

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ぞれ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
I-1	有機化学	2, 3
I-2	無機化学	4, 5
I-3	物理化学	6, 7
I-4	高分子科学	8, 9
I-5	化学工学	10, 11

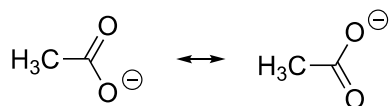
I-1

以下の設問(1)～(3)に答えよ.

(1) 以下の問①～⑤に答えよ.

① 次の化合物 **A**～**C** のとりうる共鳴構造式を, 例にならってそれぞれ記せ. ただし, 各原子はオクテット則をみたし, 形式電荷がある場合はそれを明示すること.

例)

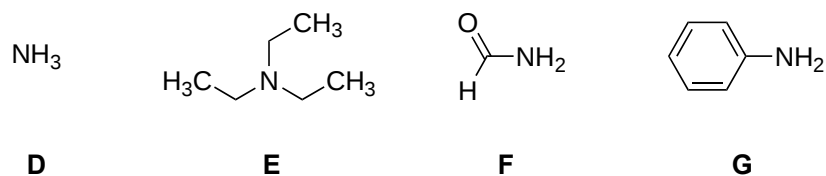


A ニトロメタン (CH_3NO_2)

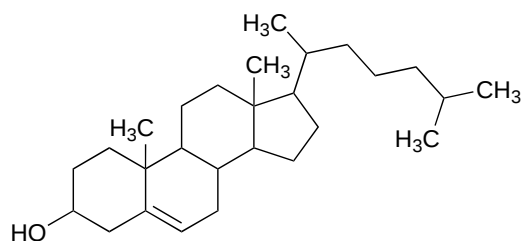
B ジアゾメタン (CH_2N_2)

C シクロペンタジエニルアニオン (C_5H_5^-)

② 次の化合物 **D**～**G** を, 塩基性が強い順に不等号を用いて並べよ.

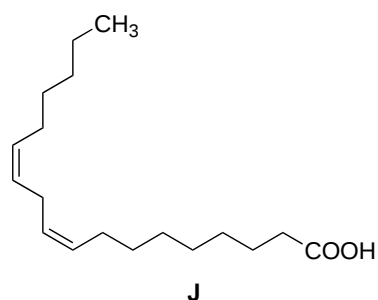
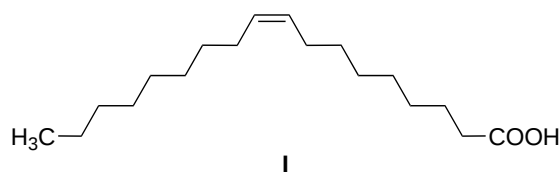
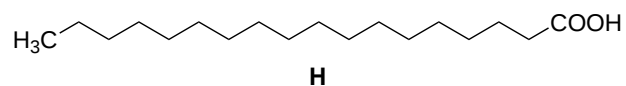


③ 次の化合物に含まれる不斉炭素原子の数を答えよ.



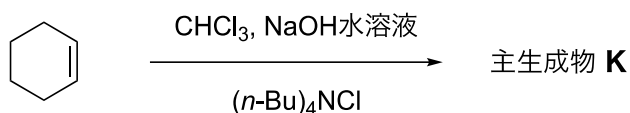
④ 1,2-ジメチルシクロブタンの立体異性体のうち, キラルな化合物の構造式をすべて記せ.

⑤ 炭素数が 18 である次の脂肪酸 **H**～**J** の中から, 融点が最も高いものを選び記号で答えよ. また, その理由を簡潔に説明せよ.



(問題は次のページに続く)

(2) 次の反応に関する以下の問①～③に答えよ.

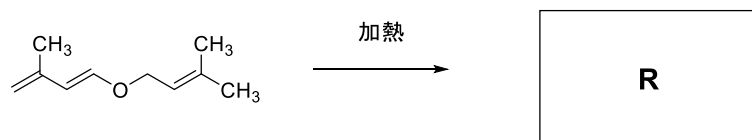
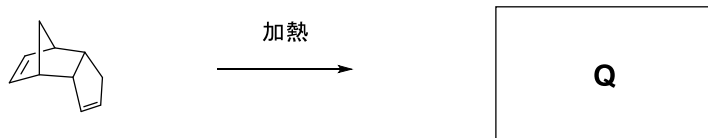
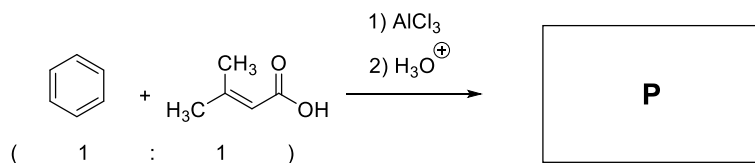
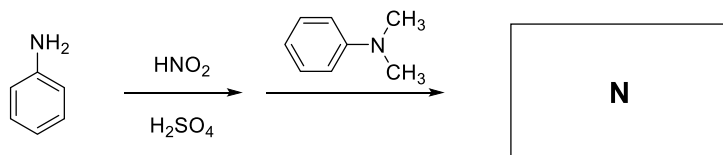
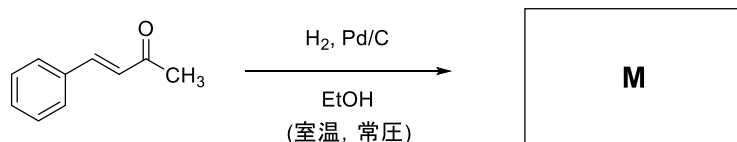


① フラスコ内にシクロヘキセン, クロロホルム, 水酸化ナトリウム水溶液を入れて攪拌したが, 反応はほとんど進行しなかった. そこで, 上記の式のように塩化テトラ *n*-ブチルアンモニウムを少量加えると, 反応がすみやかに進行し, 主生成物 **K** が得られた. この反応における塩化テトラ *n*-ブチルアンモニウムの役割を, 2～3 行で説明せよ.

② 主生成物 **K** の構造式を立体配置がわかるように記せ.

③ 上記の反応式において, シクロヘキセンの代わりに *cis*-2-ペンテンまたは *trans*-2-ペンテンを用いると, それぞれ単一のジアステレオマーのみが生成した. このように, 出発物の立体化学によって生成物の立体化学が一義的に決まる反応を **L** 的反応という. **L** に当てはまる語句を答えよ.

(3) 次に示した反応における主生成物 **M**～**R** の構造式を記せ. ただし, 鏡像異性体は考慮しなくてよい.



I-2

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

- (1) 八面体形錯体に関する以下の文章を読み、問①～⑥に答えよ。なお、対称適合線形結合 (SALC) とは、分子の対称性に一致する配位子の軌道の組み合わせであり、八面体形の SALC は図 1 に示す A_{1g} , T_{1u} , E_g の 3 種類である。

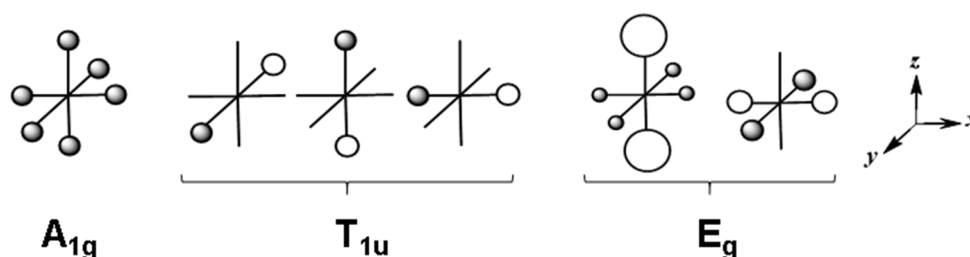


図1 八面体形に配置された配位子の対称適合線形結合と座標軸

3d 金属 M とドナー性配位子 L から構成される八面体形錯体 $[ML_6]^{n+}$ の分子軌道は、金属の原子軌道と配位子から形成される SALC から組み立てられる。図 2 には錯体の構造と座標軸のとり方を示した。 A_{1g} の SALC ともっとも強く相互作用する 3d 金属の原子軌道は **ア** 軌道、 T_{1u} の SALC ともっとも強く相互作用する 3d 金属の原子軌道は **イ** 軌道である。また、3d 軌道のうち **ウ** 軌道の対称性が E_g の SALC と

