

整理番号

2022 年度 4 月入学 (2021 年度 10 月入学含む) 東京農工大学工学府博士前期課程

5

問題用紙 化学

応用化学専攻  
(物質応用化学専修)

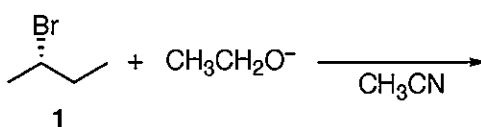
6 枚のうち 1

受験番号 MC-

以下の [1] ~ [6] のすべての問に答えなさい。なお、各問とも指定の解答用紙を使用しなさい。

1

下に示した求核置換反応に関する [1] ~ [6] の問に答えなさい。必要な場合には、立体配置がわかるように書くこと。



- [1] 1 と  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$  の反応に関する大まかなエネルギー図を書き、次の語句のうちであてはまるものを図中に示しなさい。

基質                  遷移状態                  中間体                  生成物

- [2] [1] の遷移状態を構造式で書きなさい。
- [3] [2] の遷移状態の構造的特徴を 50 字から 100 字の範囲で述べなさい。
- [4] この反応で溶媒をエタノールに変更すると、求核置換反応の反応性は向上するか低下するか、理由と共に答えなさい。
- [5] 溶媒をエタノールに変更してこの反応を加熱下で行うと、求核置換反応よりも脱離反応が優先して進行する。この時に、最も多く生成する炭素数が 3 以上の生成物を構造式で示すとともに、その IUPAC 名も書きなさい。
- [6] [5] で解答した生成物が得られる理由を説明しなさい。

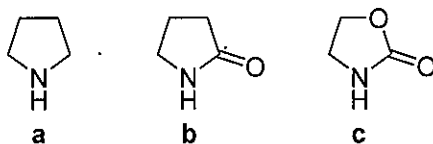
6枚のうち2

受験番号 MC-

2

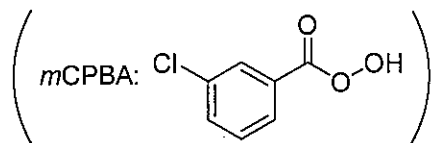
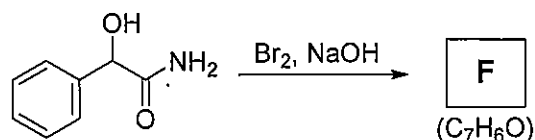
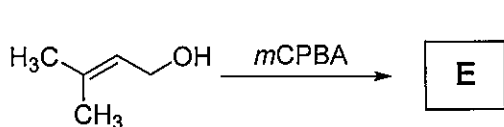
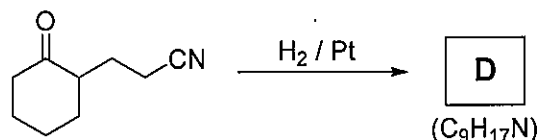
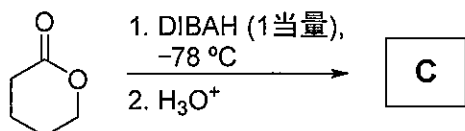
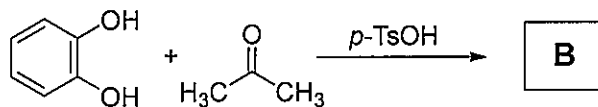
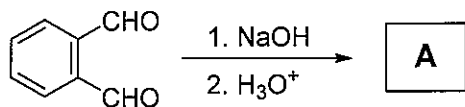
次の〔1〕～〔3〕の間に答えなさい。

- 〔1〕 次の含窒素複素環化合物の窒素原子について、カルボン酸塩化物に対する求核性が高い順に記号 **a**～**c** を左から右に並べなさい。



- 〔2〕 〔1〕で解答した求核性の序列について、その理由を軌道の観点から説明しなさい。

- 〔3〕 次の反応で得られる有機化合物の主生成物 **A**～**F** をそれぞれ構造式で立体異性体を区別せずに書きなさい。ただし、生成物 **D** 及び **F** の分子式はそれぞれ  $C_9H_{17}N$ ,  $C_7H_6O$  である。



