

第Ⅰ限

時間 13時30分～14時40分(70分)

「解答始め」の合図があるまで、この問題冊子を開いてはいけません。

---

注意事項

1. 5題の選択科目の中から2題を選んで解答せよ。3題以上の問題を解答してはならない。
2. 解答は1題ごとに別々の答案用紙に記入せよ。答案用紙の裏面にも解答する場合には、その旨表面側に明記せよ。
3. 答案用紙には、1枚ごとに「受験番号」欄に受験番号、「試験科目名」欄には解答した問題番号(I-1～I-5)を記入せよ。
4. 答案用紙に氏名を記入してはならない。
5. 空欄を埋める形式の問題を解答する場合には、空欄の記号または番号とそれに対応する解答とともに答案用紙に記入せよ。
6. 選択科目の問題番号、出題分野、およびそれらが記載されているページは以下の通りである。

問題番号	出題分野	ページ番号
I-1	有機化学	2～4※
I-2	無機化学	6, 7
I-3	物理化学	8, 9
I-4	高分子科学	10, 11
I-5	化学工学	12, 13

※5ページは白紙です

# I- 1

以下の設問(1)～(3)に答えよ。

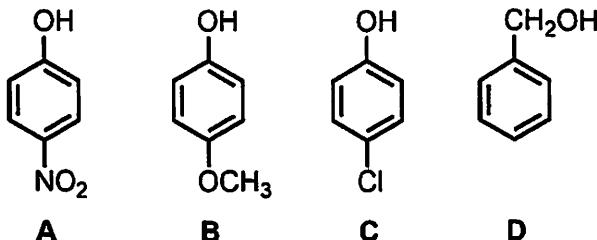
(1) 以下の問①～⑤に答えよ。

① 下表は、芳香族求電子置換反応における置換基効果（反応性、配向性、誘起効果、共鳴効果）についてまとめたものである。以下の枠内に示した置換基を表中の(a)～(d)に分類せよ。

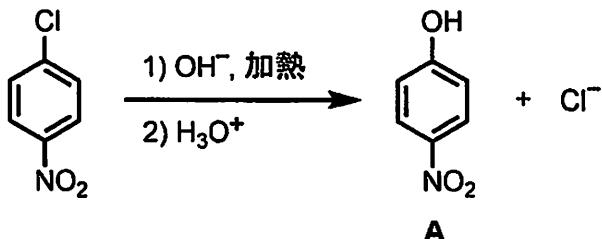
置換基	反応性	配向性	誘起効果	共鳴効果
(a)	活性化	オルト・パラ	弱い供与性	—
(b)	不活性化	メタ	強い求引性	強い求引性
(c)	不活性化	オルト・パラ	強い求引性	弱い供与性
(d)	活性化	オルト・パラ	弱い求引性	強い供与性

置換基:  $-Br$ ,  $-CH_3$ ,  $-CN$ ,  $-NH_2$ ,  $-NO_2$ ,  $-OH$

② 次の化合物 A～D のうち、フェノールよりも  $pK_a$  が小さいものをすべて選び、記号で答えよ。

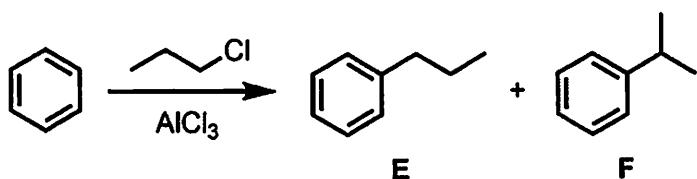


③ 次の反応により化合物 A が生成する機構を、電子の流れを表す曲がった矢印を用いて記せ。なお、中間体の共鳴構造も示すこと。

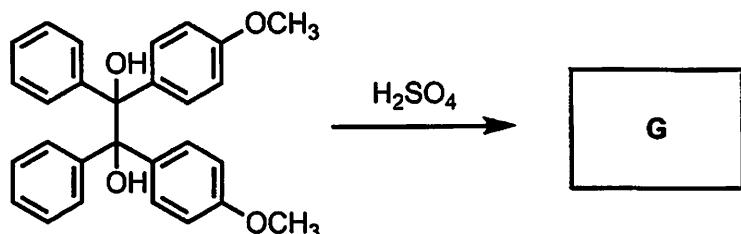


(問題は次のページに続く)

- ④ ベンゼンに対して1当量の1-クロロプロパンを  $\text{AlCl}_3$  の存在下で反応させたところ、化合物 E および F が得られ、化合物 F の収率の方が高かった。化合物 F が生成する機構を、電子の流れを表す曲がった矢印を用いて記せ。また、化合物 F が多く得られた理由を2行程度で説明せよ。

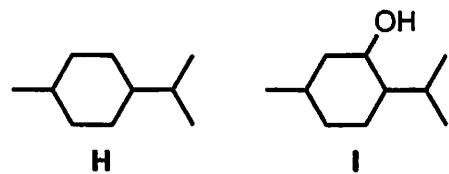


- ⑤ 次の反応の主生成物 G の構造式を記せ。



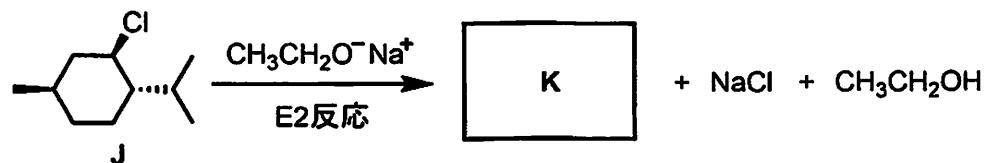
- (2) 以下の問①～③に答えよ。

- ① シクロヘキサン誘導体 H および I について、それぞれの立体異性体の数を答えよ。ただし、構造式を示す必要はない。



- ② 化合物 I の立体異性体のうち、最安定立体配座において3つの置換基がすべてエクアトリアル位をとる異性体の構造式を、立体配置がわかるように記せ。ただし、鏡像異性体が存在する場合には、どちらか一方の鏡像異性体の構造を記せばよい。

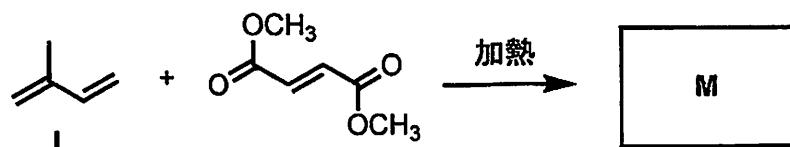
- ③ 次の反応の主生成物 K の構造式を、立体配置がわかるように記せ。



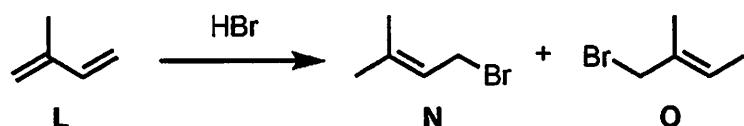
(問題は次のページに続く)

(3) 以下の問①および②に答えよ.

