

平成 20 年度 入学試験問題

平成 19 年 8 月 29 日実施

問題用紙

専攻名	物質工学専攻・化学コース	
試験科目名	専門科目 ①化学英語	P. 1 / 8

化学英語

以下の問に答えよ。

1) 次の英文①②③は化学実験を行う上で注意すべき基本的なルールを安全マニュアルから抜粋したものである。①②③の英文を日本語に訳せ。

① Never eat, drink, smoke or chew gum in the laboratory. Wash hands thoroughly before leaving the lab and before eating or drinking. Food must not be kept in refrigerators or cold rooms with chemicals or other hazardous materials.

② Shorts, sandals and open-toed shoes should not be worn in the laboratory. Loose clothing and long hair should be confined to avoid contact with hazardous materials or equipment. Students who are not appropriately attired should not perform experimental procedures.

③ Know what you are working with and how to use it safely. Before beginning any new operation, find out about the potential hazards involved and the appropriate safety precautions to follow.

2) 次の説明文に該当する単語を下のA～Fから1つ選び、さらにその単語の日本語訳を示せ。

① A form of light, but felt only as heat, and never seen.

② The degree of hotness or coldness of anything.

③ A steel tool with a ridged surface for smoothing or grinding.

A : magnet

B : tube

C : infra-red

D : file

E : ultraviolet

F : temperature

3) 次の日本語を英訳せよ。

アルカリ水溶液中ではその酸化反応はすばやく進行するが、酸性では50℃にしても進行しない。

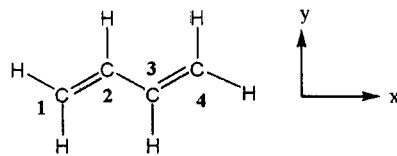
問題用紙

専攻名	物質工学専攻・化学コース	
試験科目名	専門科目 ②科目群 A	P. 2 / 8

A - 1

次の文章を読んで各問に答えよ。

1,3-ブタジエン $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ は、炭素-炭素二重結合と単結合が交互になる分子構造をとっている。



構造 A

中央の C-C 単結合距離は、 1.467 \AA と通常の C-C 単結合距離 (1.53 \AA) よりかなり短くなっている。

- 1) 1,3-ブタジエンの化学結合のなりたちを混成軌道の考え方にもとづき図を使って説明せよ。
- 2) 構造 A は共鳴の限界構造式の1つと考えられる。しかし、構造 A のみだと1,3-ブタジエンの分子構造の特徴を説明できない。どのような限界構造式の共鳴構造への寄与が考えればよいか。想定される限界構造式をすべて記せ。
- 3) 1,3-ブタジエンの非局在化した π 電子軌道をヒュッケル分子軌道法に基づいて考察したい。 π 電子軌道の節のパターンが、両端を固定したひもの振動にともなう定常波のパターンと同じであると仮定して、4つの分子軌道 ($\psi_1 \sim \psi_4$) の概略を図示せよ。ただし、 ψ_1 が最も低いエネルギーをもつことにする。
- 4) 問3の結果を参照して1,3-ブタジエンの基底状態での π 電子構造を考察せよ。

A - 2

理想気体 1 mol を作業物質として、カルノーサイクルに関する次の問に答えよ。

- 1) 圧力 p と体積 V の関係を図に描き、カルノーサイクルについて説明せよ。
- 2) エントロピー S を縦軸、温度 T を横軸として、カルノーサイクルにおけるエントロピーと温度の関係を図に描いて説明せよ。
- 3) 高熱源の温度を T_2 、低熱源の温度を T_1 として、カルノーサイクルの効率が $\varepsilon = 1 - \frac{T_1}{T_2}$ で表されることを示せ。

