

平成 22 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っ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 ケ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. 分子の構造について以下の問いに答えよ。

1. 原子価結合法に基づいて分子の構造を考える。

(a) CH_4 , NH_3 , H_2O の結合角, $\angle\text{H}-\text{C}-\text{H}$, $\angle\text{H}-\text{N}-\text{H}$, $\angle\text{H}-\text{O}-\text{H}$ の大小関係を理由とともに述べよ。

(b) ClF_3 , SF_4 の構造を図示し, その構造をとる理由を述べよ。

2. 分子軌道法に基づいて H_2O の構造を考える。

(a) H_2O の分子軌道は $1a_1$, $2a_1$, $1b_2$, $3a_1$, $1b_1$ の占有軌道より成っている。 H_2O のそれぞれの軌道が O 原子および H_2 分子のどの軌道の結合から成り立っているか述べよ。 H_2O の座標は図 1.1 のようにとるものとする。

(b) H_2O 分子が直線型をとる場合を仮想的に考える。図 1.2 のウォルシュダイアグラムを解答用紙に写しとり, H_2O 分子が直線型になる場合, 各々の分子軌道のエネルギーはどのように変化するか図中に示せ。また, その理由を説明せよ。

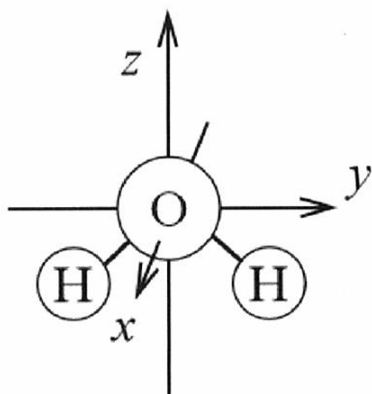


図 1.1

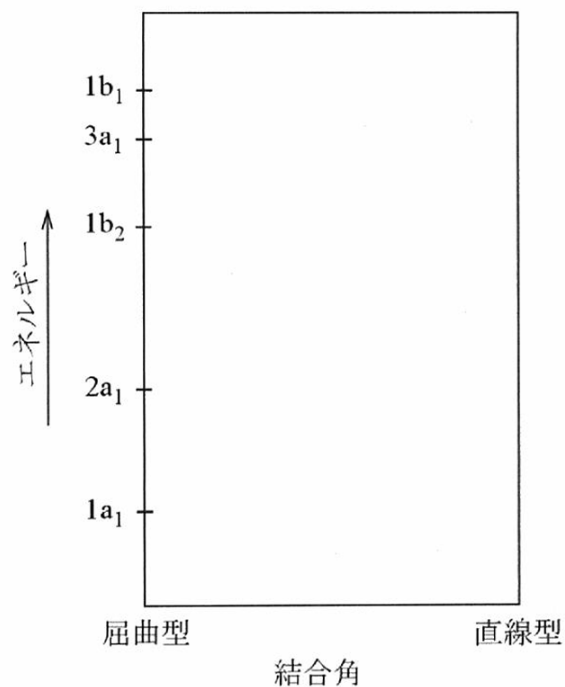


図 1.2

II. 以下の設問に答えよ。

1. 以下の熱力学数値から、 $\text{KCl(s)} \rightarrow \text{K}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g})$ の反応の標準反応エンタルピー $\Delta H^\circ(1)$ を求めよ。

表 1.1

$\text{K(s)} + 1/2 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{KCl(s)}$	$\Delta H^\circ = -438 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{K(s)} \rightarrow \text{K(g)}$	$\Delta H^\circ = 89 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{K(g)} \rightarrow \text{K}^+(\text{g}) + \text{e}^-$	$\Delta H^\circ = 425 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Cl(g)}$	$\Delta H^\circ = 244 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{Cl(g)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-(\text{g})$	$\Delta H^\circ = -355 \text{ kJ mol}^{-1}$