① 次の反応の主生成物 **M** の構造式を、立体配置がわかるように記せ。ただし、鏡像異性体が存在する場合には、どちらか一方の鏡像異性体の構造を記せばよい。



② 化合物 **L** を 1 当量の HBr と反応させたところ、1,4-付加体 **N** が主生成物のひとつとして得られた。一方で、1,2-付加体 **O** はほとんど得られなかった。この理由について、それぞれの生成物を与える中間体の構造を示すとともに、2 行程度の文章で簡潔に説明せよ。



このページは白紙です

## I-2

以下の設問(1)～(3)に答えよ。

(1) 以下の文章を読み、問①～④に答えよ。

化合物 A は、組成比  $\text{Co}^{3+}:\text{Cl}^-:\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:3:5:1$  のピンク色の固体である。化合物 A を水に溶解し、過剰量の (a) 水溶液を加えると、全量の  $\text{Cl}^-$  が即座に塩として沈殿した。一方、化合物 A を固体のまま加熱すると、 $\text{H}_2\text{O}$  のみが完全に除去され、紫色の固体(化合物 B)が得られた。1 mol の化合物 B を水に溶解し、過剰量の (a) 水溶液を加えると、2 mol 量に相当する  $\text{Cl}^-$  が即座に塩として沈殿した。

① 空欄 (a) にあてはまる化合物を以下から選べ。

$\text{AgNO}_3$       $\text{BaSO}_4$       $\text{CaCO}_3$       $[\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{NO}_3$       $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$

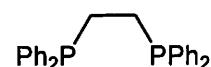
- ② 化合物 A の Co(III)錯体について、その構造を立体化学がわかるように、記せ。なお、錯体が電荷をもつ場合は、対イオンも示すこと。
- ③ 化合物 B の Co(III)錯体について、その構造を立体化学がわかるように、記せ。なお、錯体が電荷をもつ場合は、対イオンも示すこと。

④ 以下の文章中の空欄 (b) ~ (d) にあてはまる数字を答えよ。

Co(III)錯体の d 電子数は、(b) である。この電子配置をもつ正八面体形の  $\text{ML}_6$  型錯体(M:中心金属、L:单座配位子)の、どううるスピン多度は、弱い配位子場では(c)、強い配位子場では(d)となる。

(2) ジルコニウム錯体に関する、問①～③に答えよ。

①  $[\text{Zr}(\text{CH}_3)_4(\text{dppe})]$  錯体における、Zr の形式酸化数、ならびに中心金属まわりの価電子数の総和を答えよ。ただし、dppe(1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン)は右図に示す構造をもち、各リン原子を介して、二座配位しているものとする。

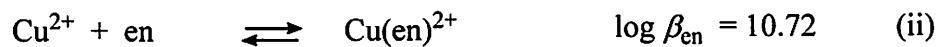
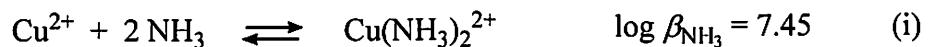


② この錯体が六配位八面体形である、と仮定した場合の構造を、立体化学がわかるように、記せ。

③  $^1\text{H NMR}$  スペクトルにおいて、 $[\text{Zr}(\text{CH}_3)_4(\text{dppe})]$  錯体に含まれるメチル基は、測定温度に関係なく、すべて等価であった。この結果から推定される $[\text{Zr}(\text{CH}_3)_4(\text{dppe})]$  錯体の構造を、立体化学がわかるように、記せ。さらに、中心金属まわりの配位原子の幾何学的配置を、例にならって答えよ。(例: 四面体形)

(問題は次のページに続く)

- (3) 以下に示す、水溶液中における  $\text{Cu}^{2+}$  の錯形成反応(i)および(ii)に関する、問①～③に答えよ。ただし、各反応式中で、水分子は省略されており、en はエチレンジアミン、 $\log \beta_x$  ( $x$  は、 $\text{NH}_3$  または en) は各  $\text{Cu(II)}$  錯体の全安定度定数を、それぞれ表す。



- ①  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$  と  $\text{Cu(en)}^{2+}$  のうち、どちらが熱力学的に安定であるか、答えよ。
- ②  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$  と  $\text{Cu(en)}^{2+}$  の間の生成ギブス自由エネルギー差 ( $\Delta\Delta G$ ) を、 $\log \beta_x$  を用いて表せ。また、それに基づいて、 $\Delta\Delta G$  の値を、符号とともに有効数字 3 術で答えよ。なお、気体定数  $R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、温度  $T = 300 \text{ K}$ 、 $\ln a = 2.30 \log a$  ( $a$  は、任意の正の実数) とする。
- ③  $\log \beta_{\text{en}}$  が、 $\log \beta_{\text{NH}_3}$  よりも大きい理由について、以下の語句を用いて、3 行以内で説明せよ。ただし、同じ語句を何度も用いてよい。

単座	二座	分子数
----	----	-----

# I- 3

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) 二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )の相図(図1)について、以下の問①～③に答えよ。

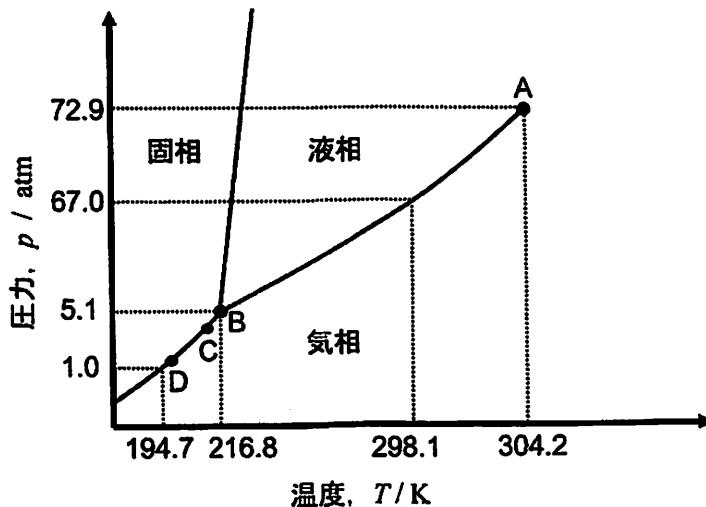


図1

- ① 相図に関する次の文章中のア～カにあてはまる適切な語句を、以下の語群の中から選び答えよ。また、文章中の(a)にあてはまる適切な数字を答えよ。

多くの物質に見られる特徴と同様に、固相一液相の [ア] が [イ] の勾配をもつ。液相一気相の [ア] は [ウ] の温度変化を表している。点Bは [エ] と呼ばれる。液相を得るために少なくとも [ア] atm に加圧する必要がある。点Aは [オ] と呼ばれる。点Aより温度と圧力が高い場合、二酸化炭素は [カ] となる。

【語群】

相境界、臨界点、表面、蒸気圧、負、正、昇華圧、凝固点、固体、三重点、超臨界流体

- ② 問①の文章中の下線部は、 $\text{CO}_2$  分子が無極性で分子間相互作用が弱いことに関係している。 $\text{CO}_2$  分子が無極性である理由を、分子構造と関連づけて 2 行程度で答えよ。

(問題は次のページに続く)

- ③ 点 C と点 D の温度と圧力をそれぞれ  $T_C, p_C$ , および  $T_D, p_D$  として, 点 C と点 D の範囲における  $\text{CO}_2$  のモル昇華エンタルピー  $\Delta_{\text{sub}}H$  を求める式を, 導出過程も含めて答えよ. ただし, 点 C と点 D の温度範囲で  $\Delta_{\text{sub}}H$  は一定とし, 勾配  $dp/dT$  はクラペイロンの式 (i) で表される.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{sub}}H}{T\Delta_{\text{sub}}V} \quad (\text{i})$$

なお, 昇華にともなうモル体積の変化  $\Delta_{\text{sub}}V$  は, 気体のモル体積  $V_m(g)$  が固体に比べて十分に大きいので  $\Delta_{\text{sub}}V = V_m(g)$  とする. また, 気体は完全気体を仮定し, 気体定数は  $R$  とする.