問題用紙

専攻名	物質工学専攻・化学コース	
試験科目名	専門科目 ②科目群 A	P.3 / 8

A - 3

Mg²⁺イオンとハロゲン化物イオン (X⁻)、および、Ag⁺イオンと X⁻イオンとからなる MgX₂ と AgX に関する以下の問に答えよ。

- 1) Cl、Br、および I の原子番号は、それぞれ 17、35、および 53 である。例に倣って、3つの X⁻イオンの電子配置を記せ。例：F⁻の電子配置 1s²2s²2p⁶
- 2) Mg および Ag の原子番号は、それぞれ 12 および 47 である。Mg²⁺イオンおよび Ag⁺イオンの電子配置を、次の例にならって記せ。例：Li⁺の電子配置 1s²
- 3) 4種類ハロゲン化マグネシウム MgF₂、MgCl₂、MgBr₂、および MgI₂ に関して、水中での溶解度の大きなものから順に列挙せよ。また同様に、4種類ハロゲン化銀 AgF、AgCl、AgBr、および AgI に関して、水中での溶解度の大きなものから順に列挙せよ。
- 4) 上記ハロゲン化マグネシウムおよびハロゲン化銀の溶解度の大きさの順序を決めている要因について、以下のキーワードを使って丁寧に説明せよ。
キーワード：イオン半径、電荷/イオン半径比、有効核電荷、イオンの分極率

A - 4

高速液体クロマトグラフィーを用いて、試料水中に含まれるベンゼン、フェノール、トルエンの3つの成分をそれぞれ定量したい。以下の問に答えよ。

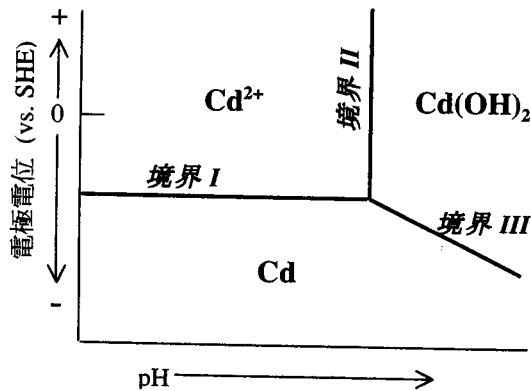
- 1) 検出器には、紫外可視吸光検出器、電気化学検出器、示差屈折率計、蛍光検出器のいずれか一つを用いることができる。これらの中から3つの成分の分離定量に適した検出器を一つ選び、分離カラムと溶離液の組成を示せ。
- 2) 1) の条件で測定されるクロマトグラムを予想して図示し、その理由を述べよ。
- 3) 液体クロマトグラフィーにおけるグラジエント溶離の利点を挙げよ。また、1) で選んだ分析条件にグラジエント溶離を適用する場合の変更点を例を挙げて示せ。

問題用紙

専攻名	物質工学専攻・化学コース	
試験科目名	専門科目 ②科目群 A	P.4 / 8

A-5

カドミウムは水溶液中で金属カドミウム、カドミウムイオン、及び水酸化カドミウムとして存在しうる。図は水溶液中にて安定に存在できる電位と pH の領域を表したものである。25°C, 1 気圧の標準状態のときを考え、活量の代わりにモル濃度を使うこととして、以下の間に答えよ。必要があれば以下に示す数値を用いよ。



ΔG_f^0 : 標準モル生成ギブズ自由エネルギー

$$\Delta G_f^0(\text{Cd}^{2+}) = -77.61 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_f^0(\text{OH}^-) = -157.24 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_f^0(\text{Cd}(\text{OH})_2) = -473.14 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$(RT/F) \ln 10 = 2.303(RT/F) = 0.0591 \text{ V}$$