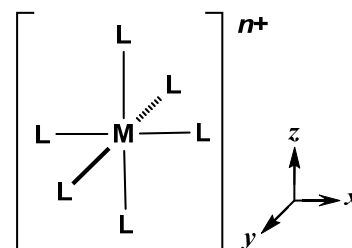


図2 八面体形錯体の構造と座標軸

一致する。錯体 $[ML_6]^{n+}$ の中心金属まわりの価電子の総和が 18 電子の場合には **エ** 性の t_{2g} 軌道に電子が収容され、この場合には t_{2g} 軌道が最高被占軌道 (HOMO) となる。d 軌道と σ ドナー性配位子が強く相互作用する場合には、 e_g^* 軌道のエネルギーが **イ** なり、その結果、HOMO-LUMO ギャップは **ii** なる。カルボニル配位子をもつ錯体 $[M(CO)_6]^{n+}$ の場合には、CO の π^* 軌道も d 軌道と相互作用する。CO の π^* 軌道と相互作用する 3d 金属の原子軌道は **オ** 軌道であり、配位子の軌道との相互作用によっても錯体の HOMO-LUMO ギャップは変化する。

- ① 文章中の空欄**ア**～**オ**にあてはまる最も適切な語句を答えよ。なお、語句は以下の語群の中から選び、空欄に複数の語句が入る場合にはすべてを答えること。

【語群】

$3s, 4s, 5s, 3p, 4p, 5p, 3d, 4d, 5d, d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$, 結合, 反結合, 非結合

(問題は次のページに続く)

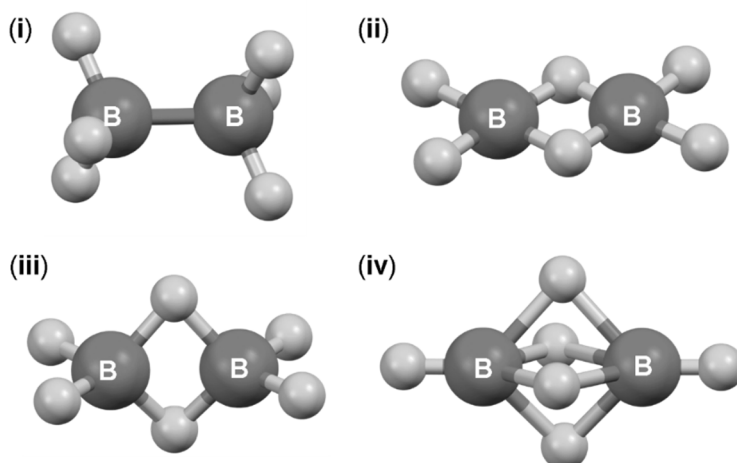
- ② 文章中の空欄 **i** および **ii** にあてはまる語句の組み合わせとして正しいものを **A～D** の中から選べ。

A	i: 高く	ii: 大きく
B	i: 高く	ii: 小さく
C	i: 低く	ii: 大きく
D	i: 低く	ii: 小さく

- ③ 八面体形のカルボニル錯体 $[\text{M}(\text{CO})_6]^{n+}$ が中性の場合 ($n = 0$ の場合), 中心金属まわりの価電子の総和が 18 電子となる 3d 金属を答えよ。
- ④ 下線部に関して, CO の π^* 軌道との相互作用が オ 軌道のエネルギー準位に及ぼす影響について, 2 行程度で簡潔に説明せよ。
- ⑤ ドナー性配位子 L' の存在下で $[\text{M}(\text{CO})_6]^{n+}$ に紫外光を照射することで, 1 つのカルボニル配位子が L' に置換された $[\text{M}(\text{CO})_5\text{L}']^{n+}$ が得られた。八面体形錯体の分子軌道を考慮し, 紫外光の照射によって CO 配位子の脱離が促進される理由を 3 行程度で答えよ。
- ⑥ ある中性のカルボニル錯体 $[\text{M}(\text{CO})_6]$ をアセトニトリル中で加熱したところ, 3 つのカルボニル配位子が置換された $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ が得られた。この錯体には複数の幾何異性体が考えられるが, 1 種類の異性体のみが選択的に得られた。生成した錯体の構造を, 金属まわりの立体構造がわかるように図示せよ。

- (2) ホウ素化合物 BX_3 に関する以下の文章を読み, 問①～③に答えよ。

- ① X が水素の場合には二量体であるジボランを形成する。以下に示す (i)～(iv) の中から, ジボランの構造として正しいものを選べ。



- ② 三フッ化ホウ素はジボランとは異なり単量体となる。原子価結合理論での BF_3 中のホウ素原子における軌道の混成様式を答えよ。
- ③ 三フッ化ホウ素よりも三臭化ホウ素の方が強いルイス酸である。その理由を 3 行程度で答えよ。

I-3

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) 気体に関する以下の問①および②に答えよ。

- ① 式(i)に示すファンデルワールス方程式は、圧力 p をモル数 n 、気体定数 R 、絶対温度 T 、体積 V 、パラメーター a 、 b を用いて表したものである。次の文章中の空欄 **ア** ～ **エ** にあてはまる適切な語句を、以下の語群の中から選び、それぞれ答えよ。同じ語句を2回以上使っても構わない。

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \quad (\text{i})$$

ファンデルワールス方程式は、気体分子が有限な体積を有し、また気体分子が壁に衝突する頻度および衝突が壁に及ぼす力の両方が、気体分子間の相互作用によって弱められることに基づいて、実在気体の状態を近似的に表している。ここで、 a は気体分子間の **ア** 相互作用の強さを示すパラメーター、 b は気体分子間の **イ** 相互作用の強さを示すパラメーターとみなすことができる。 b の値を He と Ar で比較すると、He の方が **ウ**。ファンデルワールス方程式は、モル体積の大きな気体ほど、また温度が **エ** ほど、完全気体(理想気体)の状態方程式に近づく。