- (2) 混合物に関する以下の問①～③に答えよ.

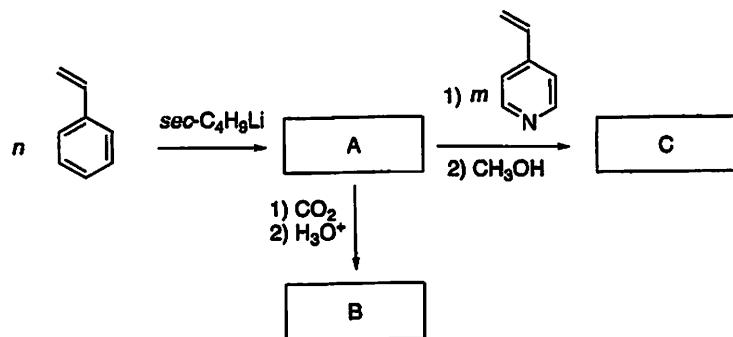
- ① ショウノウ 800 g と, ある化合物 50 g の混合物の凝固点は, ショウノウの凝固点に比べ 10 K 低かった. この化合物のモル質量を有効数字 2 術で求めよ. なお, ショウノウの凝固点降下定数は,  $40 \text{ K kg mol}^{-1}$  とする.
- ② 2 種類の液体 A と B を, それぞれのモル分率が  $x_A$  と  $x_B$  となるように, 等温等圧下で混合したとき, 混合エントロピー  $\Delta_{\text{mix}}S$  が最大になる  $x_A$  を, 導出過程を含めて答えよ. ただし, この液体混合物は理想溶液とし, かつ A と B の総モル数を  $n$ , 気体定数を  $R$  とする.
- ③ 300 Kにおいて, ある物質の水溶液の蒸気圧を  $p_1$ , 純水の蒸気圧を  $p_0$  とする. この水溶液の純水に対する浸透圧  $\Pi$  は, 以下の式 (ii) で表すことができる. 式 (ii) 中のキとクにあてはまる適切な数字と式を答えよ. ただし, 溶質のモル分率  $x$  とモル濃度  $c$  の関係は,  $x = 18c$  であり, 気体定数は  $R$ , 水溶液は理想溶液とする. なお, 蒸気圧と浸透圧, 気体定数, モル濃度の単位は, それぞれ Pa,  $\text{Pa m}^3 \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{mol cm}^{-3}$  である.

$$\frac{\Pi}{R} = \frac{\boxed{\text{キ}}}{3} (1 - \boxed{\text{ク}}) \times 10^6 \quad (\text{ii})$$

## I-4

以下の設問(1)～(3)に答えよ。

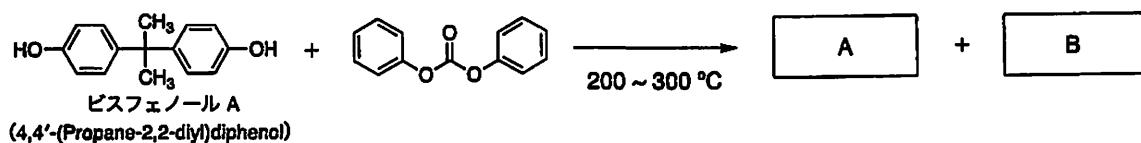
- (1) 以下のスチレンのアニオン重合による線状ポリマーの合成に関して、生成するポリマーA、BおよびCの構造式を末端構造も含めて記せ。ただし、反応率は100%とする。



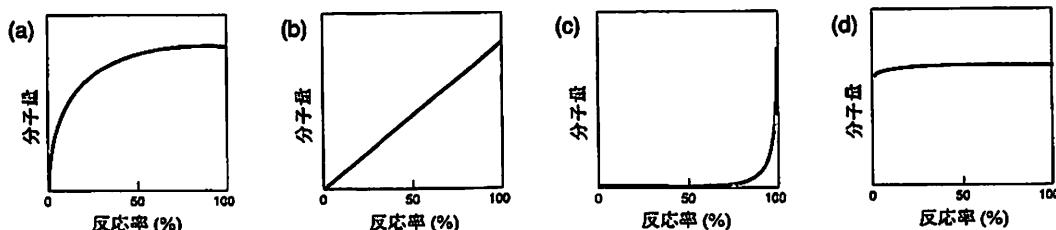
- (2) 次の文章を読み、以下の問①～③に答えよ。

ビスフェノールAポリカーボネートの多くは、ビスフェノールAのナトリウム塩とホスゲンの界面重総合で製造されている。ビスフェノールAポリカーボネートは、(i) ビスフェノールAとジフェニルカーボネートの溶融重総合によるエステル交換反応でも合成できるが、到達分子量に限界があるなどの課題があった。現在は、プロセスの工夫により溶融重総合による製造も行われている。

- ① 以下は下線部(i)の溶融重総合の反応式である。ポリマーAおよび分子Bの構造式を示せ。



- ② 重総合の反応率と生成ポリマーの分子量との関係を表すと、次の(a)～(d)のどの図に最も近いかを選び、記号で答えよ。



- ③ 等モル量のビスフェノールAとジフェニルカーボネートの溶融重総合において、できるだけ高い分子量のポリマーを得るために必要な実験操作を、理由を含めて3行程度で説明せよ。

(問題は次のページに続く)

(3) 次の文章を読み、以下の問①～④に答えよ。

線状高分子一つに含まれる繰り返し単位の個数を **ア** という。合成高分子は **ア** が異なる分子の混合物であり、その分子量は様々な平均分子量で示される。よく使われる平均分子量に、成分分子の分子量をモル分率で平均して得られる **イ** 平均分子量( $\bar{M}_1$ )と、成分分子の分子量を重量分率で平均して得られる **ウ** 平均分子量( $\bar{M}_2$ )がある。これら 2 種類の平均分子量の比( $\bar{M}_2/\bar{M}_1$ )は、高分子の **エ** を表す指標として用いられる。

① 文中の空欄ア～エにあてはまる語句を以下の語群より選択して答えよ。

【語群】

数、慣性半径、質量、重合度、重量、絶対分子量、相対分子量、体積、粘度、反応数、反応度、反応率、比容、分子量分布、末端間距離、密度、モル

- ②  $\bar{M}_1$  と  $\bar{M}_2$  が等しいポリスチレンを考える。 $\bar{M}_1$  が 10,000 のポリスチレン A と、 $\bar{M}_1$  が 100,000 のポリスチレン B を、A の重量分率が 95%となるように B と混合した。この混合試料について、2 種類の平均分子量  $\bar{M}_1$ 、 $\bar{M}_2$  をそれぞれ有効数字 2 桁で求めよ。計算過程も示すこと。
- ③  $\bar{M}_1$  と  $\bar{M}_2$  が等しい線状ポリスチレンを考える。 $\bar{M}_1$  が 1,000, 3,000, 9,000 のポリスチレン C, D, E を混合した試料を、濃度検出器を備えたサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) で測定した。その SEC クロマトグラムには、溶出時間 10 分、20 分、30 分にピークが現れた。これら 3 つのピークの面積の比は 9.0 : 6.0 : 5.0 であった。この混合試料の  $\bar{M}_1$  を有効数字 2 桁で求めよ。計算過程も示すこと。
- ④ 線状高分子の分子量決定法に、高分子溶液の  $^1\text{H}$  核磁気共鳴 ( $^1\text{H}$  NMR) スペクトルを用いる方法がある。この方法について、以下の問(a)および(b)に答えよ。
- (a) この方法で決定できる平均分子量の名称を答えよ。
- (b) この方法の概要を 3 行程度で説明せよ。ただし、下記の 4 つの語句をすべて用いること。

繰り返し単位、ピーク面積、水素原子、分子量

# I- 5

以下の設問(1)および(2)に答えよ.