$$F: \text{ファラデー定数} = 96500 \text{ C mol}^{-1}$$

図 Cd-H₂O の電位-pH

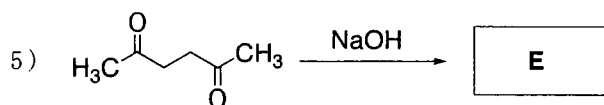
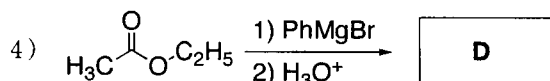
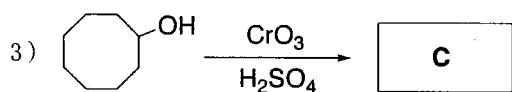
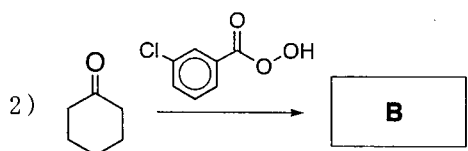
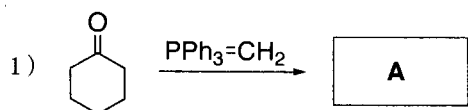
- 境界 I, II, III それぞれの線を表す平衡式を記せ。
- 境界 I はその線上で Cd と Cd²⁺ が平衡にあることを示す。標準モル生成ギブズ自由エネルギーより標準電極電位を求めよ。
- 境界 I について、電気化学平衡の関係から電気化学ポテンシャル、化学ポテンシャルを用いて境界 I を表す Cd²⁺ の濃度と電位との関係式を導出せよ。(溶液相、電極相の内部電位をそれぞれ ϕ^L , ϕ^M とした場合、 $E = \phi^M - \phi^L$ とする。)
- 境界 II は Cd²⁺ と Cd(OH)₂ が平衡にあることを示す。Cd(OH)₂ の溶解度積を求めよ。また、その溶解度積を利用して、境界 II を表す Cd²⁺ の濃度と pH との関係式を示せ。

問題用紙

専攻名	物質工学専攻・化学コース	
試験科目名	専門科目 ③科目群 B	P.5 / 8

B - 1

次の各反応の主生成物 **A**～**E** の構造式を示せ。また、各反応の名称を下の反応名群から選んで答えよ。



反応名群

Aldol 反応

Baeyer-Villiger 酸化

Cannizzaro 反応

Curtius 転位

Dieckmann 縮合

Grignard 反応

Jones 酸化

Pinacol 転位

Wolff-Kishner 還元

Wacker 酸化

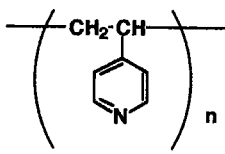
Wittig 反応

問題用紙

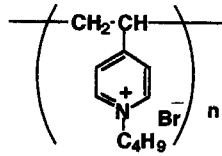
専攻名	物質工学専攻・化学コース	
試験科目名	専門科目 ③科目群 B	P.6 / 8

B-2

図1 および2は、ポリビニルピリジン (PVP) およびその四級化物 (PVP-4) の溶液の特徴を表したものである。これらの図を参考として次の間に答えよ。



ポリビニルピリジン (PVP)



ポリビニルピリジンの四級化物 (PVP-4)

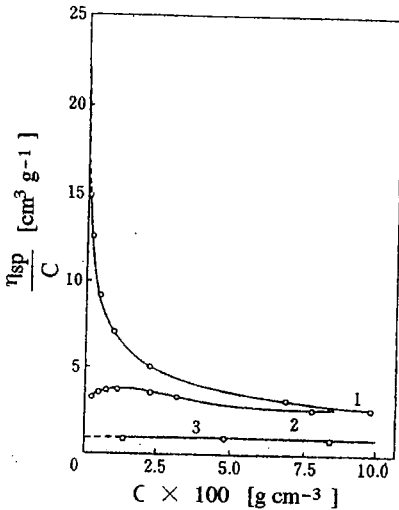


図1 PVP-4 溶液の還元粘度

1: PVP-4 / 水溶液, 2: PVP-4 / $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KBr 水溶液, 3: PVP-4 / $30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KBr 水溶液
なお, 1L は 1000 cm^3 を表す。