【語群】 引力、反発力、重力、クーロン力、大きい、小さい、高い、低い

- ② ある完全気体のモル定圧熱容量 $C_{p,m}$ が式(ii)で表されるとき、問(a)および問(b)に答えよ。

$$C_{p,m} = \alpha + \beta T \quad (\text{ii})$$

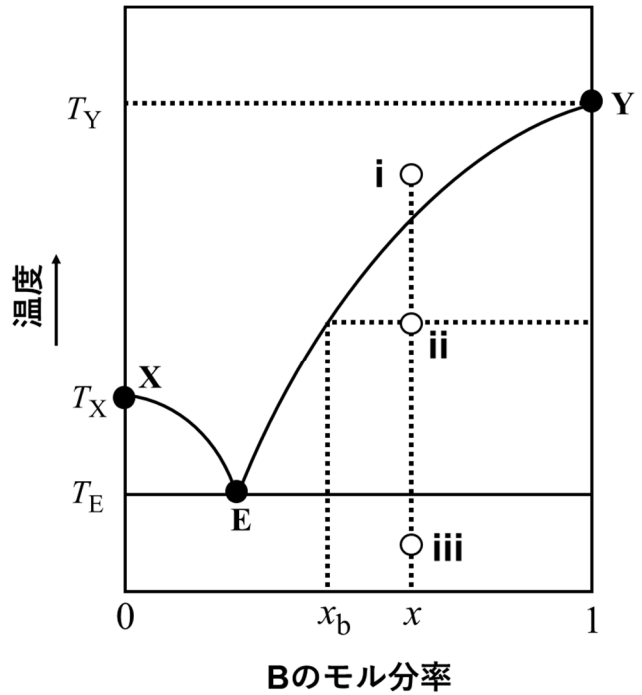
- (a) 温度 T_1 における標準モルエントロピーが S_1 であるとき、 $T_1 < T_2$ の関係にある温度 T_2 における標準モルエントロピー S_2 を S_1 、 T_1 、 T_2 、 α 、 β を用いて表せ。
- (b) α が $20 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 β が $0.40 \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ である 1.0 mol の気体の温度を、定圧で 27°C から 127°C に上昇させるとき、系に供給される熱量を q 、系のエンタルピー変化を ΔH 、系がなす仕事を w 、系の内部エネルギー変化を ΔU とする。 q 、 ΔH 、 w 、 ΔU の値をそれぞれ有効数字2桁で求めよ。導出過程もあわせて答えよ。ただし、気体定数は $R = 8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とし、符号の向きは、系が外界から仕事を得る場合に $w > 0$ 、系が外界から熱量を得る場合に $q > 0$ する。

(問題は次のページに続く)

(2) 二成分(A, B)系の相平衡に関する以下の問①～⑤に答えよ.

ある一定圧力の下にある二成分系で, 一つまたはそれ以上の固相の生成を含むような温度範囲において, 液体が完全に相互に溶け合い, 生ずる固相は二つの成分の純結晶である, 固-液系について考える.

右図に示す相図において, 横軸は B のモル分率, 曲線 XE と YE は, ある組成の液体が純固体 A および純固体 B とそれぞれ平衡にある温度を示している. 温度 T_X , 温度 T_Y はそれぞれ A, B の融点である.

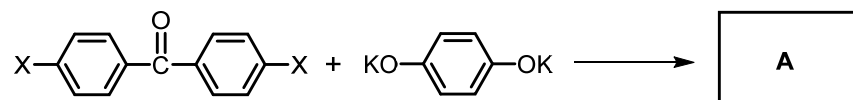


- ① 点 i は成分 A と成分 B の液体が混合した溶液状態である. 点 ii, 点 iii での状態をそれぞれ 1 行程度で説明せよ.
- ② 全モル数を n , B のモル分率を x とする. B のモル数を n , x を用いて表せ.
- ③ 点 ii での溶液中の B のモル分率を x_b , 溶液と固体のモル数をそれぞれ $n(L)$, $n(S)$ とする. このときの B のモル数を $n(L)$, $n(S)$, x_b を用いて表せ.
- ④ 点 ii での溶液と固体のモル比 $n(L) / n(S)$ を x , x_b を用いて表せ. 導出過程もあわせて答えよ.
- ⑤ この系は圧力が一定であるので, 自由度を F , 成分の数を C , 相の数を P とすると, ギブスの相律 $F = C - P + 1$ の関係式が成立する. 点 E での自由度 F は 0 になる. その理由を 2 行程度で説明せよ.

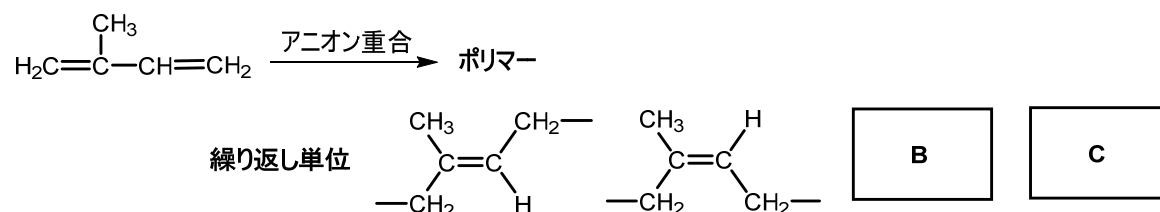
I-4

以下の設問(1)～(7)に答えよ。ただし、設問(1)および(3)でポリマーの構造式を答える際には、末端構造は示さなくてよい。

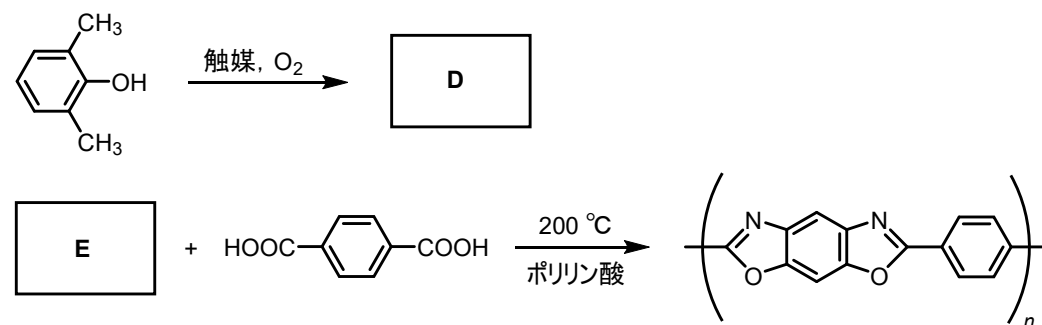
(1) 次のスキームに関する以下の問①および②に答えよ。X はハロゲンである。



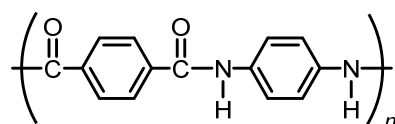
- ① ポリマーA の構造式を示せ。
- ② 高分子量のポリマーA を得るために最も適切なハロゲン X をフッ素、塩素、臭素の中から選び答えよ。また、選んだ理由を重合機構の観点から 2 行程度で説明せよ。
- (2) 次に示す重合反応で生成するポリマーの 4 つの繰り返し単位のうち、残り 2 つの B と C の構造式を示せ。なお、B と C の順序は問わない。



(3) 次に示す重合反応に関して、D には生成するポリマーの構造式を、E にはモノマーの構造式をそれぞれ示せ。



(4) 次に示すポリアミドを用いて高強度繊維を作製する方法を 2 行程度で説明せよ。



(5) あるモノマーの重合熱が $-61.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、重合前後のエントロピー変化が $-101 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であるとき、そのモノマーの天井温度 $[\text{ }^\circ\text{C}]$ を導出の過程とともに有効数字 3 桁で求めよ。

(問題は次のページに続く)

(6) 次の文章を読み、以下の問①～③に答えよ。

高分子間の相互作用が無視できるような十分に希薄な溶液中では、多くの合成高分子はランダムコイル状態と呼ばれる不規則な構造をとる。高分子鎖の広がりを表す平均二乗両端間距離は、高分子の両端を結ぶベクトル $\mathbf{R}$ の二乗平均 $\langle R^2 \rangle$ で記述される。ここでは、長さ l の結合を n 個つないだ理想鎖のモデルを考える。 $i-1$ 番目の原子と i 番目の原子をつなぐ結合ベクトルを $\mathbf{l}_i$ とすると

$$\mathbf{R} = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2 + \cdots + \mathbf{l}_n = \sum_{i=1}^n \mathbf{l}_i$$

であり、その平均二乗両端間距離は

$$\langle R^2 \rangle = \langle \mathbf{R} \cdot \mathbf{R} \rangle = \sum_{i=1}^n \mathbf{l}_i^2 + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \langle \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \rangle$$

