

平成 24 年 度

大学院 入 学 試 験 問 題

化 学

(応用化学専攻受験者用)

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、裏面にわたつてもよい。
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従い、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. ダニエル電池 $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} (1.00 \text{ mol L}^{-1}) || \text{Cu}^{2+} (0.100 \text{ mol L}^{-1}) | \text{Cu}$ に関する以下の問いに答えよ。ただし、活量係数を1とし、反応に伴う標準ギブズエネルギー変化を 200 kJ mol^{-1} 、ファラデー定数を $9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ 、気体定数を $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。標準状態は 25°C , 1 bar である。

1. 電池内で起こる反応の反応式を電極ごとに記せ。
2. Cu 極と Zn 極のどちらが陽極となるか。理由とともに答えよ。
3. 25°C における起電力を計算せよ。必要ならば、以下の値を用いてもよい。

$$\ln 2 = 0.693, \quad \ln 3 = 1.10, \quad \ln 5 = 1.61$$

II. 酢酸と酢酸ナトリウムを混合して $\text{pH} = 4.7$ の緩衝溶液を調製する。以下の問いに答えよ。

1. $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ の酢酸水溶液の水素イオン濃度を調べたところ $7.2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ であった。このときの酸解離定数 K_a を算出せよ。
2. 上記の K_a を用い、 $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ の酢酸ナトリウム水溶液の水酸化物イオン濃度を求めよ。ただし、酢酸ナトリウムは水溶液中で完全に電離しているものとする。
3. 上記2つの水溶液をどのような割合で混合すると、 $\text{pH} = 4.7$ の緩衝溶液となるか。混合する体積比を答えよ。なお、 $10^{-4.7} = 2.0 \times 10^{-5}$ である。

III. ある純粋な金属から成る固体の試料について様々な分析を行った。以下の問いに答えよ。

1. 試料について X 線回折法によって調べたところ、図 1.1 の結果が得られた。用いた X 線の波長は 0.154 nm である。X 線回折において回折ピークが現れる理由を 100 字程度で説明せよ。またピーク Q ($2\theta = 78.2^\circ$) に対応する面間隔 d を計算せよ。なお、 $\sin 39.1^\circ = 0.631$ である。

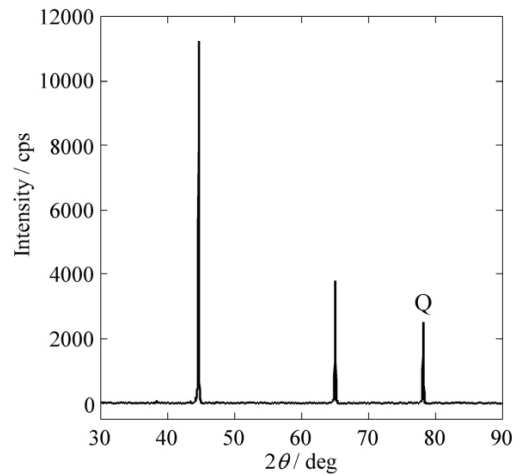


図 1.1

2. 図 1.1 の結果を解析したところ、試料の結晶構造が面心立方構造であることがわかった。面心立方格子の単位立方格子を描け。また、1つの単位立方格子に含まれる原子数を記せ。

3. 試料の密度を調べたところ $2.70 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ であった。また図 1.1 の結果の解析より格子定数は 0.405 nm と求められた。試料 A を構成する元素のモル質量 [g mol^{-1}] を求めよ。なお、アボガドロ数は $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ である。

4. 試料の構成元素を非破壊で調べる方法の一つに蛍光 X 線分析法がある。その原理を 100 字程度で説明せよ。

5. 試料から切り出した小片について、示差熱天秤を用いて真空中でゆっくり 700°C まで加熱したところ、 660°C 付近で吸熱ピークが観測され、小片が高温で熔融したことを冷却後に確認した。固体結晶の熔融が吸熱過程である理由を 50 字程度で説明せよ。

6. 試料から削り出した粉末を空气中で加熱したところ激しく燃えて白い酸化物に変化した。酸化物の密度を調べたところ $3.97 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ であった。酸化によって密度が高くなった理由を説明せよ。

第2問

I. 気体の比熱に関する以下の問いに答えよ。ただし、 C_p は定圧熱容量、 C_V は定積熱容量を表し、 P は圧力、 T は温度、 V は体積、 U は内部エネルギー、 S はエントロピー、 H はエンタルピー、 A はヘルムホルツエネルギー、 G はギブズエネルギー、 a 、 b は定数、 R は気体定数である。また、必要であれば表 2.1 の関係式を用いよ。

1. $C_p - C_V = \left\{ P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$, $A = U - TS$ の2式を用い、

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \text{ を示せ。}$$

2. 1モルの実在気体の状態方程式は、ファンデルワールスの式、

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \text{ で表わされる。} C_p - C_V \text{ を、} a, b, R, V, T \text{ で表わせ。}$$

