平成25年度 総合化学院修士(博士前期)課程 入学試験問題

総合基礎科目(総合基礎化学)

専門基礎科目と合わせて解答しなさい。

平成24年8月23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)答案用紙のみ全て封筒に入れて提出しなさい。
- (6)草案紙は2枚ある。
- (7)問題紙、草案紙は提出する必要はない。

試験科目

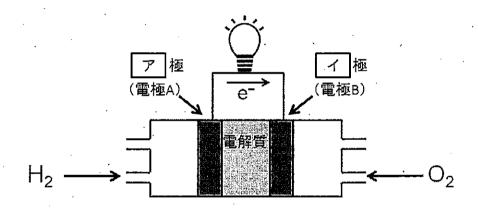
総合基礎化学 (1/4)

(注)全設問に解答すること。解答は答案用紙に記入すること(答案用紙4枚)。

設問1 燃料電池は燃料と酸素の酸化還元反応で得られる化学エネルギーを電気エネルギーとして取り出す装置である。燃料に水素、電解質にリン酸水溶液、触媒に白金を用いた燃料電池の模式図を下に示す。以下の問(1)~(6)に答えなさい。

ただし、ファラデー定数 F を 96500 C mol⁻¹ とし、298 K、1.00 atm における $H_2O(1)$ の標準生成熱は-286 kJ mol⁻¹、標準生成ギブズエネルギーは-237 kJ mol⁻¹ とする。

(電極 A) Pt | H₂ (1.00 atm) | H₃PO₄ (aq) | O₂ (1.00 atm) | Pt (電極 B)



- (1) 図中、ア、イに当てはまる漢字一字をそれぞれ解答欄に答えなさい。
- (2)電極 A,電極 B でおきる反応の反応式をそれぞれ解答欄に答えなさい。
- (3) 水素 1.00 mol を燃料電池で完全に反応させた場合に得られる理論的な電気量 Q を有効数字 3 桁で求めなさい。導出過程も答えなさい。
- (4) 燃料電池では化学エネルギー変化を電気エネルギーとして取り出せるが、電気エネルギーに変換できるのはギブズエネルギー変化に相当する部分のみである。化学エネルギー変化から電気エネルギーへの変換効率が 100%にならない理由を熱力学に基づいて答えなさい。
- (5) $H_2(g)$ と $O_2(g)$ から $H_2O(1)$ が生成するとして、水素 1.00 mol から取り出せる理論的なギブズエネルギー変化 ΔG と電気量 Qから、起電力 Eを有効数字 3 桁で求めなさい。導出過程も答えなさい。
- (6) 化学エネルギー変化から電気エネルギーへの変換効率は最大いくらになるか、 有効数字3桁で求めなさい。導出過程も答えなさい。

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)~(5)に答えなさい。

- (1) 以下の元素の組において第一イオン化エネルギーが最も大きい元素を元素記号で答 えなさい。
 - 1) Ar, He, Kr, Xe
 - 2) Cs, K, Li, Na
 - 3) Be, H, He, Li
- (2) 下記の結晶固体の常温常圧における指定された原子またはイオンの配位数を答えなさい。
 - 1) ダイヤモンド中の炭素
 - 2) GaAs 中の Ga
 - 3) CaTiO₃ 中の Ti
 - 4) CsCl 中の Cs
- (3) $O_2^+, O_2, O_2^-, O_2^{2-}$ について、以下の問に答えなさい。
 - 1) 原子間の結合エネルギーが最も小さいものを化学式 (例: O_2^+) で答えなさい。
 - 2) 不対電子をもつものを全て化学式で答えなさい。
- (4) (a) MgCO3, (b) CaCO3, (c) BaCO3で表される結晶固体の熱分解温度(金属酸化物と 二酸化炭素に分解する)は大きく異なる。以下の問1)と2)に答えなさい。
 - 1) (a)-(c)を熱分解温度が高いものから低いものの順に例にならって並べ, 記号で答えなさい。(例:高 (a)>(b)>(c) 低)
 - 2) 熱分解温度が 1) の順になる理由を説明する上で最も重要な要素を次から一つ選び番号で答えなさい。
 - ① Mg, Ca, Ba のイオン化エネルギー ② Mg, Ca, Ba の価数
 - ③ Mg, Ca, Ba のイオン半径
- (5) 蛍光灯は、両端にフィラメントを持つガラス管の中に、低圧の不活性ガスとともに 水銀が封入されている。フィラメントから電子を放出させて放電させることにより紫 外線を発生させ、ガラス管の内側に塗ってある蛍光塗料で白色光に変えて照明に用い る。水銀は毒性や環境汚染が問題になるにもかかわらず、蛍光灯に使われている。そ の理由となる水銀の物理的または化学的特性を2つ答えなさい。