- (1) 図1に示すような連続槽型反応器(CSTR)を用いて、等温・等圧条件下で気相反応を定常かつ完全混合状態で実施する。原料Rと生成物 $P_i$ ( $i = A, B$ )はすべて気体である。反応器入口の流体は原料Rのみであり、その他の成分は含まないとする。次の文章を読み、Rについての1次反応(i)を行う場合と1次反応(ii)を行う場合に関する問①～⑥に答えよ。

● 1次反応(i)「 $R \rightarrow PA$ 」を行う場合

原料Rの濃度についての1次反応の速度 $(-r_R) [\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}]$ の式が、反応速度定数 $k_1 [\text{s}^{-1}]$ 、反応器入口のRの濃度 $C_{R,0} [\text{mol m}^{-3}]$ とRの転化率 $X_R [-]$ を用いて

$$-r_R = \boxed{\alpha} \quad (1-1)$$

と表せる。反応に伴う気体の体積流量 $v_0 [\text{m}^3 \text{s}^{-1}]$ が不变であるため、空間時間 $\tau [\text{s}]$ と反応器出口のRの転化率 $X_{R,f}$ を用いて、関係式(1-2)が導かれる。

$$k_1 \tau = \boxed{\gamma} \quad (1-2)$$

● 1次反応(ii)「 $R \rightarrow 2PB$ 」を行う場合

反応(ii)の場合、反応器の前後では、総モル流量が $F_0 [\text{mol s}^{-1}]$ から $F_f$ へ変化する。反応に伴う体積流量の変化率 $\varepsilon [-]$ を、 $X_R = 0.0$ のときの気体の体積流量 $v_0$ と、 $X_R = 1.0$ のときの気体の体積流量 $v_f$ を用いて、 $\varepsilon = (v_f - v_0) / v_0$ と表すと、反応器出口のRの転化率が $X_{R,f}$ のときの体積流量 $v_f$ は $v_f = v_0 (1 + \varepsilon X_{R,f})$ と表せる。つまり、反応器出口のRの濃度 $C_{R,f}$ は、入口濃度 $C_{R,0}$ を用いて

$$C_{R,f} = C_{R,0} \times \boxed{\omega} \quad (1-3)$$

と表せる。反応(ii)の場合、 $\varepsilon [-]$ の値が $\boxed{\eta}$ であるので、反応速度定数 $k_2 [\text{s}^{-1}]$ 、空間時間 $\tau$ と反応器出口のRの転化率 $X_{R,f}$ を用いて、関係式(1-4)が導かれる。

$$k_2 \tau = \boxed{\delta} \quad (1-4)$$

空間時間が0.50 sの場合、反応器出口のRの転化率は0.10であった。したがって、反応速度定数 $k_2 [\text{s}^{-1}]$ は $\boxed{\epsilon}$ と求められる。

- ① 空欄アにあてはまる適切な式を、 $X_R$ ,  $k_1$  と  $C_{R,0}$  を用いて答えよ。
- ② 空欄イにあてはまる適切な式を、 $X_{R,f}$  を用いて答えよ。
- ③ 空欄ウにあてはまる適切な式を、以下の(a)～(e)から一つ選んで答えよ。
  - (a)  $\frac{1 + \varepsilon X_{R,f}}{1 - X_{R,f}}$
  - (b)  $\frac{1 - X_{R,f}}{1 + \varepsilon X_{R,f}}$
  - (c)  $\frac{X_{R,f}(1 + \varepsilon X_{R,f})}{1 - X_{R,f}}$
  - (d)  $\frac{X_{R,f}(1 - X_{R,f})}{1 + \varepsilon X_{R,f}}$
  - (e)  $\frac{1 + \varepsilon X_{R,f}}{X_{R,f}(1 - X_{R,f})}$
- ④ 空欄エにあてはまる適切な値を答えよ。
- ⑤  $X_{R,f}$  のみを用いて、空欄オにあてはまる式を、導出過程とあわせて答えよ。
- ⑥ 空欄カにあてはまる適切な値を、導出過程とあわせて答えよ。有効数字は2桁とする。

(問題は次のページに続く)

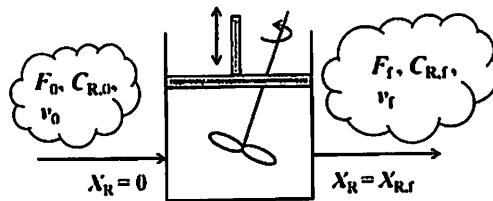
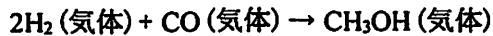


図1 容積可変の連続槽型反応器(CSTR)

- (2) 以下の問①～③に答えよ。ただし、モル流量 [ $\text{kmol h}^{-1}$ ] を答える場合には、小数点第 1 位までとする。図 2 は、一酸化炭素(CO)と水素(H<sub>2</sub>)を供給原料とするメタノール(CH<sub>3</sub>OH)製造プロセスのブロックフロー図であり、◇中の数字は流体番号を表している。供給原料(流体 1)は、水素 600.0  $\text{kmol h}^{-1}$ 、一酸化炭素 200.0  $\text{kmol h}^{-1}$  から成り、反応器では次の反応が起こる。



反応器出口流体(流体 3)は冷却されメタノールのみが凝縮し、簡単のため、分離器ですべてのメタノールが凝縮分離され、流体 5 によって系外へ送液されると仮定する。非凝縮ガス(流体 4)の一部は、流体 7 によって系外にページされ、残り(流体 6)はリサイクルされる。ページ比率(流体 7 のモル流量／流体 4 のモル流量)は 0.08 とする。