2. 1 対の A イオン (電荷 $Z_A e$) と B イオン (電荷 $Z_B e$) が中心間距離 r だけ離れて存在するとき, それらの間の静電エネルギー E_C は,

$$E_C = \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1)$$

で与えられる。ここで, e は電気素量, ϵ_0 は真空の誘電率である。塩化ナトリウム型構造をとる KCl 結晶において K^+ と Cl^- の最近接距離を r_0 としたとき, 一つの K^+ イオンの周囲で最も近い位置にある Cl^- イオンの数とそれらによるエネルギー $E_C(1)$ を表す式を示せ。また, 一つの K^+ イオンの周囲で最も近い位置にある K^+ イオンの数とそれらによるエネルギー $E_C(2)$ を表す式を示せ。

3. 格子エンタルピー U は, 結晶格子をつくるイオンすべての静電エネルギー E_C およびイオンの電子雲間の反発によるエネルギー E_R の総和で与えられる。KCl では結晶 1 mol あたり,

$$U = -N_A \sum (E_C + E_R) = \frac{N_A A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (2)$$

で近似される。ここで, N_A はアボガドロ定数, A は結晶型によって定まるマーデルング定数, n は定数である。設問 1 で求めた標準反応エンタルピー $\Delta H^\circ(1)$ は, KCl の格子エンタルピーにほぼ相当している。 NaCl での $\text{NaCl(s)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g})$ の反応の標準

反応エンタルピー $\Delta H^\circ(2)$ は、KCl の $\Delta H^\circ(1)$ の何倍になると推定されるか、理由とともに有効数字 2 桁で答えよ。なお、イオン半径には以下の値を用いよ。

$$r_{\text{K}^+} = 0.138 \text{ nm}, \quad r_{\text{Na}^+} = 0.102 \text{ nm}, \quad r_{\text{Cl}^-} = 0.181 \text{ nm}$$

第 2 問

- I. 酢酸エチルの生成反応および加水分解反応に関する以下の設問に答えよ。必要があれば以下の値を用いよ。

$$\sqrt{2}=1.41, \quad \sqrt{3}=1.73, \quad \log 2=0.301, \quad \log 3=0.477$$

1. 1.0×10^{-2} mmol の硫酸触媒存在下，酢酸 2.0 mmol とエタノール 3.0 mmol を反応させたところ，1.5 mmol の酢酸エチルが生成したところで反応は停止した。この温度で，硫酸触媒を 5.0×10^{-3} mmol としたときの酢酸エチルの最大生成量を答えよ。
2. この温度で， 1.0×10^{-2} mmol の硫酸触媒存在下，酢酸 1.0 mmol とエタノール 1.0 mmol を反応させたときの酢酸エチルの最大生成量を求めよ。
3. ある固体酸触媒を用いた酢酸エチル (4.0×10^{-2} mol L⁻¹ 水溶液) の加水分解反応の半減期は 30 min であった。反応開始後 60 min におけるこの水溶液の pH を計算せよ。この加水分解反応は擬 1 次反応であるとする。酢酸の pK_a は 4.8 である。エタノールの解離反応および固体酸触媒による水溶液の pH 変化は無視せよ。

- II. 理想気体分子と，固体表面との衝突を考える。気体の圧力を p ，絶対温度を T ，分子のモル質量を M ，気体定数を $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ，アボガドロ定数を $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ とすると，単位時間・単位面積あたりに分子が固体表面に衝突する回数 Z_w は，次式で与えられる。

$$Z_w = \frac{pN_A}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (1)$$

1. $p = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ の気体分子 X の， $T = 274 \text{ K}$ における Z_w を求めよ。
なお，X のモル質量は $2.8 \times 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1}$ とする。
2. 図 2.1 のように，一定温度 T に保たれた容積 V の容器に，設問 1 の気体 X が充填されている。容器壁面に面積 A の微小な穴があり，この穴から容器外側の真空へ X が流出している。単位時間あたりの容器中の X の減少量が，単位時間に穴に到達する X の数に等しいことに着目して，容器中