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) 化学平衡に関する以下の問に答えなさい。
 - 1) 酢酸とエチルアルコールをxモルずつ反応させると、酢酸エチルと水がそれぞれyモル生成したところで平衡に達した。この反応の平衡定数をxとyを用いて表しなさい。
 - 2) 次の平衡反応の正反応と逆反応の速度定数は、それぞれ $k_1 = 6.0 \times 10^{-5} \, \mathrm{s}^{-1}$ と $k_2 = 3.0 \times 10^4 \, \mathrm{dm}^3 \, \mathrm{mol}^{-1} \, \mathrm{s}^{-1}$ である。この反応の平衡定数を求めなさい (有効数字 2 桁)。

$$A \underset{k_2}{\rightleftharpoons} B + C$$

- 3) 純水中における $Mg(OH)_2$ の溶解度 ($mol\ dm^{-3}$) を求めなさい(有効数字 2 桁)。 導出過程も書きなさい。ただし, $Mg(OH)_2$ の溶解度積は $K_{sp}=7.1\times 10^{-12}$ とする。
- (2) 酸化還元平衡に関する以下の間に答えなさい。 ただし、ファラデー定数 F は 96500 C mol $^{-1}$ 、気体定数 R は $8.31\,\mathrm{J\,K^{-1}}$ mol $^{-1}$ として計算しなさい。

塩酸に、Fe (II)、Fe (III)、Sn (II)、Sn (IV) の各イオンを等モル加えて常温常圧(25[°]C、1 atm)で反応させたところ、平衡に達した。

ただし、
$$Fe(III) + e^- \rightleftarrows Fe(II) (\cancel{E}^\circ = +0.64 \text{ V})$$
、 $Sn(IV) + 2e^- \rightleftarrows Sn(II) (\cancel{E}^\circ = +0.14 \text{ V})$ とする。

- 上記の酸化還元平衡を表す反応式を、例にならって書きなさい。
 例:X(I)+Y(II) ⇄ X(II)+Y(I)
- 2) Fe (III) と Sn (IV) の濃度は反応後にどう変化するか答えなさい。解答欄の中から正しいものをそれぞれ1つ選んで○で囲みなさい。
- 3) 上の式の反応の平衡定数を求めなさい(有効数字2桁)。また、導出過程も書きなさい。

総合化学院 総合化学専攻

試験科目

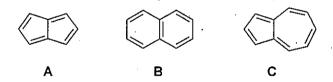
総合基礎化学 (4/4)

(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) 1,3,5-トリメチルシクロヘキサンのすべての立体異性体の化学構造式を書きなさい。 構造式の立体化学については、下記の〈例〉にならって表記すること。 また、各々の構造式の右側に、対応する最安定立体配座を書きなさい。

(2) 次の化合物 A, B, および C を、芳香族化合物・反芳香族化合物・それ以外の化合物 のいずれかに分類し、記号で答えなさい。該当する化合物がない場合は、「なし」と記すこと。また、それらを分類する基準を 100 文字以内で説明しなさい。



(3) エチルシクロヘキサン (**D**) とエチルベンゼン (**E**) を,各々光照射下で臭素と反応させた。

Dおよび E のうち、どちらがより高い反応性を示すと予想されるか記号で答えなさい。また、D および E の反応における主生成物の化学構造式をそれぞれ書きなさい。