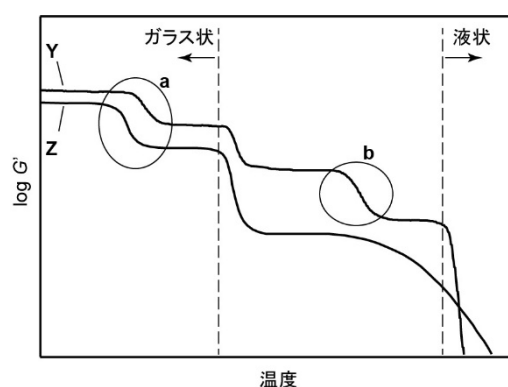
で表される。

- ① 自由連結鎖における $\langle R^2 \rangle$ を、 l と n を用いた数式で記せ。導出の過程も示すこと。
- ② 自由回転鎖における $\langle R^2 \rangle$ は、結合数 n が十分に大きいときに、自由連結鎖の場合の $(1 + \cos \theta)/(1 - \cos \theta)$ 倍になる。ここで θ は結合角の補角である。結合角が sp^3 混成軌道に対応する正四面体の中心角のとき、 $(1 + \cos \theta)/(1 - \cos \theta)$ の値を求めよ。導出の過程も示すこと。
- ③ 束縛回転鎖(独立回転鎖)について、下記の 4 つの語句を全て用いて、3 行程度で説明せよ。同じ語句を複数回用いてよい。必要に応じて図を用いてもよい。

結合角 内部回転角 トランス ゴーシユ

(7) 次の文章を読み、以下の問①および②に答えよ。

右図に、非晶性もしくは結晶性の高分子 $\mathbf{Y}$ と $\mathbf{Z}$ の、せん断貯蔵弾性率 (G') の温度依存性の模式図を示す。ガラス状態から温度が上昇すると、主鎖の ア ブラウン運動が始まり、弾性率が大きく低下する。この変化は イ 転移と呼ばれ、これが起こる温度を イ 転移点とよぶ。 イ 転移点以下の温度では ア ブラウン運動は凍結されるが、**a** のように弾性率の変化が観察される。 イ 転移点より昇温すると、高分子 $\mathbf{Y}$ は **b** に示す弾性率の低下を経て、また高分子 $\mathbf{Z}$ は ウ 状態平坦領域を経て、 エ ブラウン運動が起こる液状となる。



- ① 文章中の **ア**～**エ** にあてはまる適切な語句を答えよ。
- ② **a** および **b** の弾性率変化がどのような運動の緩和によるものか、それぞれ 1 行程度で答えよ。

I-5

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) 次の文章を読み、問①～⑤に答えよ。

右の図 1 はアンモニア(NH_3)合成プロセスの一部を示したものである。原料ガス(図 1: [1]) 101 kmol h^{-1} には窒素(N_2) 25.0 kmol h^{-1} 、水素(H_2) 75.0 kmol h^{-1} と、 NH_3 生成に関与しないガス(Inert) 1.00 kmol h^{-1} が含まれる。反応器内で「 $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$ 」のみが行われ、分離器では NH_3 のみが完全に分離・回収されるもの([3])とする。

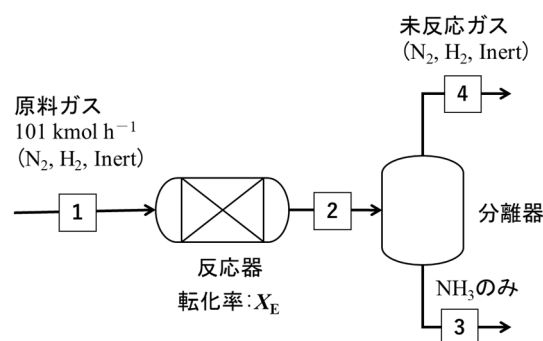


図 1 NH_3 合成プロセス

① 図 1 中の反応器における N_2 の転化率を X_E [-] とすると、反応器出口のガス([2])中の N_2 のモル分率を表す式を以下の候補群から一つ選び、答えよ。

(a) $\frac{1-X_E}{4-2X_E}$ (b) $\frac{1-X_E}{4-X_E}$ (c) $\frac{75(1-X_E)}{101-50X_E}$ (d) $\frac{25(1-X_E)}{101-50X_E}$ (e) $\frac{25(1-X_E)}{101-25X_E}$

② 転化率 X_E を 0.350 とした場合、図 1 中 [4] の未反応ガスのモル流量 [kmol h^{-1}] を導出過程とあわせて答えよ。

次に図 2 に示すように、分離器から流出する未反応ガス([7])の一部をリサイクルして([9])、原料ガス([1])と混合して反応器へ供給([5])する場合、ア NH_3 生成に関与しないガスが反応器内に蓄積しないように、未反応ガス([7])の一部を系外([8])に放出させる。

いま、原料ガス 101 kmol h^{-1} に N_2 : 25.0 kmol h^{-1} 、 H_2 : 75.0 kmol h^{-1} と Inert: 1.00 kmol h^{-1} が含まれるとして、系外に放出されるガス([8])('パージガス'という)の組成が、 $\text{N}_2 : \text{H}_2 : \text{Inert} = 20.0\% : 60.0\% : 20.0\%$ であるとする。

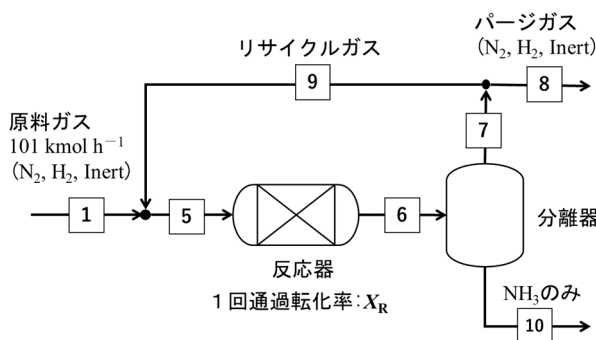


図 2 リサイクル・パージ操作を伴うプロセス

③ パージガス([8])のモル流量 [kmol h^{-1}] を答えよ。

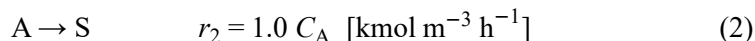
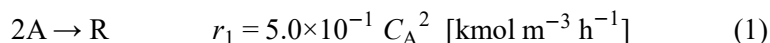
④ リサイクルガス([9])のモル流量が 355 kmol h^{-1} の場合、図 2 中の反応器における N_2 の 1 回通過転化率 X_R [-] を導出過程とあわせて答えよ。

⑤ 問題文中の下線部 ア に示す「 NH_3 生成に関与しないガス」の成分は、 N_2 と H_2 を製造して、 NH_3 合成プロセスに供給する際に含まれる微量の物質である。 N_2 または H_2 の工業的製造プロセスを考えて、原料ガスに含まれる可能性がある、 NH_3 生成に関与しない成分を一つ、理由とともに 1～2 行程度で答えよ。

(問題は次のページに続く)

(2) 次の文章を読み、問①～⑤に答えよ。

等温・等圧の条件下で、次式で表される液相系の複合反応を管型反応器 (PFR) を用いて行う。



ただし、A を反応物、R と S をそれぞれ希望生成物と副生成物とし、反応器中の各成分の濃度を C_A, C_R, C_S [kmol m⁻³] とする。ここで、各量論式に対する反応速度を r_1, r_2 、空間時間を τ 、A の反応率を x_A 、原料中の A の濃度を C_{A0} とし、原料中に R, S は含まれないとする。また反応にともなう体積、密度の変化はなく、定容系とみなせるとする。必要であれば次の値を用いよ。
 $\ln(2)=0.693, \ln(3)=1.099, \ln(5)=1.609, \ln(7)=1.946, \ln(11)=2.398$ 。