また、理想気体の極限の場合、 $C_p - C_V = R$ となることを示せ。

表 2.1

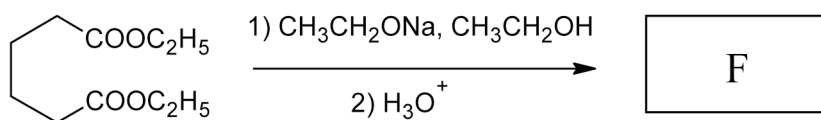
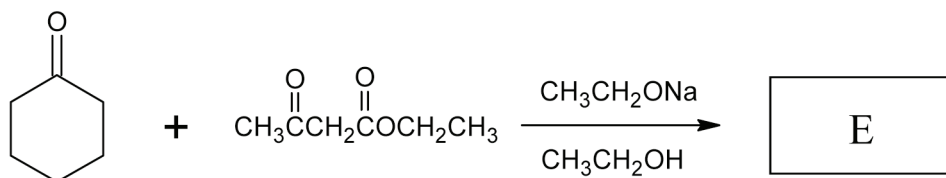
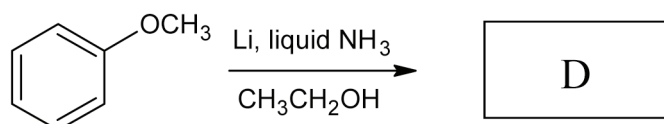
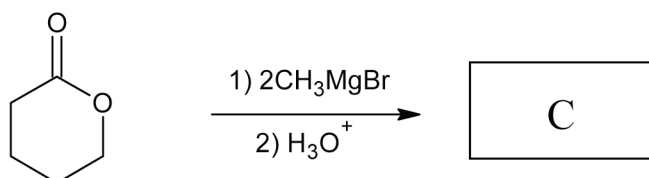
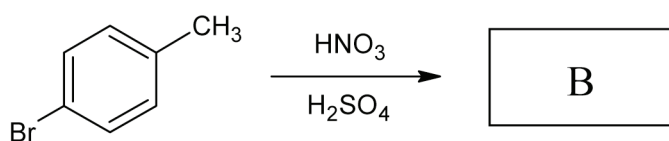
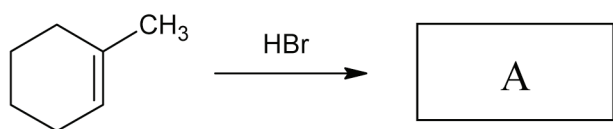
$dU = -PdV + TdS$	$dH = VdP + TdS$
$dA = -PdV - SdT$	$dG = VdP - SdT$
$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V$	$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P$
$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$	$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$

II. 化学反応に関する以下の問いに答えよ。

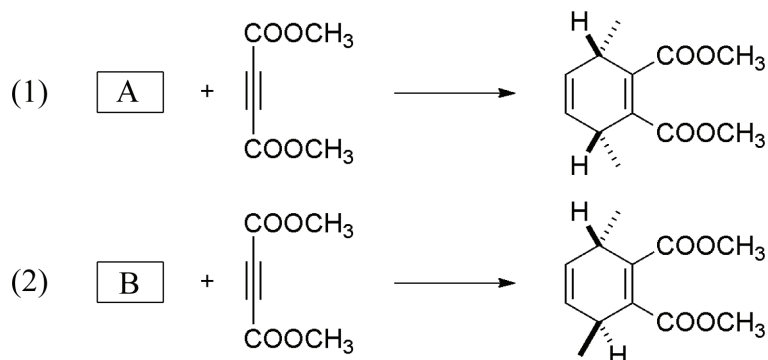
1. 反応 $A \rightarrow P$ が 2 次反応で進行する。反応時間 t における A の濃度 $[A]$ を表わす式を求めよ。ただし、速度定数を k , $t=0$ における A の濃度を $[A]_0$ とせよ。また A の濃度が初濃度 $[A]_0$ の $1/2$ になる半減期 $t_{1/2}$ を求めよ。
2. 気相におけるシクロプロパンのプロペンへの異性化反応は 1 次の速度式に従う。このような反応を 1 分子反応 (または単分子反応) と呼ぶ。反応 $A \rightarrow P$ が 1 分子反応の場合について、反応機構を説明し、1 次の速度式が得られる条件を示せ。必要なパラメータや変数は各自定義せよ。
3. 金属 Ni を触媒として、エチレンと水素からエタンを生成する反応を行う。重水素分子を用いる水素化、すなわち $C_2H_4 + D_2$ の反応を行うと生成物は $C_2H_{6-x}D_x (x=0\sim6)$ の全ての x の値を有する混合物が得られる。反応はエチレンも水素も Ni 上に吸着して進行することが分かっている。 $C_2H_4D_2$ だけでなくこのような混合物 $C_2H_{6-x}D_x (x=0\sim6)$ が得られる理由を考察し、簡潔に説明せよ。

第3問

I. 次の反応について、主生成物 A~F の構造式を描け。



II. 以下の2つの反応は、互いに立体異性体の関係にある出発物質 A と B がそれぞれ反応し、図示する環状生成物がそれぞれ得られる反応である。これらの反応に関する以下の問いに答えよ。



- この環化反応は有名な人名反応である。その反応の名前を記せ。
- 出発物質 A と B の構造を、立体構造がわかるように描け。
- 反応(1)の遷移状態を、2つの出発物質のフロンティア分子軌道を用い、立体構造がわかるように描け。

III. 以下の3つの反応は、カルボカチオン中間体を経由する。それぞれの反応機構を、例にならって中間体と電子の移動を示しながら描け。