6枚のうち 3

受験番号 MC-

3

沈殿滴定に関する次の文章を読み、〔1〕～〔4〕の間に答えなさい。計算には必要に応じて次の数値を用い、答えだけでなく考え方も示しなさい。

溶解度積 (25 °C, 単位は省略)  $K_{sp}$ :  $1.0 \times 10^{-10}$  (塩化銀),  $1.1 \times 10^{-12}$  (クロム酸銀)

原子量 H: 1.008, O: 16.00, Na: 22.99, Cl: 35.45, K: 39.10, Cr: 52.00, Ag: 107.9

代表的な沈殿滴定にハロゲン化物イオンの定量を目的とする銀滴定がある。その主な方法であるモール法では、①試料溶液に少量のクロム酸カリウム水溶液を添加し、硝酸銀水溶液で滴定を行う。モール法を利用する場合に注意すべきことがいくつかある。②水溶液の pH は 7～10 に保つ必要があり、この範囲より高くても低くても正確な滴定ができないことがある。また、クロム酸カリウムの濃度が適切であることも重要である。

- 〔1〕 下線部①に関して、添加するクロム酸カリウム水溶液の役割を踏まえ、モール法で滴定の終点を決定できる理由を 50～100 字程度で説明しなさい。化学反応式を用いてもよいが字数には含めないこと。
- 〔2〕 下線部②で正確な滴定ができない理由を、水溶液の pH が 7～10 より高い場合、及び低い場合について、それぞれ 20～40 字程度で簡潔に説明しなさい。
- 〔3〕 25 °C において  $0.100 \text{ mol L}^{-1}$  塩化ナトリウム水溶液 50.0 mL を  $0.100 \text{ mol L}^{-1}$  硝酸銀水溶液で滴定するとき、当量点における銀イオンのモル濃度を求めなさい。
- 〔4〕 〔3〕において、滴定前の水溶液が  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  のクロム酸カリウムを含むものとし、ごくわずかの着色が生じた時点を滴定の終点とする。このとき、当量点を過ぎてから終点が検知できるまでに要する硝酸銀水溶液の体積を求めなさい。ただし、当量点に達した以降の溶液の体積変化はないものとして構わない。

6枚のうち4

受験番号 MC-

4

図1は、結晶にX線が照射された状況を二次元的に表しており、点Aにおいて結晶面L1に入射角 $\theta$ でX線 $w_1$ が入射して回折(弾性散乱)すること、ならびに点Bにおいて結晶面L2に入射角 $\theta$ で同じ波長のX線 $w_2$ が入射して回折し、点Aにおいて $w_1$ の回折波との合成波 $w_3$ となることを表している。このとき $w_2$ と結晶面L3の交点を点Cとすると、ACは結晶面に対して垂直である。ACと結晶面L2との交点を点E、BCに対する点Aからの垂線の交点を点Dとする。ただし、結晶の面間隔はいずれも $d$ とする。次の間に答えなさい。なお、答えだけでなく考え方も示すこと。

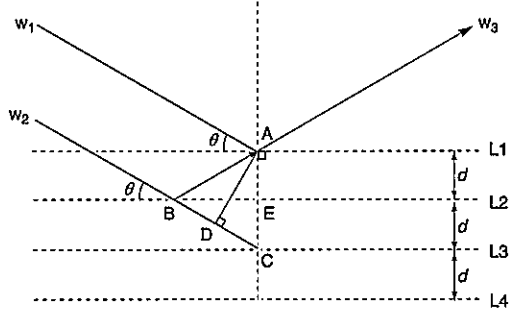


図1

- [1] 結晶面 L1 からの回折波と L2 からの回折波における行路差を、 $\sin \theta$ を用いて表しなさい。なお、面間隔  $d$  は用いず、必要に応じて記号 A~D を用いて例えば点 A と点 B 間の距離を AB のように表しなさい。
- [2] 用いた X 線の波長が  $\lambda$  であるとき、干渉により強めあつた合成波  $w_3$  が観測されるための条件を  $\lambda$ ,  $\theta$  および  $d$  を用いて表しなさい。
- [3] 金の結晶構造は立方最密充填であることが知られており、その格子定数は 0.407 nm である。金の結晶の(110)面における面間隔  $d_{110}$  を求めなさい。
- [4] 実際には X 線の回折は帯電した電子によっておこるが、原子間距離と波長の関係も重要である。Cu K $\alpha$  の特性 X 線の波長が 0.154 nm であるとき、金原子の最近接原子間距離はこの X 線の波長の何倍になるか求めなさい。