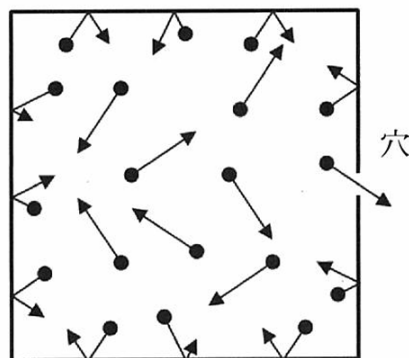


図 2.1

の X の圧力 p の時間変化を表す微分方程式を立てよ。なお、容器内に X の圧力分布はないものとする。

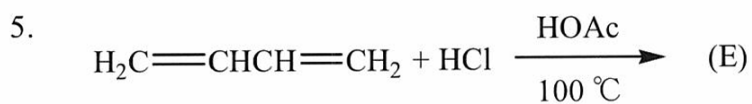
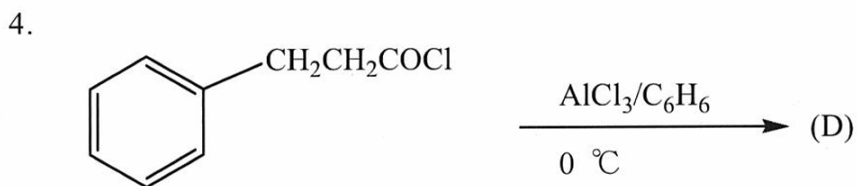
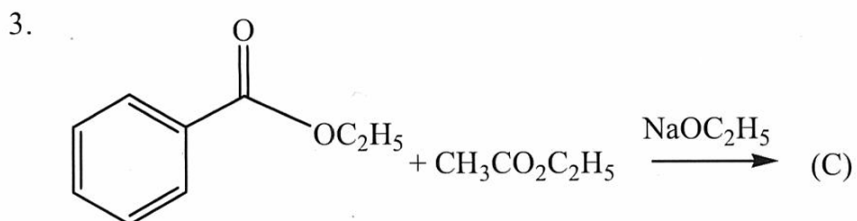
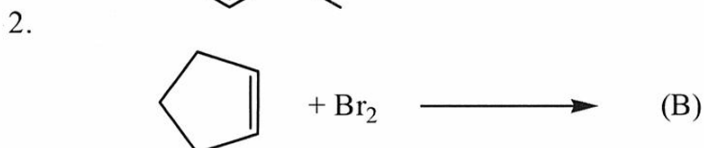
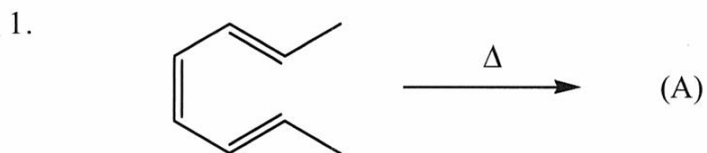
3. 時刻 $t=0\text{ s}$ における X の圧力を p_0 として、設問 2 の微分方程式を解き、 X の圧力 p を t の関数として表せ。

4. 時刻 $t=0\text{ s}$ にて $p_0 = 3.0 \times 10^1 \text{ Pa}$ であった気体 X が、 $t = 1.0 \times 10^2 \text{ s}$ では $p = 1.0 \times 10^1 \text{ Pa}$ となった。 $p = 1.0 \times 10^0 \text{ Pa}$ となる時刻 t を求めよ。必要があれば以下の値を用いよ。

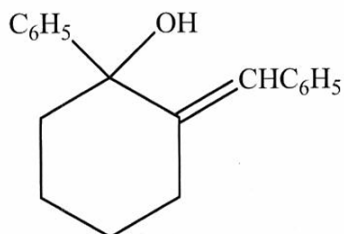
$$\ln 2 = 0.693, \quad \ln 3 = 1.10, \quad \ln 5 = 1.61$$

第 3 問

I. 次の反応における主生成物(A)～(E)の構造式を書け。



II. シクロヘキサノンから 2-ベンジリデニル-1-フェニルシクロヘキサノールを合成する方法を示せ。



III. (*R*)-2-ブロモブタンに関連する反応について次の問いに答えよ。

1. (*R*)-2-ブロモブタンの構造式を書け。
2. (F)～(J)の構造式を書け。