① 希望生成物 R の収率 Y_R 、選択率 S_R を、それぞれ反応器中の A, R の濃度 C_A, C_R 、および原料中の A の濃度 C_{A0} のうち必要なものを用いて示せ。

② A, R についての設計方程式(物質収支式)は下記のように書ける。空欄 **ア**、**イ** にあてはまる適切な式を C_A を用いて答えよ。

$$\frac{dC_A}{d\tau} = \boxed{\text{ア}}, \quad \frac{dC_R}{d\tau} = \boxed{\text{イ}}$$

③ $C_{A0}=1.0 \times 10^{-3}$ kmol m⁻³ のとき、空間時間 τ は、

$$d\tau = \left(\boxed{\text{ウ}} - \frac{1}{C_A} \right) \cdot dC_A \text{ を積分し、 } \tau = \boxed{\text{エ}} \text{ と表される。}$$

空欄 **ウ**、**エ** にあてはまる適切な式を C_A を用いて答えよ。

④ 反応器中の A の濃度 C_A は、その反応率 x_A を用いて $C_A = C_{A0}(1 - x_A)$ と表される。管型反応器の断面積 a が 2.0×10^{-3} m²、反応器中を流れる流体の体積流量 v_0 が 2.0×10^{-2} m³ h⁻¹ のとき、問③の条件下で A の反応率を $x_A = 0.8$ とするのに必要な反応器の長さとして最も適当なものを次の(a)～(d)より選び、その導出過程とあわせて答えよ。

(a) 8.0×10^{-2} m, (b) 2.3×10^{-1} m, (c) 1.9 m, (d) 3.1 m

⑤ 問③の条件下における、反応率 x_A に対する R の濃度 C_R の関係を表すグラフとして最も適切なものを、その挙動に注意して図 3 中の(a)～(e)の中から一つ選べ。

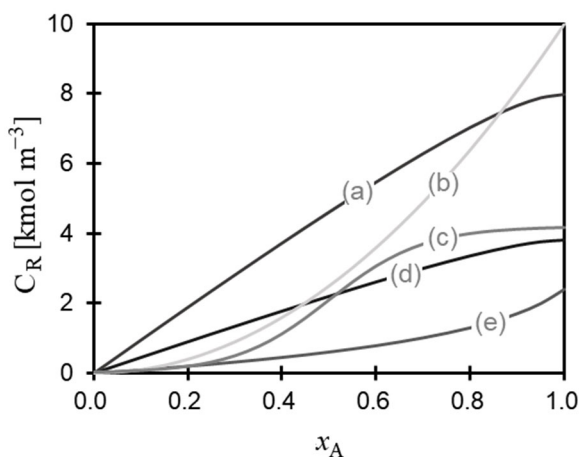


図 3 反応率 x_A に対する R の濃度 C_R の関係
 (ただし、 $C_{A0} = 1.0 \times 10^{-3}$ kmol m⁻³)

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

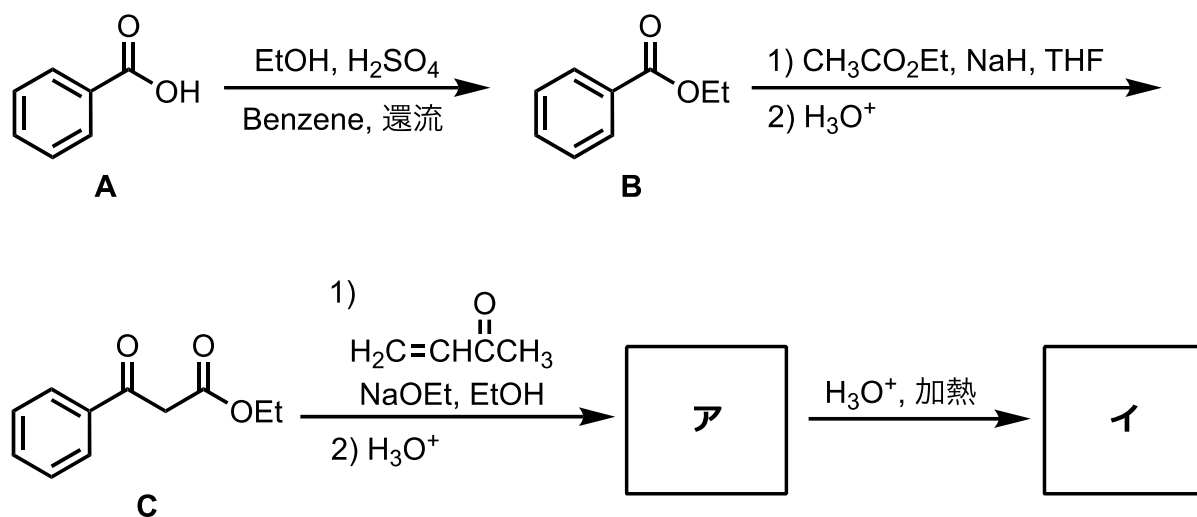
1. 5 題の選択科目の中から 2 題を選んで解答せよ。3 題以上の問題を解答してはならない。
2. 解答は 1 題ごとに別々の答案用紙に記入せよ。答案用紙の裏面にも解答する場合には、その旨表面側に明記せよ。
3. 答案用紙には、1 枚ごとに「受験番号」欄に受験番号、「試験科目名」欄には解答した問題番号(II-1～II-5)を記入せよ。
4. 答案用紙に氏名を記入してはならない。
5. 空欄を埋める形式の問題を解答する場合には、空欄の記号または番号とそれぞれ対応する解答をともに答案用紙に記入せよ。
6. 選択科目の問題番号、出題分野、およびそれらが記載されているページは以下の通りである。

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, 11

II-1

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) 次のスキームに関する以下の問①～④に答えよ。



① 化合物 **A** よりも強い酸性を示す化合物を、下記の 4 つの中からすべて選べ。

p-メキシ安息香酸, *p*-ヒドロキシ安息香酸, *p*-ニトロ安息香酸, *p*-ブロモ安息香酸

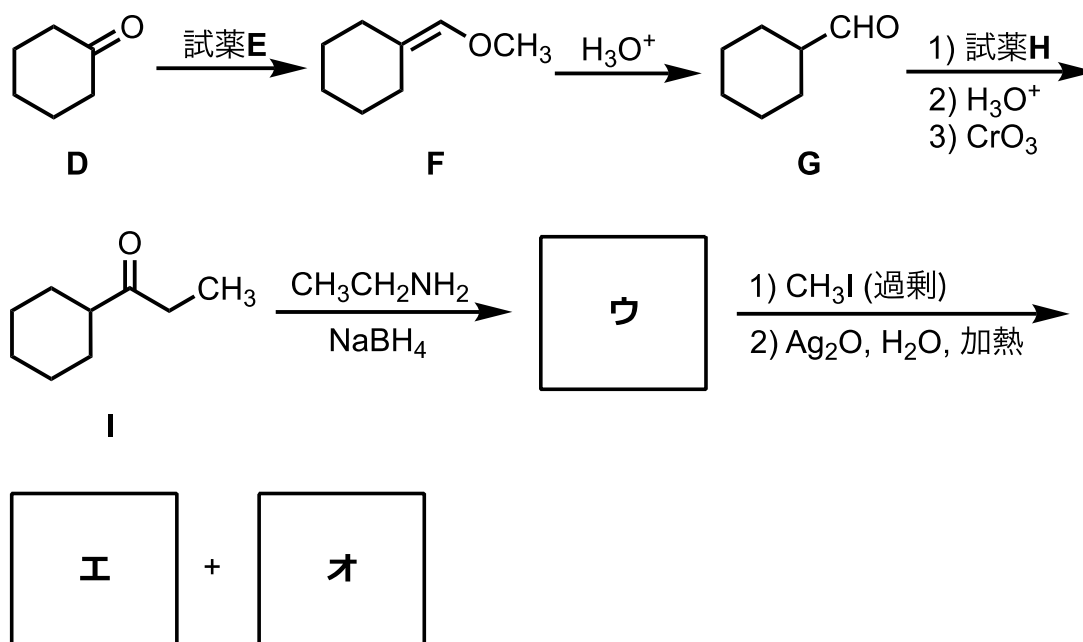
② 化合物 **A** から化合物 **B** を合成するとき、試薬の当量と濃度を変えずに化合物 **B** の収率を上げるために有効な方法を一つ挙げよ。

