

平成 23 年 度

大学院 入 学 試 験 問 題

化 学

午後 1 : 00 ~ 3 : 00

注 意 事 項

1. 試験開始の合図があるまで、この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つた場合には申し出ること。
3. 3問すべてに解答すること。
4. 解答用紙 3 枚が渡される。1 問ごとに必ず 1 枚の解答用紙を使用すること。解答用紙に書ききれないときは、裏面にわたってもよい。
5. 解答用紙上方の指定された箇所に、受験番号およびその用紙で解答する問題番号を忘れずに記入すること。また、上方にある くさび型マークのうち、記入した問題番号および修士課程と博士課程の区別に相当する箇所を、試験終了後に監督者の指示にしたがい、はさみで正しく切り取ること。したがって、解答用紙 1 枚につき 2 ヶ所切り取ることになる。
6. 草稿用白紙は本冊子から切り離さないこと。
7. 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。
8. 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。

第 1 問

I. 水と氷に関する以下の問いに答えよ。

1. 水は反応する物質により，酸としても塩基としても働く。水中で HCl および NH_3 がそれぞれ H_2O と反応してイオン化する反応式を書き，それぞれで H_2O がブレンステッド酸あるいはブレンステッド塩基のどちらとして作用しているかを示せ。
2. H_2O の沸点は圧力 1 atm 下で 100°C である。 H_2O と同じ 16 族水素化合物である H_2S と H_2Se の沸点は H_2O の沸点より非常に低く，同圧下でそれぞれ -60°C ， -41°C である。 H_2O の沸点が高い理由を簡潔に説明せよ。ただし，H，O，S，Se 原子の電気陰性度はそれぞれ，2.2，3.4，2.6，2.6 である。

氷には，結晶構造が異なるいくつかの多形がある。その中の一つである立方晶の氷の結晶構造は，図 1.1 に示すダイヤモンド構造に類似したものと考えることができる。すなわち，O 原子はダイヤモンドの C 原子に近い位置を占め，H 原子は最近接の O 原子間を結ぶ線上にある。氷の O 原子がダイヤモンド構造をとると仮定し，以下の問いに答えよ。

3. この構造の氷において，O 原子はどのような混成軌道をとると考えられるか。
4. 氷の結晶の密度 d [g cm^{-3}]を示す式を， H_2O のモル質量 W [g mol^{-1}]，格子定数 a [m]，アボガドロ定数 N_A [mol^{-1}]を用いて表せ。単位格子の体積 a^3 が $2.6 \times 10^{-28} \text{ m}^3$ のとき， $W = 18 \text{ g mol}^{-1}$ および $N_A = 6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ を用いて，密度 d [g cm^{-3}]を有効数字 2 桁で求めよ。

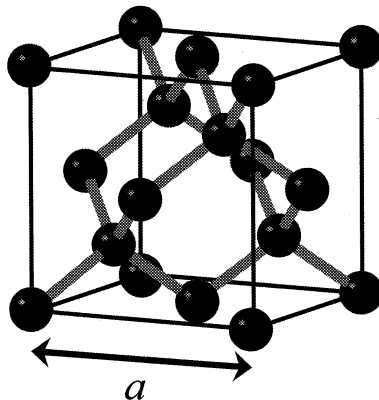


図 1.1 ダイヤモンド構造

II. 金属錯体について以下の問いに答えよ。

1. Co^{3+} を中心金属とする錯体 $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$ のすべての異性体を図示せよ。ただし、enはエチレンジアミンを示す。
2. 中心金属に配位子が配位結合することを酸・塩基の観点から100字程度で説明せよ。
3. 金属錯体は中心金属のd軌道を結合に使って形成されるものが多い。d軌道には5つの異なる軌道が存在する。その1つの形状と名称を図1.2に示す。残りの4つのd軌道の各々の名称を記し、それらの軌道を図1.2にならいう示せよ。
4. 配位子場理論によると、金属錯体の中心金属のd軌道は、配位子場によって図1.3のようにエネルギー準位が分裂する。AおよびBの場合、配位子がどのような配位構造をとるか記せ。Aの場合について、なぜ図1.3のようなエネルギー準位の分裂が生じるか、200字程度で説明せよ。
5. ともに d^5 電子配置をもつ Fe^{3+} 錯体である $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ では、 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ のほうが大きな磁気モーメントをもつ。 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} : \mu = 5.3\mu_B$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} : \mu = 2.3\mu_B$, ただし μ_B はボーア磁子である。この理由を200字程度で説明せよ。