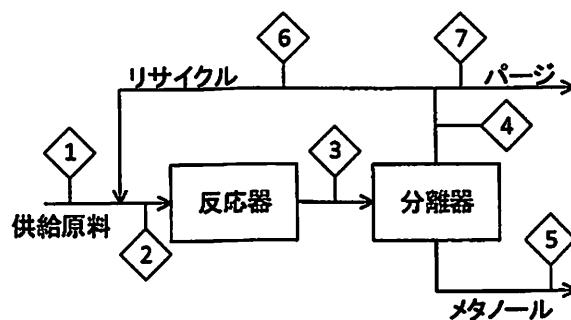


図 2 メタノール製造プロセス

- ① 反応器における一酸化炭素の一回通過当たりの転化率を 0.8 として、次の問 (a)～(d) に答えよ。
- リサイクル(流体 6)中の一酸化炭素モル流量 [ $\text{kmol h}^{-1}$ ] を変数  $f$  として、流体の流れ方向の順に流体中の一酸化炭素流量を算出することとする。反応器出口(流体 3)の一酸化炭素モル流量 [ $\text{kmol h}^{-1}$ ] を、変数  $f$  を用いて表せ。
  - (a)と同様に、リサイクル(流体 6)中の一酸化炭素モル流量 [ $\text{kmol h}^{-1}$ ] を変数  $f$  として、一酸化炭素の成分収支をとり、 $f [\text{kmol h}^{-1}]$  の値を算出過程とあわせて答えよ。
  - 反応器で消失する一酸化炭素のモル流量 [ $\text{kmol h}^{-1}$ ] を算出過程とあわせて答えよ。
  - リサイクル(流体 6)中の水素モル流量 [ $\text{kmol h}^{-1}$ ] を変数  $g$  として、水素の成分収支をとり、 $g [\text{kmol h}^{-1}]$  の値とページ(流体 7)中の水素モル流量 [ $\text{kmol h}^{-1}$ ] を算出過程とあわせて答えよ。
- ② 反応器における一酸化炭素の一回通過当たりの転化率を 1.0 として、図 2 に示すメタノール製造プロセス全体の収支をとり、ページ(流体 7)に含まれる各成分の流量 [ $\text{kmol h}^{-1}$ ] を算出過程とあわせて答えよ。
- ③ 不活性成分が含まれていない本メタノール製造プロセスにおいて、ページが必要となる理由を 2 行程度で答えよ。

第 II 限

時間 14 時 55 分～16 時 05 分(70 分)

「解答始め」の合図があるまで、この問題冊子を開いてはいけません。

---

注意事項

1. 5題の選択科目の中から2題を選んで解答せよ。3題以上の問題を解答してはならない。
2. 解答は1題ごとに別々の答案用紙に記入せよ。答案用紙の裏面にも解答する場合には、その旨表面側に明記せよ。
3. 答案用紙には、1枚ごとに「受験番号」欄に受験番号、「試験科目名」欄には解答した問題番号(II-1～II-5)を記入せよ。
4. 答案用紙に氏名を記入してはならない。
5. 空欄を埋める形式の問題を解答する場合には、空欄の記号または番号とそれに対応する解答をともに答案用紙に記入せよ。
6. 選択科目の問題番号、出題分野、およびそれらが記載されているページは以下の通りである。

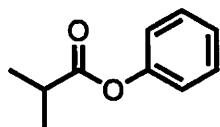
問題番号	出題分野	ページ番号
II-1	有機化学	2, 3
II-2	無機化学	4, 5
II-3	物理化学	6, 7
II-4	高分子科学	8, 9
II-5	化学工学	10～12

## II-1

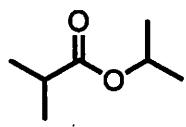
以下の設問(1)～(3)に答えよ。

(1) 以下の問①～③に答えよ。

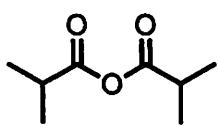
- ① カルボン酸誘導体 A～D の求核アシル置換反応に対する反応性の順番を記せ。ただし、解答は、左から反応性の高い順に、化合物の記号と不等号 (>) を用いて記すこと。



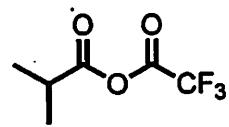
A



B

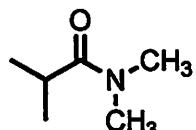


C

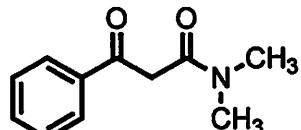


D

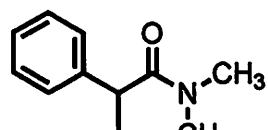
- ② カルボニル化合物 E～H の酸性度の順番を記せ。ただし、解答は、左から酸性度の高い順に、化合物の記号と不等号 (>) を用いて記すこと。



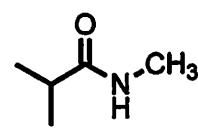
E



F



G

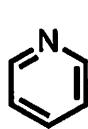


H

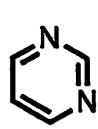
- ③ 化合物 I～L の塩基性の順番を記せ。ただし、解答は、左から塩基性の強い順に、化合物の記号と不等号 (>) を用いて記すこと。



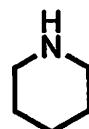
I



J



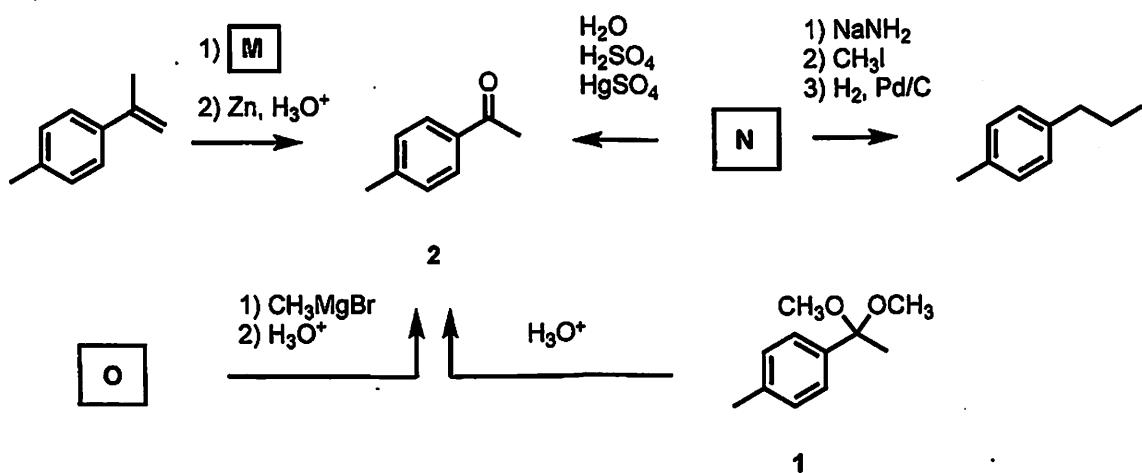
K



L

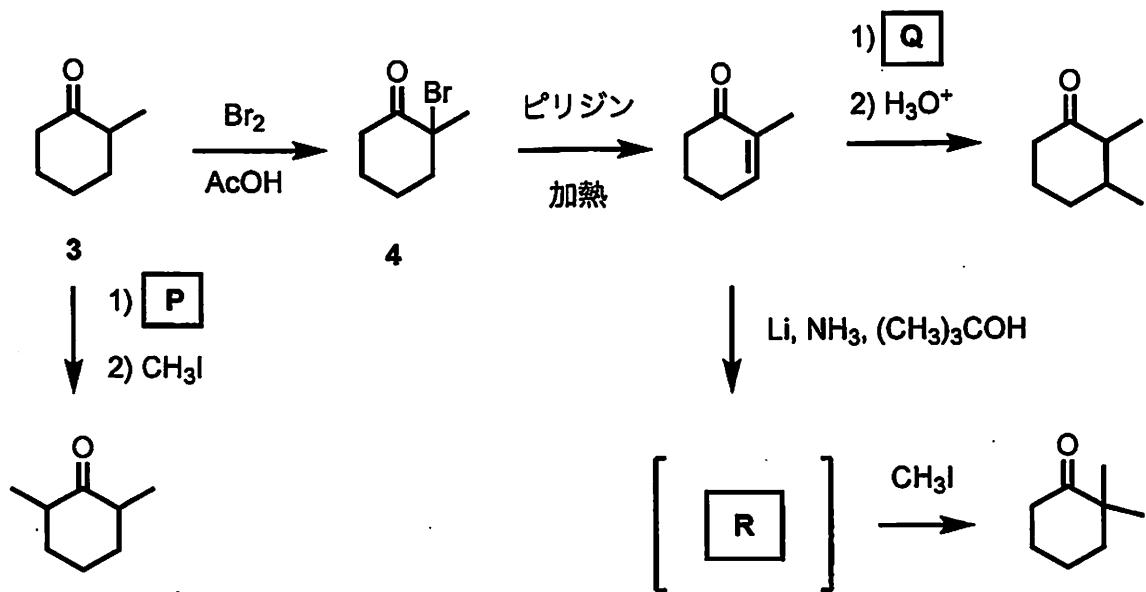
(問題は次のページに続く)