③ 化合物 **B** から化合物 **C** が生成する反応の機構を、電子の流れを表す矢印を用いて記せ。

④ **ア** と **イ** に当てはまる主生成物の構造式を記せ。

(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①～④に答えよ.



- ① 化合物 **D** から化合物 **F** を合成する Wittig 反応に用いる試薬 **E** を記せ.
- ② 化合物 **F** から化合物 **G** が生成する反応の機構を, 電子の流れを表す矢印を用いて記せ.
- ③ 化合物 **G** から化合物 **I** を合成するときに用いる試薬 **H** を記せ.
- ④ **ウ, エ, オ** に当てはまる主生成物の構造式を記せ.

II-2

以下の設問(1)～(3)に答えよ。

(1) イオン固体に関する以下の文章を読み、問①～④に答えよ。

結晶構造には、ア ウルツ鉱型、イ 螢石型、ウ 閃(せん)亜鉛鉱型、エ ペロブスカイト型、オ ルチル型、カ スピネル型等の様々なものがある。一般に、イオン半径は、同じ族では周期表の下に行くほど **キ** なり、配位数が増加するほど **ク** なる。また、同じ元素が異なる電荷のカチオンをつくる場合は、正電荷が増加するほどイオン半径は **ケ** なる。コ 2 種類の元素からなる二元系化合物については、イオン半径比から配位数を推定することができる。

① 文章中の空欄**キ**、**ク**、**ケ**にあてはまる最も適切な語句の組み合わせとして正しいものを、以下のA～Hの中から選べ。

- A **キ**:大きく、**ク**:大きく、**ケ**:大きく
- B **キ**:大きく、**ク**:大きく、**ケ**:小さく
- C **キ**:大きく、**ク**:小さく、**ケ**:大きく
- D **キ**:大きく、**ク**:小さく、**ケ**:小さく
- E **キ**:小さく、**ク**:大きく、**ケ**:大きく
- F **キ**:小さく、**ク**:大きく、**ケ**:小さく
- G **キ**:小さく、**ク**:小さく、**ケ**:大きく
- H **キ**:小さく、**ク**:小さく、**ケ**:小さく

② 下線部**ア**、**イ**、**ウ**の結晶構造について、カチオンの配位数をそれぞれ答えよ。

③ 下線部**ア**～**カ**の結晶構造をもつ代表的な化合物をそれぞれ1つずつ答えよ。なお、化合物については、以下の化合物群の中から選ぶこと。ただし、同じ化合物を複数回用いてよい。

【化合物群】

CaF₂, CaTiO₃, CsCl, K₂O, MgAl₂O₄, NaCl, TiO₂, ZnS

④ 下線部**コ**に関連して、イオン半径比 r_c/r_a が 0.414 より大きい場合と小さい場合で、カチオンの配位数が異なることについて考える。ここで、球形のカチオンおよびアニオンのイオン半径はそれぞれ r_c , r_a とする。最密充填(てん)であるアニオンの八面体間隙にカチオンが入るとき、イオン半径比は 0.414 より大きくなることを導出過程も含めて示せ。必要であれば次の値を用いよ。
 $\sqrt{2} = 1.414$, $\sqrt{3} = 1.732$, $\sqrt{5} = 2.236$

(問題は次のページに続く)

(2) 物質の電気伝導に関する以下の文章を読み、問①および②に答えよ。

サ 電気伝導率の温度特性は金属導体と半導体で傾向が異なり、金属導体の電気伝導率は温度が上昇すると **シ** する。ケイ素結晶に不純物としてヒ素をドーピングすると **ス** がキャリアとして生成して **セ** 型半導体になるのに対して、ガリウムをドーピングすると **ソ** がキャリアとして生成して **タ** 型半導体になる。

① 文章中の空欄シ～タにあてはまる最も適切な語句を答えよ。なお、語句については、以下の語群の中から選ぶこと。ただし、同じ語句を複数回用いてよい。

【語群】

増加, 減少, n, p, アクセプター, ドナー, バンドギャップ, イオン, 正孔, 電子

② 下線部サについて、以下の問(a)および(b)に答えよ。

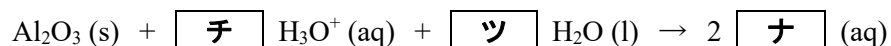
(a) 温度が上昇すると、真性半導体の電気伝導率は、増加するか、減少するか、変化しないか、いずれかを答えよ。

(b) 上記(a)の理由を、「伝導帯」および「価電子帯」の 2 つの語句を用いて、2 行程度で簡潔に説明せよ。ただし、同じ語句を複数回用いてよい。

(3) 酸と塩基に関する問①および②に答えよ。

① 0.10 mol の酢酸ナトリウムと 0.050 mol の酢酸を水に溶かして 1.0 dm³ の混合水溶液を作った場合、この水溶液の水素イオン濃度を導出過程も含めて答えよ。この際、酢酸の酸性度定数は $pK_a = 5.0$ とする。

② 酸化アルミニウムは両性酸化物である。以下の化学反応式の空欄チ, ツ, テ, トにあてはまる数字、および、空欄ナ, ニにあてはまるイオンの化学式を答えよ。

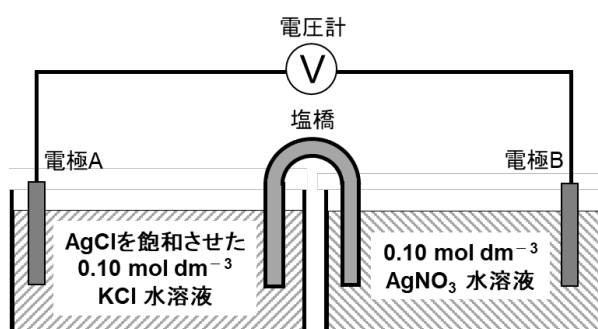


II-3

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) 化学平衡に関する以下の問①および②に答えよ。

- ① 298 K, 1 bar (1013 hPa) において $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ の平衡が成立しているとき, $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ の解離度 α は 0.20 であった. このときの平衡定数 K を, 有効数字 2 桁で求めよ. 導出過程も記せ.
- ② 銀からなる, 電極 A と電極 B を有する, 図に示す電池の 303 K における起電力は 0.42 V であった. 次の問(a)および(b)に答えよ. ただし, 電極 B 側の電解液において, AgNO_3 は完全に溶解しているものとする.



(a) この電池を説明する次の文章中の空欄 **ア** ~ **エ** にあてはまる適切な語句を, 以下の語群の中から選び, それぞれ答えよ. 同じ語句を 2 回以上使っても構わない.