6枚のうち5

受験番号 MC-

5

多成分系の相平衡に関する以下の〔1〕,〔2〕の間に答えなさい。なお、計算問題では、途中の計算式も必ず記しなさい。

〔1〕 2種の液体AとBを混合した溶液において、298 KでのAのモル分率が0.20のとき、その溶液と平衡にある蒸気中のAのモル分率は0.50であった。Aの気化熱が $15 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、Bの気化熱が $25 \text{ kJ mol}^{-1}$ のとき、AとBは理想溶液をつくり、蒸気は完全気体として扱えるものとして次の(1)、(2)の間に答えなさい。

(1) 298 Kにおける純粋なAおよび純粋なBの蒸気圧の比を求めなさい。

(2) 370 Kにおける平衡蒸気中のAのモル分率を求めなさい。

〔2〕 右図は水-エタノール系の1気圧における温度-組成図(沸点図)である。この図を用いて、次の(1)、(2)の間に答えなさい。

(1) 水とエタノールの沸点の違いを利用した単純な蒸留操作では、エタノール水溶液から純粋なエタノールを得ることができない。この理由を100字程度で説明しなさい。

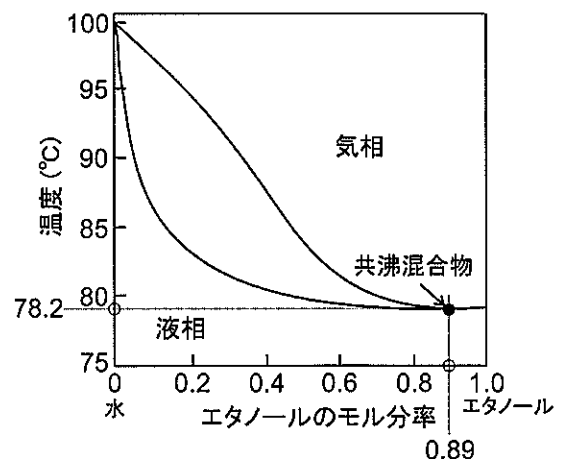


図 水-エタノール系の温度-組成図(1気圧)

(2) エタノールのモル分率が0.89の含水エタノールにベンゼンを加えて蒸留操作を行うことで、純粋なエタノールが得られることが知られている。この理由を100字程度で説明しなさい。なお、純粋なベンゼンの沸点は $80.1^\circ\text{C}$ であり、水-エタノール-ベンゼン系は沸点 $64.9^\circ\text{C}$ の共沸混合物を、エタノール-ベンゼン系は沸点 $68.2^\circ\text{C}$ の共沸混合物をつくる。

整理番号  
5

2022年度4月入学(2021年度10月入学含む)東京農工大学工学府博士前期課程

問題用紙 化学

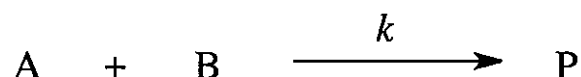
〔応用化学専攻〕  
〔物質応用化学専修〕

6枚のうち 6

受験番号 MC-

6

化合物Aと化合物Bが関与する2次反応に関する以下の問に答えなさい。なお、〔2〕、〔3〕については解答を導き出すまでの途中の式も書きなさい。



〔1〕 この反応において化合物AとBがそれぞれ1次で関与するとき、生成物Pの濃度[P]の時間変化( $\frac{d[P]}{dt}$ )を各化合物A,Bの濃度[A],[B] および速度定数kを用いて表しなさい。

〔2〕 この2次反応の積分形速度式は〔1〕で求めた式から導くことができる。

(a) この式の導出にあたっては反応初期からの生成物Pの生成量を考慮するとよい。生成したPの濃度をxとすると、その時間変化( $\frac{dx}{dt}$ )を各化合物A,Bの初濃度[A]<sub>0</sub>, [B]<sub>0</sub>とkを用いて表しなさい。

(b) に入る数式を[A]<sub>0</sub>, [B]<sub>0</sub>とxを用いて表しなさい。

$$kt = \text{$$

〔3〕 上の反応において、初濃度 [A]<sub>0</sub> = 0.060 mol dm<sup>-3</sup>, [B]<sub>0</sub> = 0.050 mol dm<sup>-3</sup>で反応を開始した。1時間後のBの濃度を調べたところ、0.030 mol dm<sup>-3</sup>であった。この反応の速度定数kを求めなさい。