

# 平成 29 年度

## 大学院入学試験問題

### 化 学

(マテリアル工学専攻受験者用)

午後 1 : 00 ~ 4 : 00

#### 注 意 事 項

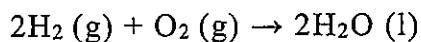
1. 試験開始の合図があるまで、この問題冊子を開かないこと。
2. 本冊子に落丁、乱丁、印刷不鮮明の箇所などがあった場合には申し出ること。
3. 解答については「マテリアル工学基礎」の問題冊子の表紙の指示に従うこと。
4. 1 問ごとに必ず 1 枚の解答用紙を使用すること。必要があれば、解答用紙の裏面を用いてもよい。
5. 草稿用白紙は本冊子から切り離さないこと。
6. 解答に関係のない記号、符号などを記入した答案は無効とする。
7. 解答用紙及び問題冊子は持ち帰らないこと。

受験番号	No.
------	-----

上欄に受験番号を記入すること。

## 第 1 問 基礎物理化学

- I. 水素と酸素を使う燃料電池の全反応は、以下に示す水素の酸化反応である。

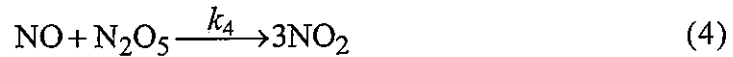
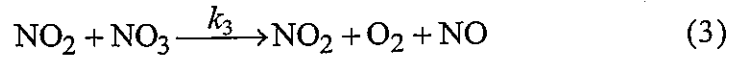


これは発熱反応であり、298.15 Kにおける標準反応エンタルピーは、 $-286 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。温度は 298.15 K に保たれていると仮定し、以下の問いに答えよ。なお、有効数字は 3 桁とし、必要に応じて以下の値を使用せよ。

表 1.1 298.15 K における標準モルエントロピー

$\text{H}_2(\text{g})$	131	$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$\text{O}_2(\text{g})$	205	$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	189	$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	69.9	$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

- $\text{H}_2(\text{g})$ の酸素酸化反応の標準反応エントロピーを求めよ。
  - $\text{H}_2(\text{g})$ の酸素酸化反応による周囲のエントロピー変化を求めよ。
  - $\text{H}_2(\text{g})$ の酸素酸化反応による  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ の生成反応の標準反応ギブズエネルギーを求めよ。
  - 水素を燃料とする燃料電池の標準起電力を求めよ。ファラデー定数は  $9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$  とする。
  - 作動温度が高くなると燃料電池の電圧は高くなるか、低くなるか。また、その理由を述べよ。
- II.  $\text{N}_2\text{O}_5$ の分解反応 ( $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ ) は、実験的に一次反応に従うことが知られており、その活性化エネルギー  $E_a$  は  $103.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。また、この反応は以下に示す窒素酸化物の化学反応(1) ~ (4)の組み合わせで起こると考えられている。それぞれの反応速度定数を  $k_1 \sim k_4$  として以下の問いに答えよ。気体定数  $R$  は  $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  とする。



1.  $\text{N}_2\text{O}_5$  の分解反応の反応中間体  $\text{NO}$  と  $\text{NO}_3$  の濃度について定常状態近似が成り立つと仮定し、 $\text{N}_2\text{O}_5$  の濃度の時間変化を示す微分形の反応速度式を導け。
2. 問 II. 1 の結果を用い、時刻  $t=0$  における  $\text{N}_2\text{O}_5$  の濃度(初濃度)を  $[\text{N}_2\text{O}_5]_0$  として、その濃度の時間変化を表す式を求めよ。
3. 367 K,  $1.0 \times 10^5$  Pa で 1.0 mol の  $\text{N}_2$  を体積が 80% になるまで可逆的に断熱圧縮した。 $\text{N}_2$  が理想気体であると仮定し圧縮後の到達温度を求めよ。ただし、 $\text{N}_2$  の定積モル熱容量は  $20.74 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  とする。有効数字は 2 桁とし、必要に応じて以下の値を用いよ。

$$1.25^{2.5} = 1.75, \quad 1.25^{0.4} = 1.09, \quad 0.8^{2.5} = 0.572, \quad 0.8^{0.4} = 0.915$$

