

物質理工学院 応用化学系

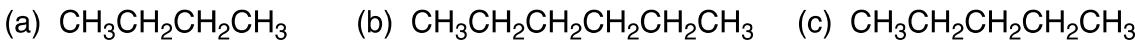
- 5つの選択科目から2科目を選択解答
- オンライン試験への変更に伴い、試験方法を募集要項の記載内容から大幅に変更して行いました。

有機化学

以下の設問(1)～(3)に答えよ.

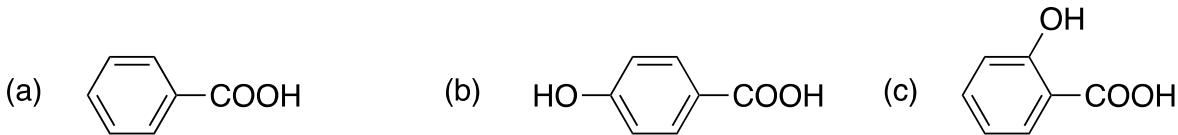
(1) 問①～④の化合物を指定の順にならべ, 解答例に従って答えよ.

例: 沸点が高い順

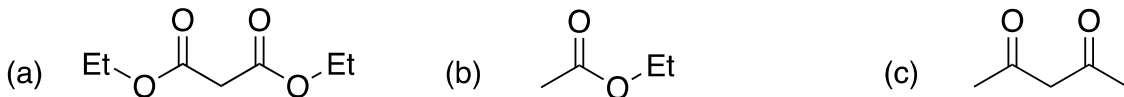


解答例: (b) > (c) > (a)

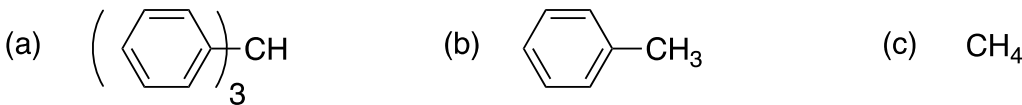
① 酸性度が高い順



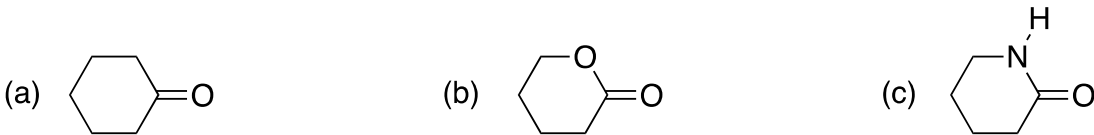
② 酸性度が高い順



③ 酸性度が高い順



④ 赤外吸収スペクトルにおけるカルボニル基の伸縮振動の波数が大きい順



(2) C_5H_8 の分子式をもつ化合物について, 問①～④に答えよ.

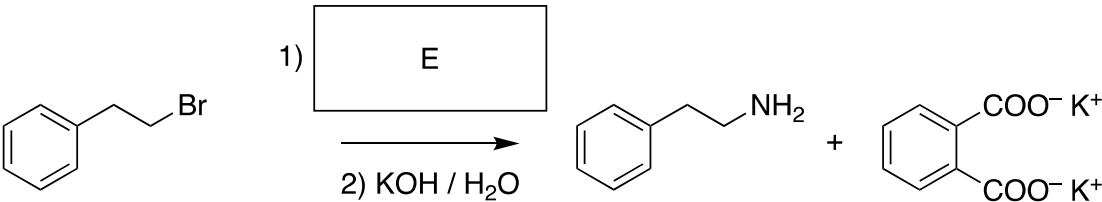
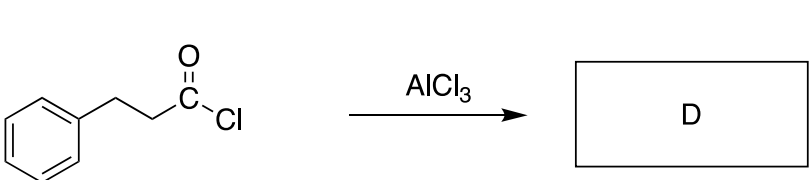
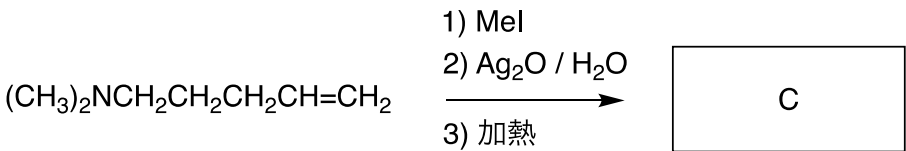
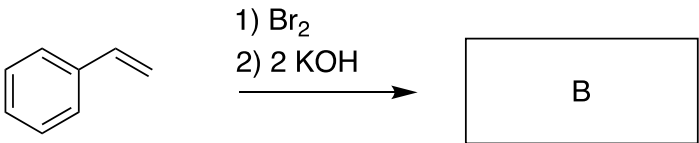
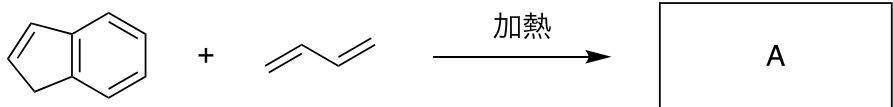
① この分子式をもつ異性体の一つである 5 員環化合物に対し, 臭素を付加させた際に得られる生成物の構造式を立体配置がわかるように記せ. なお, 生成物に鏡像異性体が存在する場合には, 一方のエナンチオマーの構造を記せばよいものとする.