(2) 次のスキームに関する以下の問①～③に答えよ。



- ① 反応剤 **M** を記せ。
- ② 化合物 **N** および **O** に適切な化合物の構造式を記せ。
- ③ 化合物 **1** から化合物 **2** が生成する反応の機構を、電子の流れを表す曲がった矢印を用いて記せ。

(3) 次のスキームに関する以下の問①～③に答えよ。



- ① 反応剤 **P** および **Q** の構造式を記せ。
- ② 中間体 **R** の構造式を記せ。
- ③ 化合物 **3** から化合物 **4** が生成する反応の機構を、電子の流れを表す曲がった矢印を用いて記せ。

## II-2

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) 結晶構造に関する次の文章を読み、以下の問①～③に答えよ。

多くの単体金属において原子は空間中で密に詰まりやすく、最密充填構造をとることが知られている。金属の各原子を剛体球（球）として考えると、最密充填構造では、各球は **ア** 個の球と接している。このような最密充填構造には二種類の間隙が存在し、 $N$  個の球からなる構造中には **イ** 個の八面体間隙と **ウ** 個の四面体間隙が存在する。  
最密充填と間隙の概念は、イオン結晶の構造を考えるときにも役立つ。立方最密充填構造をとる陰イオン副格子に対して、岩塩型構造では全ての八面体間隙を陽イオンが占有し、逆萤石型構造では全ての四面体間隙を陽イオンが占有し、 **エ** 構造では四面体間隙の半分を陽イオンが占有する。一般に、イオンの半径比（=陽イオン半径／陰イオン半径）が大きい場合に、陽イオンの配位数は **オ** なる傾向がある。また、陰イオンに対する陽イオンの配位数は、岩塩型構造で **カ**、逆萤石型構造で **キ**、**エ** 構造で **ク** となっている。

- ① 文章中のア～クにあてはまる適切な数字または語句を、以下の語群の中から選んで記せ。ただし、同じ数字や語句を複数回用いてよい。また、 $N$  は十分に大きな正の値とする。

【語群】

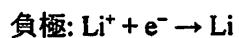
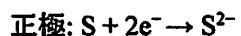
1, 2, 3, 4, 6, 8, 12, 16,  $N$ ,  $2N$ ,  $3N$ ,  $4N$ ,  $6N$ , ルチル型, 閃亜鉛鉱型, ヒ化ニッケル型, ウルツ鉱型, スピネル型, 大きく, 小さく

- ② 下線部ヶは完全結晶について述べているが、純粹なイオン結晶中には室温付近において、固有欠陥が存在する。熱力学第三法則より、0 K 付近まで冷却するとこの欠陥は消失することが予想されるが、実際には完全に消失することはない。その理由を、速度論にもとづいて3行程度で記せ。
- ③ イオン結晶における代表的な固有欠陥は、同数の陰イオン空孔と陽イオン空孔からなる。陰イオン空孔と陽イオン空孔は会合して空孔対を形成するが、その理由を各空孔点における形式電荷を考慮して、2行程度で記せ。

(問題は次のページに続く)

(2) 正極と負極の半反応式が以下で表されるリチウム硫黄電池に関して、以下の問①～③に答えよ。

フアラデー定数  $F$  は  $9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$  とする。



- ① リチウム硫黄電池の放電生成物は硫化リチウムである。この事実にもとづき、放電時における全反応式を記せ。
- ② 電池における起電力は正極と負極の電極電位差として記述される。リチウム硫黄電池の 298 K における起電力[V]を有効数字 3 術で答えよ。導出過程も記すこと。ただし、298 K における硫化リチウムの標準生成ギブズエネルギーは  $-433 \text{ kJ mol}^{-1}$  とする。
- ③ リチウム硫黄電池の放電反応において、硫黄 1.00 g が消費される際の放電容量 [ $\text{C g}^{-1}$ ]を有効数字 3 術で答えよ。導出過程も記すこと。ただし、硫黄のモル質量は  $32.1 \text{ g mol}^{-1}$  とする。

## II-3

以下の設問(1)および(2)に答えよ.

- (1) 元素 A および X からなる化合物 AX がある. X には 2 種類の安定同位体があり, X および X\*と表すことにする. AX と X\*との間の同位体交換反応は, 式(i)で表される.



ここで, この反応の平衡定数  $K = 1$  とする. 式(ii)～(iv)で示される  $c_A$ ,  $c_X$ ,  $c^*$  は, 反応中に一定であることを用いて, 問①～③に答えよ. なお, [ ] は濃度を表す.

$$c_A = [AX] + [AX^*] \quad (ii)$$

$$c_X = [X] + [X^*] \quad (iii)$$

$$c^* = [AX^*] + [X^*] \quad (iv)$$

- ① 式(i)の反応が以下の 2 体反応機構により進むとき, AX\*の生成速度を, [X\*]のみを変数とする関数として記せ. ただし, 式(v)の正反応速度定数を  $k_1$ , 逆反応速度定数を  $k_{-1}$  とする.



- ② 式(i)の反応が以下の解離機構により進むとき, [A]が定常状態にあるとみなし, AX\*の生成速度を [X\*]のみを変数とする関数として記せ. ただし, 式(vi)および式(vii)の正反応速度定数はともに  $k_2$ , 逆反応速度定数はともに  $k_{-2}$  とする.



- ③ AX\*の生成速度が測定可能であるとき, 式(i)の反応が ①の 2 体反応機構と ②の解離機構のどちらで進むかを調べるための実験的方法および判別方法について, 4 行程度で記せ.

(問題は次のページに続く)

(2) 気圧 1 bar のもとで、温度  $T$ において 1 mol の過冷却状態にある水が氷になる状態変化について、問①～③に答えよ。なお、温度  $T_0$ における氷の標準融解エンタルピーを  $\Delta_{\text{fus}}H$ 、水と氷の定圧熱容量をそれぞれ  $C_{\text{pw}}$ ,  $C_{\text{pi}}$  とし、定圧熱容量の温度依存性は無視できるものとする。また、①および②では導出過程も記すこと。

① 図 1 を参考にして、この状態変化にともなうエンタルピー変化を表す式を、 $T$ ,  $T_0$ ,  $\Delta_{\text{fus}}H$ ,  $C_{\text{pw}}$ ,  $C_{\text{pi}}$  を用いて記せ。

② 同様に、この状態変化にともなうエントロピー変化を表す式を、 $T$ ,  $T_0$ ,  $\Delta_{\text{fus}}H$ ,  $C_{\text{pw}}$ ,  $C_{\text{pi}}$  を用いて記せ。