4. 微量の  $\text{N}_2\text{O}_5$  を含む  $\text{N}_2$  を問 II. 3 と同じ条件で圧縮した時、圧縮前と圧縮後でその初期の分解速度はどのように変化するか、活性化エネルギーや濃度変化を考慮し、その理由とともに答えよ。ただし、圧縮過程における  $\text{N}_2\text{O}_5$  の分解は無視する。

## 第 2 問 基礎無機化学

以下の問いに答えよ。必要であれば、以下の値を用いよ。

$$\pi = 3.14, \sqrt{2} = 1.41, \sqrt{3} = 1.73, \sqrt{5} = 2.24, \sqrt{7} = 2.65$$

I. 分子や原子に関する以下の問いに答えよ。

1. 水素分子は等核二原子分子 ( $\text{H}_2$  分子) として安定に存在する。これに対してヘリウム分子は通常、等核二原子分子 ( $\text{He}_2$  分子) としては存在せず、単原子分子 ( $\text{He}$  分子) として存在する。この理由について、軌道相関図を用いて説明せよ。
2. 原子価殻電子対反発 (valence-shell electron-pair repulsion; VSEPR) モデルを用いて  $\text{BCl}_3$  と  $\text{NH}_3$  の分子構造を示せ。また、どちらの分子がより高い極性をもつかを理由とともに述べよ。

II. イオン結晶に関する以下の問いに答えよ。

1. 次の物質をイオン結合性が強い順番に並べよ。必要であれば、以下の電気陰性度 ( $\chi$ ) の値を用いよ。

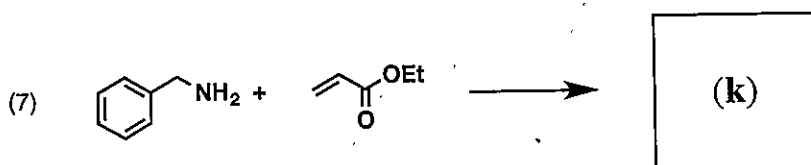
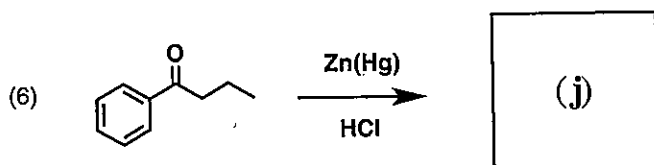
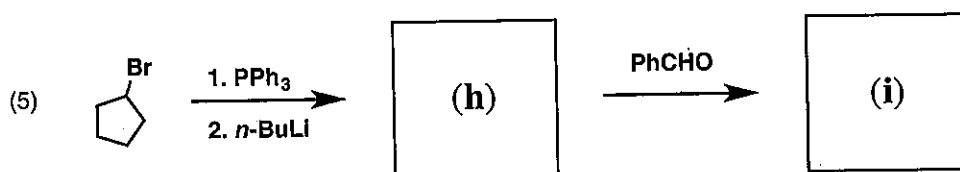
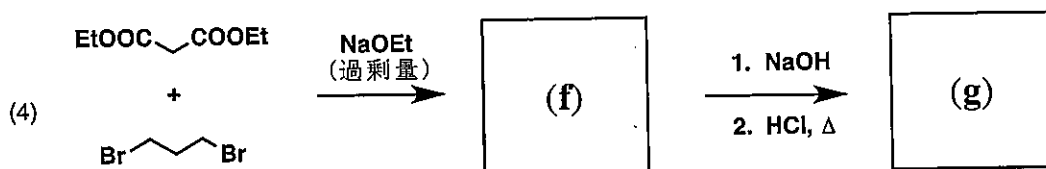
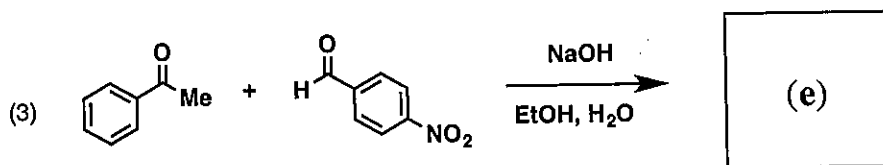
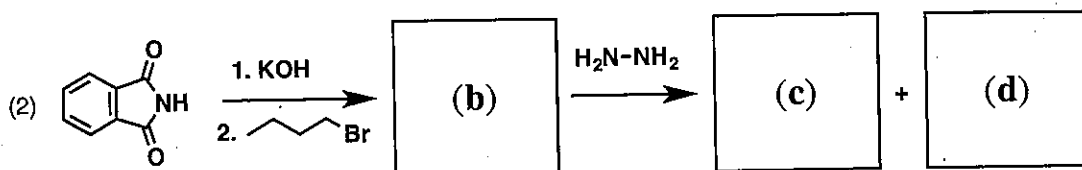
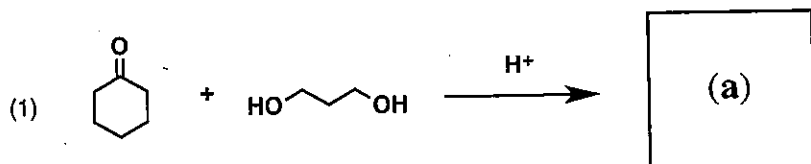
$$\chi_{\text{H}} = 2.20, \chi_{\text{Na}} = 1.01, \chi_{\text{F}} = 4.10, \chi_{\text{Cl}} = 2.83$$