水溶液中の AgCl の溶解度は AgNO_3 の溶解度に比べて低いことから, 電極 A 側の電解液における Ag^+ の活量は, 電極 B 側の電解液に比べて **ア**. したがってルシャトリエの原理により, 電極 A 側の電解液における Ag^+ の活量が **イ** 方向に反応は進む. この電池の還元反応は **ウ** で起こり, 負極は **エ** になる.

【語群】 高い, 低い, 増える, 減る, 電極 A, 電極 B, 塩橋

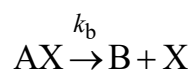
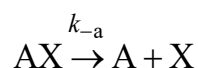
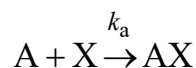
(b) 303 K における $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$ の標準電極電位を +0.80 V, $0.10 \text{ mol dm}^{-3} \text{ AgNO}_3$ 水溶液における Ag^+ の活量を 0.70, 金属銀の活量を 1 とするとき, 電極 A 側の電解液中における Ag^+ の活量をネルンストの式から導出し, $m \times 10^n$ (m, n は整数) の形式で示せ. 導出過程も記せ. ただし液間電位差はないものとし, 温度 303 K において成立する次の近似式を用いよ. R は気体定数, T は温度, F はファラデー定数である.

$$\frac{RT}{F} \ln(X) \approx 0.060 \log(X)$$

(問題は次のページに続く)

(2) 触媒反応に関する以下の問①～⑤に答えよ.

$A \rightarrow B$ なる反応が触媒 X により反応中間体 AX を経由して, 次式の素反応にしたがって進む場合を考える. 式中の k_a, k_{-a}, k_b は, それぞれの反応の速度定数である. A, X, AX, B の濃度をそれぞれ $[A], [X], [AX], [B]$ とし, X の初濃度を $[X]_0$ とする.



また, K を次のように定義する.

$$K = \frac{k_{-a} + k_b}{k_a}$$

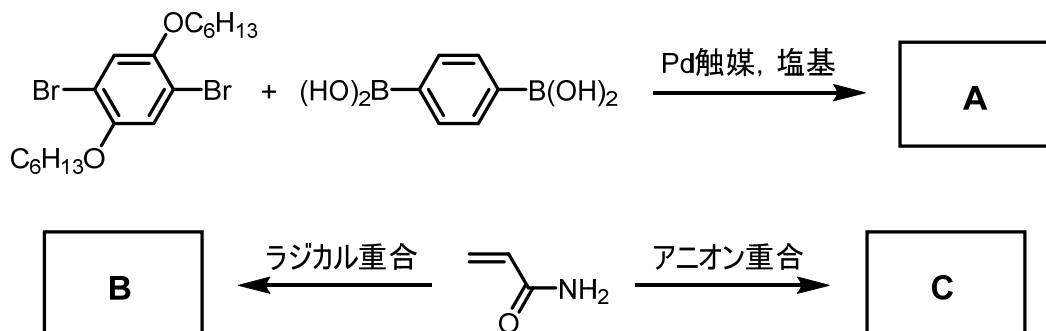
- ① B の生成速度 r を濃度 $[AX]$ と速度定数 k_b を用いて表せ.
- ② $[AX]$ の正味の生成速度 $\frac{d[AX]}{dt}$ を各成分の濃度 $[A], [X], [AX]$ と速度定数 k_a, k_{-a}, k_b を用いて表せ.
- ③ この反応が定常状態に達した際の中間体 AX の濃度 $[AX]$ を $[A], [X], K$ を用いて表せ.
- ④ この反応が定常状態に達した際の B の生成速度 r を $[A], [X]_0, k_b, K$ を用いて, 導出過程も含めて表せ.
- ⑤ この反応では A は触媒 X に対して過剰量用いられ, 定常状態時の A の濃度 $[A]$ は近似的に初濃度 $[A]_0$ に等しいとする. 以下(i), (ii)の場合において, B の生成速度 r はどのようなになるか. ④で求めた式を参考に, それぞれ 2 行程度で説明せよ.

- (i) $[A]_0$ が K よりもはるかに小さい場合
- (ii) $[A]_0$ が K よりもはるかに大きい場合

II-4

以下の設問(1)～(5)に答えよ。ただし、設問(1)でポリマーの構造式を答える際には、末端構造は示さなくてよい。

(1) 次に示す重合反応に関して、生成するポリマーA～Cの構造式を示せ。



(2) 3-メチル-1-ブテンを $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ でカチオン重合すると、二種類の繰り返し単位(XとYとする)の共重合体を得られるが、 $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$ でカチオン重合すると繰り返し単位Yの単独重合体を得られる。以下の問①および②に答えよ。

① X, Yそれぞれの構造式を示せ。

② XとYの割合に温度依存性が現れる理由を2行程度で説明せよ。

(3) エチレンのラジカル重合によって得られるポリマーには、下図のようなブチル分岐構造が含まれる。ブチル分岐生成の反応機構を化学反応式で示し、2行程度で説明せよ。



(問題は次のページに続く)

(4) 次の文章を読み、以下の問①および②に答えよ。

一般に高分子は弾性と粘性の両方の性質をもつ粘弾性体である。ある物質を変形させるために与えられたエネルギーは、弾性体の場合は損失せずに蓄えられるのに対して、粘性体の場合は全て熱として散逸する。弾性率が G である弾性体にひずみ γ を加えたとき、応力 σ とひずみ γ との関係は **ア** である。また、粘性率が η である粘性体にひずみ γ を加えたとき、 σ と γ との関係は **イ** である。

① 空欄**ア**および**イ**にあてはまる数式を記せ。必要に応じて時間を表す変数 t を用いよ。

② 粘弾性体の力学的性質を示すモデルの 1 つとして、図 1 に示すような、フック弾性を示すバネとニュートン粘性を示すダッシュポットを並列につないだ Voigt 模型がある。バネの弾性率が G 、ダッシュポットの粘性率が η である Voigt 模型に、時間 $t=0$ で応力 σ_0 を負荷して保持したときのひずみ γ を、時間 t の関数として導出の過程とともに示せ。また、その関数の概形を横軸 t 、縦軸 γ のグラフとして示せ。

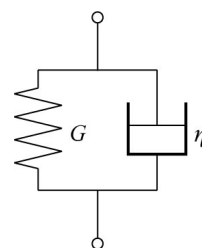


図 1. Voigt 模型

(5) ポリエチレンの球晶を偏光顕微鏡で観察すると、図 2 のような像が観察される。これについて、以下の問①～③に答えよ。必要に応じて図を描いてもよい。

① 複屈折を有する試料を直交偏光子の間に置き、波長 λ の光を入射したとき、検光子を通過する光の強度 I は次の式で表される。

$$I = A^2 \sin^2 2\theta \sin^2 \frac{\pi d(n_2 - n_1)}{\lambda}$$

ここで A は入射光の振幅、 θ は偏光子の偏光面と試料の光軸がなす角度、 d は試料の厚さ、 n_1 と n_2 は 2 つの直交平面偏光の光の進む速度が速い方位（進相軸）および遅い方位（遅相軸）に対応する屈折率である。横軸を θ 、縦軸を I としたグラフを $0 \leq \theta \leq 2\pi$ の範囲で描け。