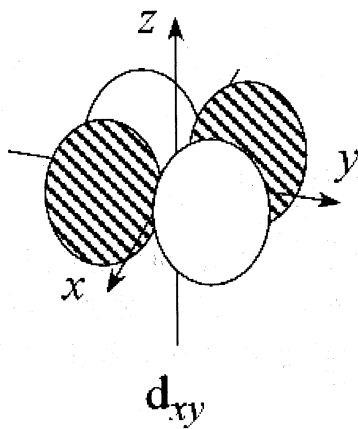


図 1.2

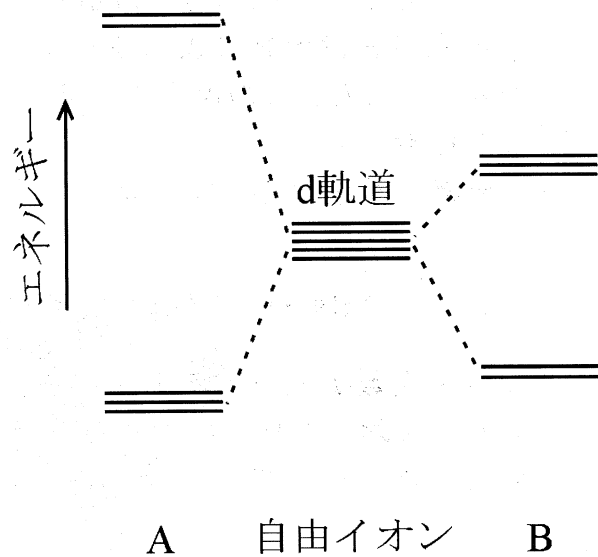


図 1.3

第 2 問

I. 窒素に関する以下の問いに答えよ。

1. 圧力を p , 温度を T とする。以下のデータをもとに, 縦軸を圧力, 横軸を温度とし, $0\sim 500$ kPa, $50\sim 100$ K の範囲の窒素の相図を描け。固相, 液相, 気相の領域を明示すること。

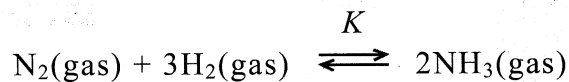
融点: 63.2 K ($p = 100$ kPa)

沸点: 77.4 K ($p = 100$ kPa), 93.5 K ($p = 500$ kPa)

3 重点: 63.0 K, 12 kPa

臨界点: 126.2 K, 3.4 MPa

2. 気相-液相の境界である蒸発曲線の傾き (dp/dT) は常に正である。その理由を説明せよ。
3. $p = 100$ kPa, $T = 77.4$ K における窒素の蒸発エンタルピーは, 5.6 kJ mol⁻¹ である。液体窒素が 77.4 K で蒸発するときの 1 mol 当たりのエントロピー変化を記せ。また, 65.0 K にある液体窒素からの蒸発エンタルピーはこれより大きい。 65.0 K と 77.4 K の間の液体窒素と窒素ガスのモル定圧熱容量はどちらが大きいか, 説明せよ。
4. 77.4 K の液体窒素 1 mol と 65.0 K の液体窒素 1 mol を断熱容器内で混合した。圧力は 100 kPa に保たれており, 液体窒素のモル定圧熱容量は温度によらず一定とする。混合後の液体窒素の温度を示せ。また, この混合によるエントロピーの変化が正になることを示せ。
5. 窒素と水素からアンモニアが生成する反応,



の平衡定数 K をそれぞれの分圧, $p(\text{N}_2)$, $p(\text{H}_2)$, $p(\text{NH}_3)$ を用いて表せ。なお, これらは理想気体として扱ってよい。また, 圧力を低くしたとき, アンモニアのモル分率はどのように変化するか。