③ この状態変化において、 $T = 252 \text{ K}$ ,  $T_0 = 273 \text{ K}$ ,  $\Delta_{\text{fus}}H = 6.01 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $C_{\text{pw}} = 75.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $C_{\text{pi}} = 36.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ としたとき、これが可逆変化、不可逆変化のいずれであるかを答えよ。さらにその理由を、①および②で導出した式にもとづく計算結果を用いて 5 行程度で記せ。ただし、必要があれば、以下の値を用いてよい。

$$\ln 2 = 0.693, \ln 3 = 1.10, \ln 5 = 1.61, \ln 7 = 1.95, \ln 11 = 2.40, \ln 13 = 2.57$$

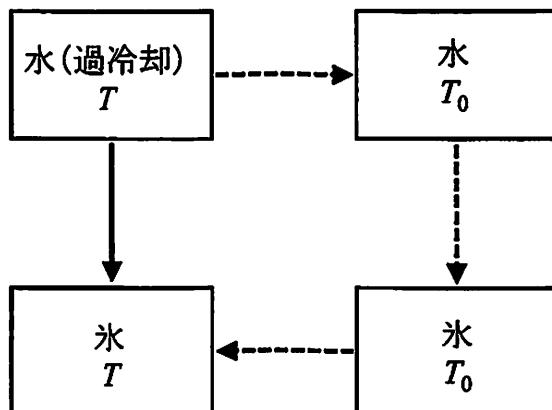


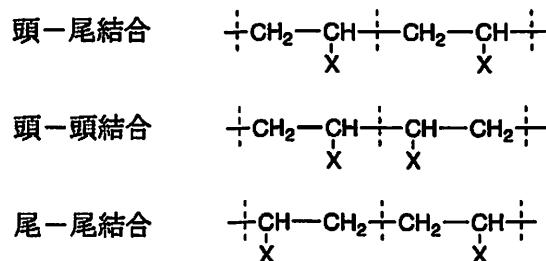
図 1

## II-4

以下の設問(1)～(3)に答えよ。

(1) ラジカル重合に関する以下の問①および②に答えよ。

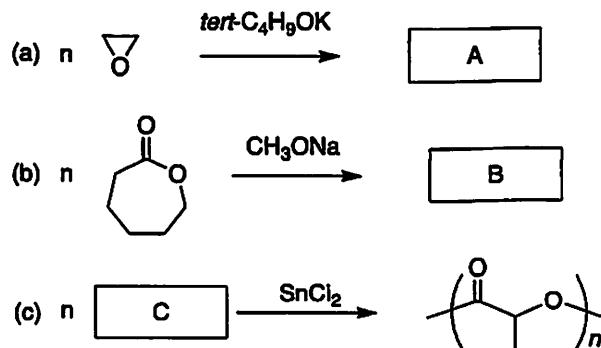
- ① モノマー  $\text{CH}_2=\text{CHX}$  ( $X$  は置換基) のラジカル重合により、生成するビニルポリマーにおける主鎖中の結合様式には、頭一尾結合、頭一頭結合、尾一尾結合の 3 つがある(下図)。ポリスチレンの結合様式は、ほぼ 100% が頭一尾結合である。一方、ポリ酢酸ビニルには頭一尾結合のほかに、頭一頭結合と尾一尾結合が 1～2% 含まれる。このような違いが生じる理由を、モノマー  $\text{CH}_2=\text{CHX}$  の置換基  $X$  の効果に着目して 3 行程度で説明せよ。



- ② ラジカル重合の停止反応速度定数  $k_t$  は、成長反応速度定数  $k_p$  の 1,000～100,000 倍である。それにもかかわらず、ラジカル重合で高分子量のポリマーが生成する理由を 3 行程度で説明せよ。ただし、開始剤濃度はモノマー濃度よりも十分に低く、連鎖移動反応は考慮しなくてよい。

(2) 開環重合に関する以下の問①および②に答えよ。

- ① 次の開環重合反応(a)～(c)について、生成ポリマー A、B および環状モノマー C の構造式を示せ。ただし、ポリマーの構造は繰り返し単位のみを示し、末端は無視してよい。



- ② ①(a)の反応で *tert*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$  のかわりに、ブレンステッド酸  $\text{HX}$  を反応させても開環重合が進行する。 $\text{HX}$  により得られるポリマーは、①(a)で得られるものよりも分子量が低く、分子量分布が広い。この理由を 3 行程度で説明せよ。

(問題は次のページに続く)

(3) 次の文章を読み、以下の問①～③に答えよ。

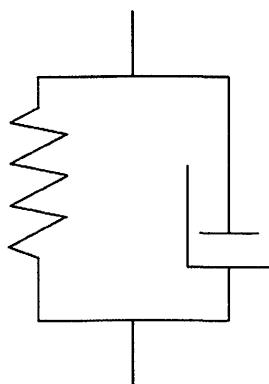
弾性と粘性の両方が合わさった力学的性質である **ア** は高分子物質に顕著に現れる。完全弾性体の試料にひずみを与えると、応力は、弾性率を係数として、ひずみに **イ** する。一方、完全粘性体の試料にひずみを与えると、応力は、粘性率を係数として、ひずみの **ウ** に **エ** する。**ア** 体の応力とひずみの関係は、完全弾性体を表すバネと、完全粘性体を表すダッシュポットを組み合わせたモデルを用いて考えることができる。

- ① 文中の空欄ア～エにあてはまる語句を以下の語群から選択して答えよ。同じ語句を複数回選択してもよい。

【語群】

応力緩和、加速度、逆数、クリープ、ゴム弾性、3乗、損失正接、漸近、速度、損失弾性、2乗、粘弹性、反比例、比例、レブテーション

- ② 高分子物質 A の力学的性質は、弾性率  $E = 1.0 \times 10^6 \text{ Pa}$  の完全弾性体を表すバネ 1 個と、粘性率  $\eta = 1.0 \times 10^7 \text{ Pa s}$  の完全粘性体を表すダッシュポット 1 個が並列につながれたモデル（下図）で表すことができる。高分子物質 A の試料に、伸長ひずみ  $\varepsilon$  を与えて応力  $\sigma$  を計測した。時刻  $t = 0$  で  $\varepsilon = 0$  の  $\varepsilon$  を、 $t = 100 \text{ s}$  まで毎秒 0.0010 の割合で増加させ、その後、 $t = 1000 \text{ s}$  まで、 $\varepsilon$  を一定に保持した。以下の問(a)～(c)に答えよ。式や計算過程も示すこと。



- (a)  $t = 0$  における  $\sigma$  の値を求めよ。
- (b)  $t = 100 \text{ s}$  および  $t = 1000 \text{ s}$  における  $\sigma$  の値を求めよ。
- (c)  $0 \leq t \leq 1000 \text{ s}$  における  $\sigma$  の時間変化を図示し、図中に(a)および(b)で求めた値を明記せよ。

## II-5

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

- (1) 2成分溶液の単蒸留を考える。時刻  $t=0$  (図 1a)において、蒸留器内には液量  $F_0$  [mol]、低沸点成分のモル分率  $x_0$  の2成分溶液がある。また、時刻  $t=t$  (図 1b)においては液量  $F$  [mol]、液相中の低沸点成分のモル分率  $x$  の液体が存在し、その時の蒸気中の低沸点成分のモル分率を  $y$  とする。この単蒸留では、蒸留器内に存在する液体と平衡状態にある組成の気体が留出するものとする。以下の問①～③に答えよ。なお、溶液は理想溶液とし、相対揮発度は組成に対して一定とする。