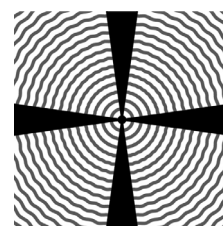


図 2. ポリエチレン球晶の偏光顕微鏡像（模式図）

② 図 2 において黒い十字状の模様が現れることについて、理由を 3 行程度で述べよ。

③ 図 2 において同心円状に暗線が等間隔で現れることについて、理由を 3 行程度で述べよ。

II-5

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

- (1) ベンゼンのモル分率 x_F のベンゼン-トルエン 2 成分混合溶液を沸点の液状態まで加熱して、流量 F [kmol h⁻¹] で図 1 に示す棚段式蒸留塔に連続供給する。この 2 成分混合溶液を還流比 R で蒸留し、塔頂および塔底からそれぞれベンゼンのモル分率 x_D と x_W の留出液と缶出液を得たい。以下の問①～④に答えよ。なお、この混合溶液は理想溶液として取り扱うことができ、相対揮発度は α で組成に関わらず一定とする。また、塔頂から数えて n 段から流下する段液のベンゼンのモル分率 x_n とこの段に流入するベンゼンの蒸気モル分率 y_{n+1} との関係を表す濃縮部操作線の式は次式となる。

$$y_{n+1} = \frac{R}{R+1} x_n + \frac{x_D}{R+1} \quad (1)$$

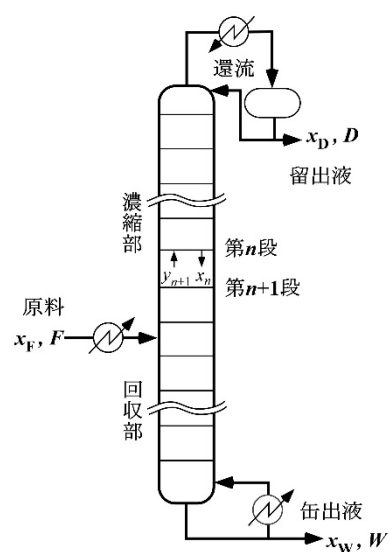


図 1 棚段式蒸留塔

- ① 蒸留塔まわりの物質収支より留出液流量 D [kmol h⁻¹] および缶出液流量 W [kmol h⁻¹] を F , x_F , x_D , x_W を用いて表せ。
- ② 還流比 R の値を小さくした場合、図 2 に描かれている濃縮部操作線は (a), (b) どちらに移動するか。理由とともに答えよ。
- ③ 分離に必要な理論段数と還流比との間の関係を説明した次の文章の **ア** から **オ** に当てはまる最も適切な語句を、以下の語群の中から選び答えよ。

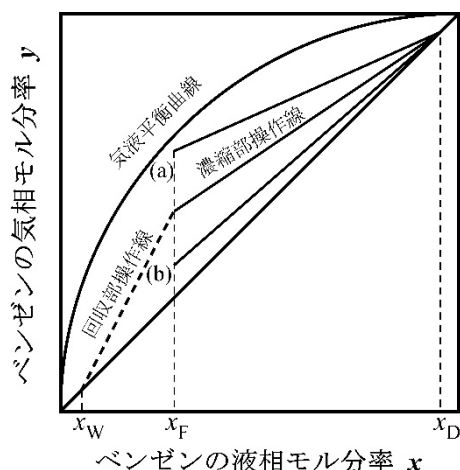


図 2 気液平衡と操作線

棚段式蒸留塔を用いて 2 成分混合溶液を分離する際に必要となる理論段数は、**ア** 法により決

定することができる。この方法により理論段数を求めると、還流比を大きくすると理論段数は **イ** し、**ウ** のときに理論段数は **エ** となる。なお、実際の装置では理論段数より大きな段数を用いる。その理由の一つは、**ア** 法が各段で **オ** を仮定している点にある。

【語群】 Henry, McCabe-Thiele, Murphree, 極大値, 極小値, 減少, 最小理論段数, 最大理論段数, 全還流, 増加, 内部還流, 物質収支, 理想段

- ④ 最小還流比 $R_{\min}$ を、 α , x_D , x_F を用いて表せ。なお、その導出過程も記述すること。

(問題は次のページに続く)

- (2) 高温流体と低温流体が壁(無限平板)で隔てられている場合の定常状態における伝熱現象について考える. 高温流体から低温流体へ向かう熱流束 q [W m^{-2}]は, 高温流体の温度 T_h [K], 低温流体の温度 T_c [K], および総括伝熱係数 U [$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$]を用いて式(2)と表すことができる.

$$q = U(T_h - T_c) \quad (2)$$

高温流体と壁 W1 の間および低温流体と壁 W2 の間では対流伝熱によって熱が移動しているものとする. 以下の問①～④に答えよ.

(記号群)

h_1 : 高温流体側の境膜伝熱係数(熱伝達率) [$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$]

h_2 : 低温流体側の境膜伝熱係数(熱伝達率) [$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$]

k_1 : W1 の熱伝導率 [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$], k_2 : W2 の熱伝導率 [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$]

k_3 : 断熱材 W3 の熱伝導率 [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$]

d_1 : W1 の厚さ[m], d_2 : W2 の厚さ[m], d_3 : W3 の厚さ[m]

σ : ステファン・ボルツマン定数 ($5.67 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{K}^{-4}$)

T_{1h} : W1 の高温側の表面温度[K]

T_{1c} : W1 の低温側の表面温度[K]

T_{2h} : W2 の高温側の表面温度[K]

T_{2c} : W2 の低温側の表面温度[K]

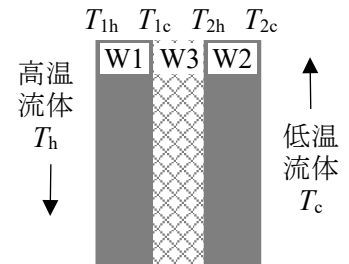


図3 断熱材 W3 の場合

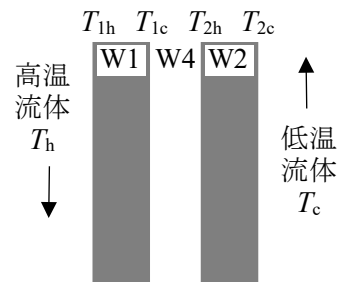


図4 真空断熱層 W4 の場合

- ① まず, 図3のように, 高温流体と低温流体が2枚の壁 W1, W2, および2枚の壁の間の断熱材 W3 によって隔てられており, 壁および断熱材内部では伝導伝熱のみによって熱が移動する場合について考える. この場合の U は式(3)と表される. 力に入る式を答えよ.

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_1} + \frac{d_1}{k_1} + \boxed{\text{力}} + \frac{d_2}{k_2} + \frac{1}{h_2} \quad (3)$$

- ② 次に, 図4のように, 高温流体と低温流体が, 2枚の壁 W1, W2, および2枚の壁の間の真空断熱層 W4 によって隔てられており, 真空断熱層内部では放射伝熱のみによって熱が移動する場合について考える. この場合の U は式(4)と表される.

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_1} + \frac{d_1}{k_1} + \frac{1}{\sigma(\boxed{\text{キ}})(T_{1c} - T_{2h})} + \frac{d_2}{k_2} + \frac{1}{h_2} \quad (4)$$

キに入る式を答えよ. ただし, W1 と W2 の表面は黒体と見なせるものとし, 温度 T の黒体面から放射される熱流束は σT^4 で表されることを用いて導出せよ.

- ③ 図3の断熱材 W3 の厚さ d_3 を調整することで②の真空断熱層 W4 と同じ断熱効果を得ることを考える. その場合の d_3 を表す式として適切な答えを, k_3 , σ , T_{1c} , T_{2h} を用いて, 導出過程とともに答えよ. また, $k_3 = 5.0 \times 10^{-2} \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$, $T_{1c} = 400 \text{ K}$, $T_{2h} = 300 \text{ K}$ である場合の d_3 の厚さを有効数字2桁で答えよ.
- ④ 図4において, 黒体とみなせる十分に薄い無限平板 W5 を W4 の中央部に設置した場合, 熱流束 q の値はどう変化するかを答えよ. ただし, W5 内の温度は厚さ方向によらず T_3 で一定であると仮定する.