M \text{ mol}$ に水を加えて 1 dm^3 のこの酪酸水溶液を調製した。この溶液の $[\text{H}^+]$ (mol dm^{-3}) を K_a と M を用いて答えなさい。
- (エ) 酪酸の酸解離定数は $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ である。 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の酪酸水溶液の $[\text{H}^+]$ を答えなさい。

(2) 溶液中のイオンの活量について、以下の問(ア)～(ウ)に答えなさい。

- (ア) KCl 水溶液 (0.10 mol kg^{-1}) と CuSO_4 水溶液 (0.20 mol kg^{-1}) のそれぞれのイオン強度を答えなさい。
- (イ) 上記の2つの溶液が混合した溶液のイオン強度を答えなさい。
- (ウ) 以下の文章の空欄 ～ に入る適切な語句を答えなさい。

電解質の存在下におけるイオンの有効濃度は、イオンの活量とよばれる。活量は平衡定数に対する塩の効果を実量的に記述するために使うことができる。その活量 a_i は、

$$a_i = C_i \times f_i$$

と表され、 C_i はイオン i の , f_i はイオン i の である。ある一定の電荷とサイズをもつイオンの は、一定のイオン強度の溶液においては近似的に同じである。

溶液の平均 はイオン強度を用いた数式によって計算できる。この数式化したものが の理論もしくは の極限法則である。この数式において、溶液のイオン強度が高すぎる場合は極限法則が成り立たなくなる。

総合化学院 総合化学専攻

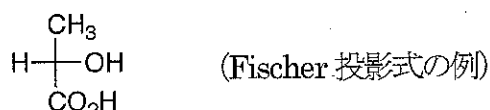
試験科目	総合基礎化学 (4/4)
------	--------------

(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) ~ (3) に答えなさい。

(1) 2,3-ジブロモブタンの立体異性体に関する以下の問 (ア) ~ (ウ) に答えなさい。

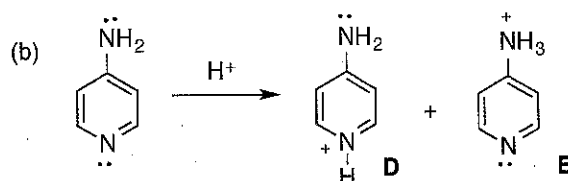
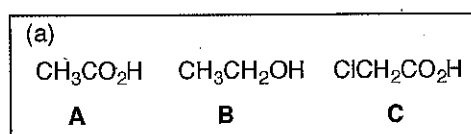
(ア) 下の例に従い, すべての立体異性体を Fischer 投影式で書きなさい。



(イ) エナンチオマーの関係にある2種の異性体を Fischer 投影式で書きなさい。

(ウ) *cis*-2-ブテンを臭素で処理した際, 生成する異性体を Fischer 投影式で書きなさい。

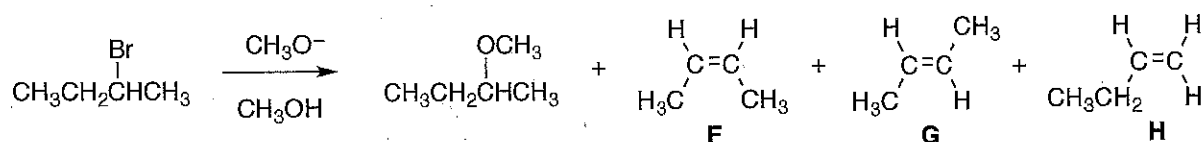
(2) 酸塩基に関する以下の問 (ア), (イ) に答えなさい。



(ア) (a)に示した3種の化合物を酸性度の高い順に並べ, その記号を答えなさい。

(イ) 反応(b)では, アミノピリジンから2種類のカチオンDとEを生じる。より安定なカチオンの記号を答えなさい。さらに, そのカチオンの共鳴構造をすべて書きなさい。

(3) 次のハロアルカンの反応について, 以下の問 (ア), (イ) に答えなさい。



(ア) 上記反応では, 脱離反応が優先するのに対し, 同じ反応条件における1-ブロモブタンの反応では, 置換反応のみが進行する。その理由をS_N2反応の反応機構を図示して50字程度で説明しなさい。

(イ) 脱離生成物F ~ Hのうち, どれが最も小さな水素化熱を持つか, その生成物の記号を選び, 解答欄に答えなさい。