

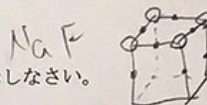
慶應義塾大学試験問題用紙 (日吉)

平成 29 年 1 月 28 日 (土) 1 時限施行		学部	学科	年	組	試験時間	50 分	分
担当者名	古川、栄長、磯部、奥田 中田、藤本、末永、佐藤	学籍番号				採点欄	※	
科目名	化学B(一斉)	氏名						

【問題 1】次の括弧に入る適切な数値を解答しなさい。なお、解答に至るまでの説明や計算式を答案用紙に書きなさい。  
イオン結晶において、陽イオンの半径 ( $r^+$ ) と陰イオンの半径 ( $r^-$ ) の比 ( $r^+/r^-$ ) は結晶構造を決める重要な因子である。ある結晶においてとりうる最小の  $r^+/r^-$  は限界半径比と呼ばれ、NaCl 型結晶では (ア)、CsCl 型結晶では (イ) となる。例えば、フッ化ナトリウムは格子定数が 4.62 Å の NaCl 型結晶を形成し、 $\text{Na}^+$  と  $\text{F}^-$  の速へい定数を 4.15 とすると、それぞれのイオン半径は、 $\text{Na}^+$  が (ウ) Å、 $\text{F}^-$  が (エ) Å と求めることができる。よって、 $\text{Na}^+$  と  $\text{F}^-$  の半径比  $r^+/r^-$  は (オ) となり、フッ化ナトリウムは CsCl 型の結晶構造をとることはできないと考えられる。

【問題 2】次の各問に答えなさい。

- 遷移金属イオンが八面体の結晶場に置かれると、5つの d 軌道がどのように分裂するのか、図示しなさい。
- Co、および、 $\text{Co}^{3+}$  の電子配置を示しなさい。ただし、Co の原子番号は 27 である。
- 中心金属イオンが  $\text{Co}^{3+}$  である正八面体型錯体で、配位体を  $\text{NH}_3$ 、および、 $\text{F}^-$  とする場合、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  は反磁性、 $[\text{CoF}_6]^{3-}$  は常磁性であった。各々の錯体の結晶場安定化エネルギー (LFSE) を、結晶場分裂パラメータ  $\Delta_o$  を用いて算出しなさい。ただし、反磁性物質には不対電子がなく、常磁性物質は不対電子を有する。なお、解答に至るまでの説明や計算式を答案用紙に書きなさい。



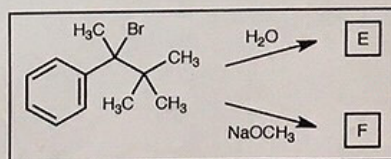
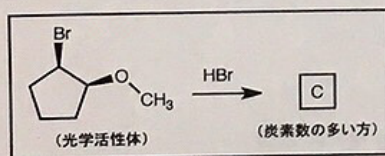
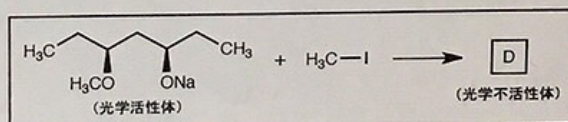
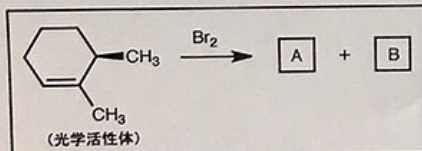
【問題 3】次の各問に答えなさい。ただし、(g) は気体、(l) は液体を意味する。なお、答案用紙には解答に至るまでの説明や計算式を詳しく記しなさい。

- (a) 絶対温度  $T$  において、Gibbs の自由エネルギー変化  $\Delta G^\circ$  と、エンタルピー変化  $\Delta H^\circ$ 、およびエントロピー変化  $\Delta S^\circ$  との関係式を書きなさい。

化学式 (状態)	$\Delta H^\circ_f$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$S^\circ$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (g)	-444	362
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (l)	-480	259

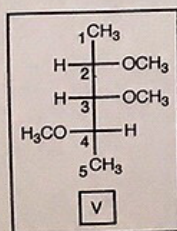
- (b) 右表に示した化学熱力学データを用いて、酢酸エチルの沸点を予想しなさい。
- 酢酸エチルの加水分解により酢酸とエタノールが生成する反応を考える。
  - この反応の反応式を書きなさい。
  - 硫酸酸性下における酢酸エチルの加水分解反応を一次反応と見なせるとき、酢酸エチル濃度に関する反応速度式を、酢酸エチル濃度  $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$  と反応速度定数  $k$  を用いて書きなさい。
  - 温度一定の条件下において、酢酸エチルの加水分解実験を行ったところ、実験開始後  $4.80 \times 10^3$  秒間に酢酸エチルの初期量の 75.0% が反応した。この反応を一次反応と見なした時、反応速度定数  $k$  の値を求めなさい。
- 酢酸とエタノールを反応させて酢酸エチルと水を生成する反応を考える。
  - この反応の平衡定数  $K$  を、各物質の濃度を用いて表しなさい。
  - 酢酸  $1.00 \text{ mol L}^{-1}$ 、エタノール  $2.00 \text{ mol L}^{-1}$  を反応させ、平衡状態に達した時の酢酸エチルの濃度を求めなさい。ただし、この反応の平衡定数を  $K = 4.00$  とし、また、酢酸エチルおよび水の初期濃度を 0 とする。

【問題 4】次の反応の主生成物 (有機化合物) A から F の構造式を書きなさい。必要ならば立体化学構造 (3 次元構造) がはっきりと分かるように書きなさい。



【問題 5】次の各設問に答えなさい。

- (5-1) Fischer 投影式で書いた化合物 V のエナンチオマー W の構造式を、Fischer 投影式で書きなさい。ただし、炭素 1 を上に配置すること。
- (5-2) 化合物 V のジアステレオマーのうち、メソ化合物は化合物 X と化合物 Y である。化合物 X のジグザグ表示は、下に示した通りである。化合物 Y の構造式を、Fischer 投影式とジグザグ表示で書きなさい。ただし、炭素 1 を上 (Fischer 投影式) および左端 (ジグザグ表示) に配置すること。
- (5-3) 化合物 Z の共鳴構造式 (極限構造式) のうち、電荷 (+ と -) の最も離れたものを書きなさい。



V のエナンチオマーである W の構造式は？

V のジアステレオマーであり、メソ化合物である X

V のジアステレオマーであり、メソ化合物である Y の構造式は？