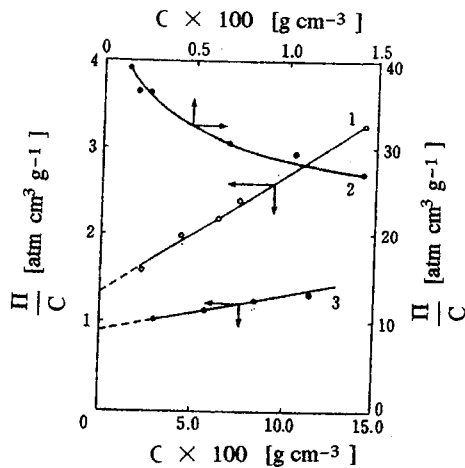


図2 PVP 溶液および PVP-4 溶液の浸透圧

1: PVP / アルコール溶液, 2: PVP-4 / アルコール溶液, 3: PVP-4 / $6.1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiBr アルコール溶液
なお, 1L は 1000 cm^3 を表す。

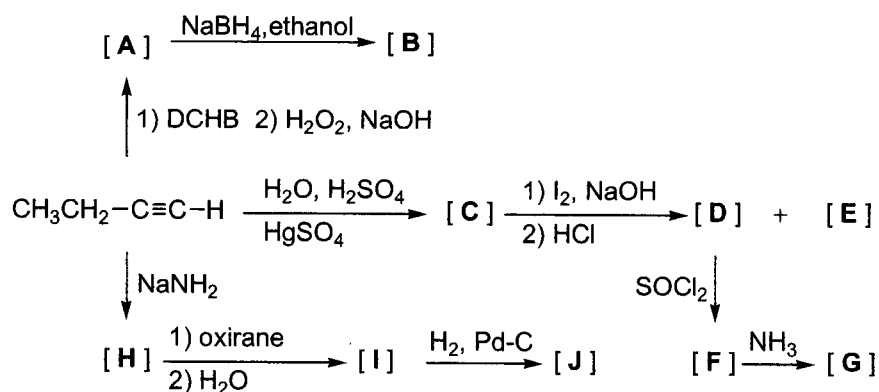
- 図2の浸透圧を測定する場合、半透膜という膜を使用する。半透膜に必要とされる条件を具体的に説明せよ。
- 図1に見られるように、PVP-4 溶液は溶液濃度の低い領域で粘度が上昇している。その理由を図2の浸透圧の結果と合わせて説明せよ。
- PVP-4 溶液に塩 (KBr あるいは LiBr) を添加すると、中性の高分子溶液と同様の挙動をとる。その理由を説明せよ。

問題用紙

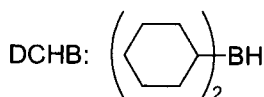
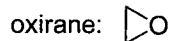
専攻名	物質工学専攻・化学コース	
試験科目名	専門科目 ③科目群 B	P. 7 / 8

B - 3

下の反応経路について、[A]～[J]に適する生成物の構造式を示せ。
oxirane 及び DCHB の構造式は下欄の注) に示してある。



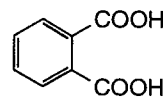
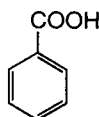
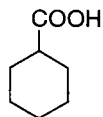
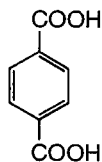
注)



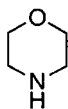
B - 4

以下の間に答えよ。

- 1) 次の4つのカルボン酸（二価のカルボン酸の場合は1つ目のカルボキシ基の酸性度を比較する）において、酸性の強い順に不等号記号 (>) を使って並び替えよ。また、その理由を記述せよ。



- 2) 次の4つの窒素化合物において、塩基性の強い順に不等号記号 (>) を使って並び替えよ。また、その理由を記述せよ。



問題用紙

専攻名	物質工学専攻・化学コース	
試験科目名	専門科目 ③科目群 B	P.8 / 8

重合反応に関する以下の問に答えよ。

- 1) 重合反応は逐次重合と連鎖重合に大別される。両者を比較して説明せよ。
- 2) 付加重合における重合反応速度は、ラジカル重合では開始剤濃度の1/2乗に、イオン重合では1乗に比例する理由を、素反応を考慮して説明せよ。

B - 5