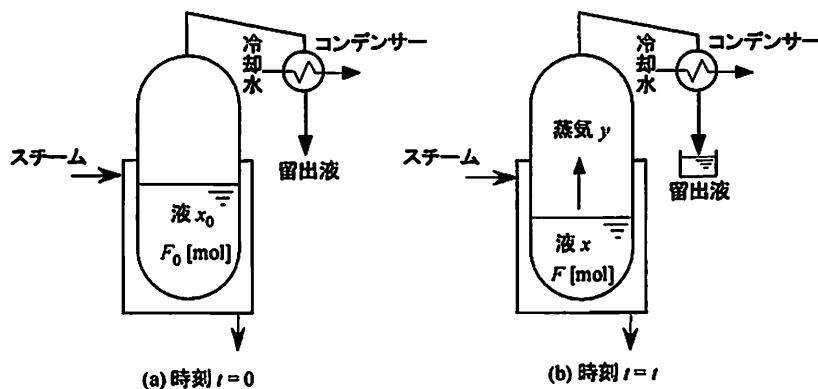


図 1 単蒸留装置

- ① 時刻  $t=t_1$  での蒸留器内の液量を  $F_1$  [mol]、液相の低沸点成分のモル分率を  $x_1$  とする。時刻  $t=0$  から  $t=t_1$  の間に留出した液の低沸点成分の平均モル分率  $\bar{x}_d$  を  $x_0$ ,  $x_1$ ,  $F_0$ ,  $F_1$  を用いて表せ。

- ② 以下の文章は、単蒸留におけるレイリーの式の導出を説明している。空欄のアからエにあてはまる式を答えよ。解答には問題文で与えられている記号のみを使用すること。

ある時刻  $t=t$  から微小時間経過し、微小液量  $dF$  [mol]だけ蒸気が蒸留器より発生したとする。これにより、液相の低沸点成分のモル分率が  $dx$  だけ変化したとする。このとき、蒸留器内の液量は ア、低沸点成分のモル分率は イ、発生した蒸気中の低沸点成分のモル量は ウ となる。時刻  $t=t$  とそれから微小時間経過した状態との間の低沸点成分の物質収支より、以下の式が成り立つ。

$$F_x = (\boxed{\text{ア}}) \times (\boxed{\text{イ}}) + \boxed{\text{ウ}}$$

この式を展開して、2次の微小項を無視して整理すると以下の式が得られる。

$$\frac{dF}{F} = \boxed{\text{エ}}$$

この式を  $F = F_0$  から  $F_1$ ,  $x = x_0$  から  $x_1$  まで積分することによりレイリーの式が導出される。

(問題は次のページに続く)

- ③ 図 2 に相対揮発度が異なる原料溶液を  $x_0$  から  $x_1$  ( $x_0 > x_1$ ) になるまで単蒸留したときの留出率( $1 - F_1/F_0$ )と相対揮発度の関係を示している。相対揮発度が大きくなると留出率が減少する理由を 2 行程度で答えよ。

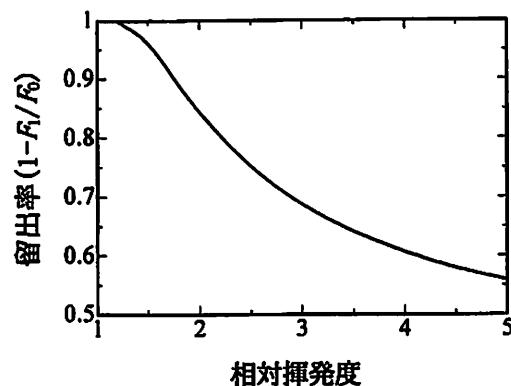


図 2 留出率と相対揮発度の関係

(問題は次のページに続く)

- (2) 図3のような内径 $2R$ の円管の内部を、流体が十分に発達した層流状態で流れていって、流体の管軸方向速度 $u$ は、最大流速 $u_0$ を用いて次式で表されるものとする。

$$u = u_0 \left\{ 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right\} \quad (i)$$

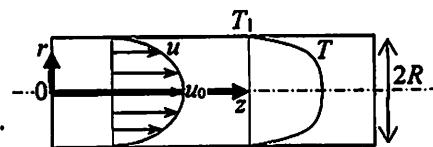


図3 円管内流れの速度分布と温度分布

管軸方向のある位置 $z$ における、管壁温度を $T_1$  ( $r=R$ )、流体の温度を $T(r$ は任意の位置)、流体の混合平均温度を $T_b$  ( $= \int_0^R uT 2\pi r dr / \int_0^R u 2\pi r dr$ ) とする。放射の影響は無視できるものとし、流体の物性値は、温度によらず一定であると仮定する。以下の設問①～⑤に答えよ。

- ① 管壁表面でのせん断応力 $\tau_1$ は、流体の粘性係数 $\mu$ を用いて $\tau_1 = -\mu du/dr|_{r=R} = \boxed{\text{オ}}$ と表される。オに入る式として適切な答えを、以下の候補群Aから選べ。また、その導出過程を記せ。
- ②  $\tau_1$ は、流体の密度 $\rho$ 、管摩擦係数 $f$ 、管断面平均流速 $\bar{u}$ を用いれば $\tau_1 = f \times (\rho \bar{u}^2 / 2)$ と表される。層流では $2\bar{u} = u_0$ であり、①の結果も用いれば、 $f$ をレイノルズ数 $Re$ の関数として導出できる。 $f$ を表す式として適切な答えを、以下の候補群Bから選べ。また、その導出過程を記せ。
- ③ 流体から管壁表面に移動する熱流束 $q_1$ は、境膜伝熱係数(熱伝達係数) $h$ を用いて $q_1 = h \boxed{\text{カ}}$ と表される。カに入る式として適切な答えを、以下の候補群Cから選べ。
- ④ 管壁表面では流速がゼロであり、流体内を熱伝導のみで熱が移動していると考えることができる。ので、 $q_1$ は流体の熱伝導率 $k$ を用いて $q_1 = -k \boxed{\text{キ}}$ と表すこともできる。キに入る式として適切な答えを、以下の候補群Cから選べ。
- ⑤ 以下の(ii)式は、規格化した流速 $u^*$  ( $= u / u_0$ )および温度 $T^*$  ( $= T / (T_b - T_1)$ )の管壁表面での勾配の比を表している。キに入る式を、 $h$ ,  $k$ ,  $R$ を用いて、導出過程とともに答えよ。また、キはある無次元数を表している。その無次元数の名前を答えよ。

$$\frac{\frac{dT^*}{dr}|_{r=R}}{\frac{du^*}{dr}|_{r=R}} = \boxed{\text{ク}} / 4 \quad (ii)$$

【候補群A】

- (a)  $\frac{4\mu u_0}{R}$  (b)  $\frac{2\mu u_0}{R}$  (c)  $\frac{\mu u_0}{R}$  (d)  $\frac{\mu u_0}{2R}$  (e)  $\frac{\mu u_0}{4R}$

【候補群B】

- (f)  $f = \frac{8}{Re}$  (g)  $f = \frac{16}{Re}$  (h)  $f = \frac{32}{Re}$  (i)  $f = \frac{Re}{8}$  (j)  $f = \frac{Re}{16}$  (k)  $f = \frac{Re}{32}$

【候補群C】

- (l)  $(T_b - T_1)$  (m)  $\frac{(T_b - T_1)}{R}$  (n)  $\frac{(T_b - T_1)}{R^2}$  (o)  $\frac{dT}{dr}|_{r=R}$  (p)  $\frac{d^2T}{dr^2}|_{r=R}$