II. 図 2.1 は一つの定比組成化合物 AB をもつ 2 成分系の相図の模式図であり、 T は温度、 x は B のモル分率を表わし、 $0 \leq x \leq 1$ である。相図上の点を (x, T) で表現することにする。固体状態の A, B, および AB は垂直線分で相図上に表わされ、それぞれの安定温度域を示す。高温では全組成領域 $0 \leq x \leq 1$ で液相となるが、中間域の温度では液相と固相からなる様々な領域が存在する。以下の問いに答えよ。

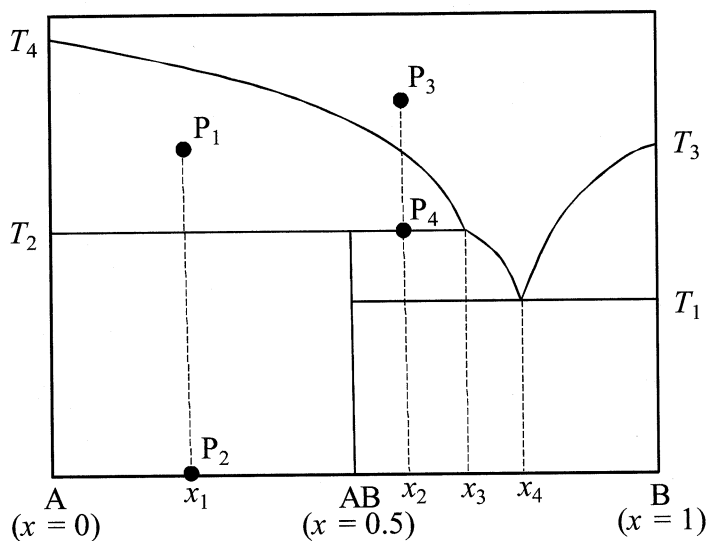
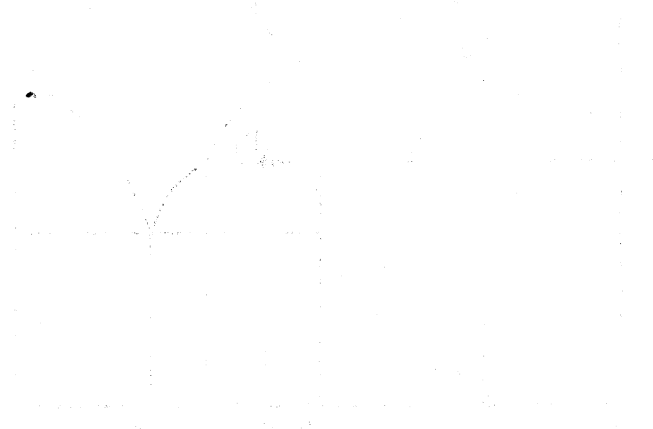


図 2.1

1. 図中の点 $(0, T_4) - (x_3, T_2) - (x_4, T_1) - (1, T_3)$ を結ぶ境界線は何と呼ばれるか。
2. 図中の点 $(0, T_2) - (x_3, T_2)$, あるいは点 $(0.5, T_1) - (1, T_1)$ を結ぶ境界線は何と呼ばれるか。
3. 図中の点 P_1 からゆっくりと冷却し、点 P_2 に到達した。この時析出している相をすべて挙げ、それらの存在比率を x_1 を用いて答えよ。
4. 図中の点 (x_3, T_2) , (x_4, T_1) はそれぞれ何と呼ばれるか。また、それぞれの点において共存する相を、それらの状態と組成とともにすべて記せ。
5. 熔融状態からの冷却によって化合物 AB のみを固体状態で析出させたい時、融液の組成と析出の際の温度をどの範囲に設定したらよいか、図中の記号を用いて示せ。