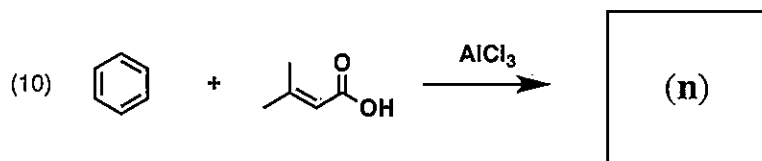
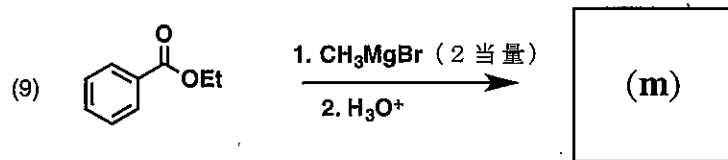
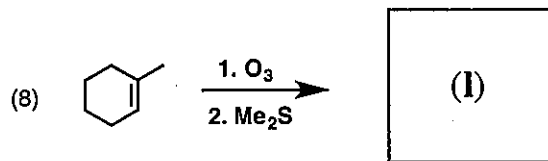
(a) HF      (b) HCl      (c) NaF      (d) NaCl

2. イオン結晶の結晶構造は一般に、陽イオンの陰イオンに対する半径比に強く影響を受ける。一方で、共有結合結晶の結晶構造は原子の半径比にほとんど影響を受けない。その違いが生じる理由について、簡潔に説明せよ。
3. NaCl からなる結晶は、配位数が 6 である典型的なイオン結晶である。単位格子中における  $\text{Cl}^-$  と  $\text{Na}^+$  の配置を図示せよ。
4. NaCl の結晶構造における原子の空間充填率を、有効数字 2 桁で計算せよ。ただし、それぞれのイオンは剛体球と近似でき、陽イオンの陰イオンに対する半径比は 0.52 であるとせよ。

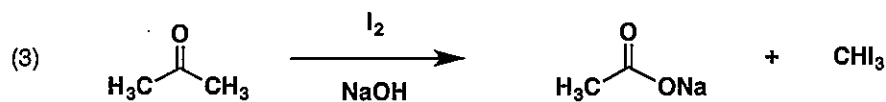
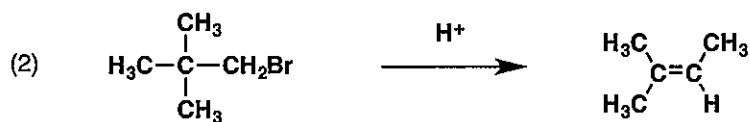
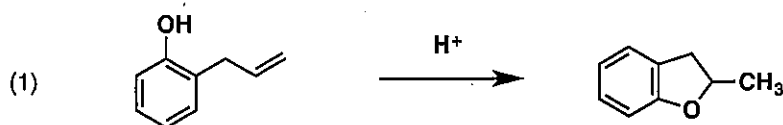
第 3 問 基礎有機化学

I. 以下の反応における主生成物(a) ~ (n)の構造式を描け。





II. 次の反応の反応機構を示せ。



III. 次の反応の生成物(A)と(B)の構造を，立体化学に注意して示せ。