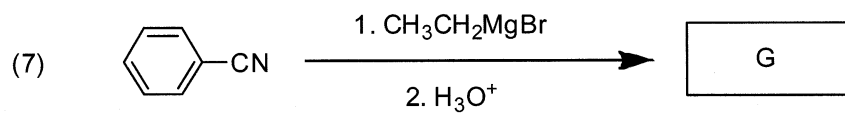
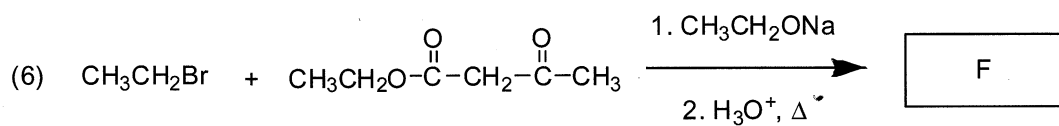
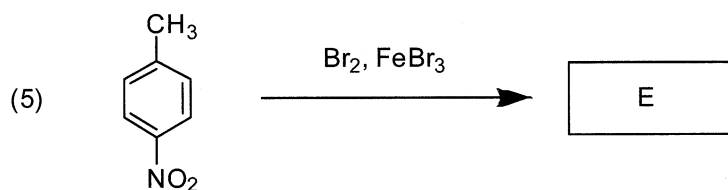
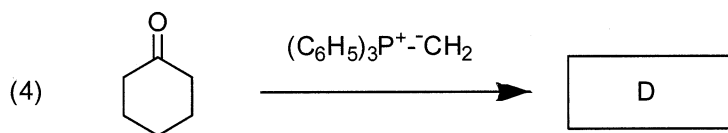
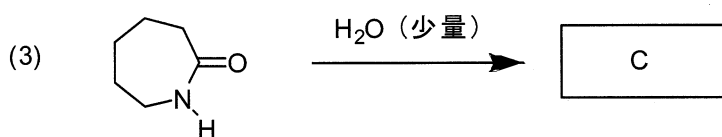
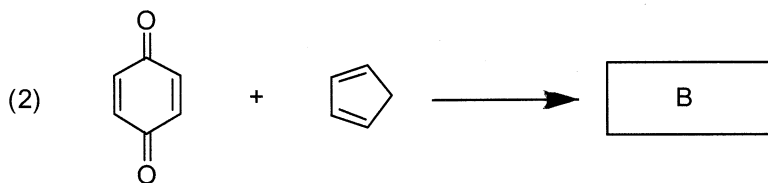
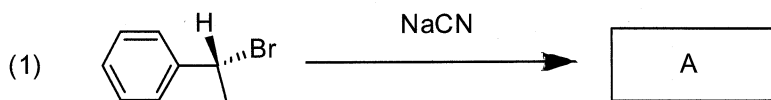
6. 以下の文章は、図中の点 P_3 からゆっくり冷却する過程で、点 P_4 を通過した際に起こる現象について述べている。(i) ~ (iv) を図中の記号を用いて埋めよ。

固相の が液相と反応して固相の に変化し、液相のモル分率が から に変化する。

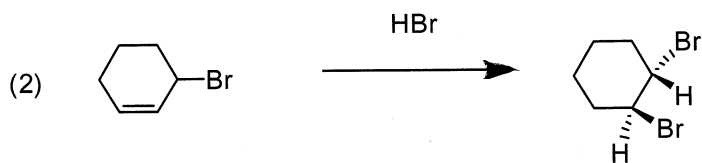
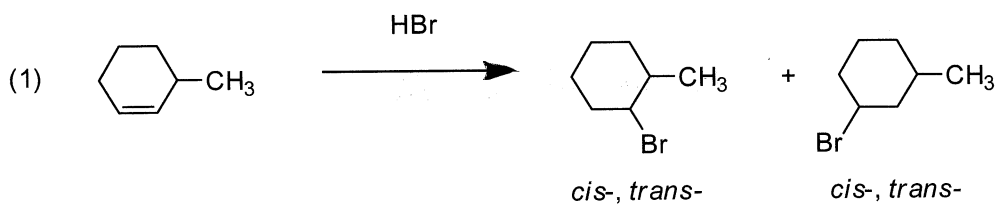


第3問

I. 次の反応における主生成物 A~G の構造式を描け。必要ならば立体化学も明記すること。



II. 以下の2つの反応について、次の問いに答えよ。



1. (1)式の反応について、考えられる反応中間体をすべて描け。
2. (2)式の反応で生成物が1種類なのはなぜか、反応機構から説明せよ。

III. 以下に示す用語について、意味の違いが分かるようにそれぞれ簡潔に説明せよ。

1. 互変異性体 と 共鳴構造
2. エナンチオマー と ジアステレオマー
3. ブロック共重合体 と グラフト共重合体