② この分子式をもつ異性体のうち, オゾン分解によって 4-オキソペンタナールを与える化合物の構造式を記せ.

③ この分子式をもつ異性体のうち, 天然ゴムと同じ化学構造をもつポリマー(合成ゴム)の原料(モノマー)として用いられる化合物の構造式を記せ.

④ この分子式をもつ異性体のうち, 非環式でかつ光学活性な化合物の構造式を立体配置がわかるように記せ. なお, いずれか一方のエナンチオマーの構造を記せばよいものとする.

(3) 化合物 **A**～**E** の構造式を示し, 次の反応式を完成せよ.



無機化学

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) 遷移金属錯体の構造に関する以下の問①～⑥に答えよ。

① 以下の文章について、下記の語群からもっとも適切な語を選び、空欄

ア

 ～

オ

 を埋めよ。ただし、空欄

イ

 と

ウ

 には複数の語が入ってもよいものとする。また、空欄

カ

 ，

キ

 には適切な数字を入れよ。

結晶場理論を用いた八面体錯体のモデルでは、中心金属イオンの周りに 6 個の配位子が負の点電荷として存在し、八面体を形成すると考える。電荷のない真空中では

ア

 して等価であった 5 つの d 軌道は、中心金属イオンを原点とした x, y, z 軸上に 6 個の点電荷を配置することで 2 種類の軌道に分裂する。このとき、軌道が軸方向に張り出す

イ

 軌道は軸上の電荷との静電反発によって不安定化するのに対し、軌道が軸の二等分線方向に張り出す

ウ

 軌道は安定化する。この 2 種類の軌道のエネルギー差を配位子場分裂パラメータという。(3d)¹ の電子配置の場合には

エ

 遷移の波長から錯体の配位子場分裂パラメータの大きさを簡単に見積もることができるが、複数の d 電子をもつ場合には軌道エネルギーだけでなく d 電子間の反発エネルギーも考慮する必要がある。例えば (3d)² の電子配置をもつ場合には、八面体場では

オ

 状態の基底項は

カ

 通りに分裂し、その結果

キ

 種類の

エ

 遷移に基づく吸収スペクトルを示す。

語群：	共鳴	混成	縮退	共役	一重項	二重項	三重項	四重項	
	d _{xy}	d _{xz}	d _{yz}	d _{z²}	d _{x²-y²}	LMCT	MLCT	d-d	d _π -p _π

② 八面体錯体の配位子場分裂パラメータの大きさを Δ_{O} としたとき、中心金属の d 電子数が 3 の場合の配位子場安定化エネルギー（LFSE）を求めよ。

③ 八面体錯体の配位子場分裂パラメータの大きさを Δ_{O} 、スピン対形成エネルギーを P としたときに、中心金属の d 電子数が 5 の場合に高スピン錯体を形成する条件を求めよ。

④ 八面体錯体のスピンオンリーの磁気モーメント μ の値が $4.9 \mu_{\text{B}}$ であるときの電子配置を記せ。

⑤ d³ の金属イオンは四面体構造ではなく八面体構造をとりやすいことが知られている。その理由を簡潔に答えよ。ただし、八面体錯体の配位子場分裂パラメータの大きさを Δ_{O} とした場合に、四面体錯体の配位子場分裂パラメータ Δ_{T} の大きさは $\Delta_{\text{T}} = 4/9 \Delta_{\text{O}}$ となるものとする。

⑥ 高スピン錯体を形成する場合に、結晶場理論で d 電子数から構造を予測できないのは、d¹ から d⁵ の金属イオンの中でどの場合となるか答えよ。

(2) イオン性結晶に関する以下の文章を読み、問①～④に答えよ。

陽イオンと陰イオンからなるハロゲン化アルカリ金属は典型的なイオン性結晶である。ハロゲン化アルカリ金属の結晶構造は塩化ナトリウム(岩塩)型と塩化セシウム型に分類される。塩化ナトリウム型では各イオンの配位数は

ク

 であるのに対し、塩化セシウム型では各イオンの配位数は

ケ

 である。他の代表的なイオン性結晶としては硫化亜鉛が知られる。硫化亜鉛はせん亜鉛鉱型あるいはウルツ鉱型構造を有し、各イオンの配位数は

コ

 である。このような ⁱ⁾ 二元系化合物における各イオンの配位数はイオン半径の比より推定でき、どの構造が最も安定であるかを予測できる。 1 mol のイオン性結晶が生成するときに生み出される静電エネルギーは格子エネルギーと呼ばれ、ⁱⁱ⁾ 結晶の融点や溶解度などに影響する。

① 文章中のク～コにあてはまる適切な数字を答えよ。

② 下線部 i) について、塩化ナトリウム型構造をとりうる陽イオンと陰イオンの限界イオン半径比 r_c/r_a (r_c : 陽イオン半径, r_a : 陰イオン半径)を導出過程も含めて答えよ。ここで限界イオン半径比とは、陽イオンと陰イオンが接し、かつ陰イオン同士も接している状態の半径比である。ただし、 $\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$, $\sqrt{5} = 2.23$ として、有効数字 2 桁で答えよ。図を用いて解答してもよい。

③ 酸化亜鉛はイオン半径比からは塩化ナトリウム型構造が安定であると予測されるが、実際にはウルツ鉱型構造をとる。この理由を 1 行程度で答えよ。

④ 下線部 ii) について、フッ化ナトリウムと酸化マグネシウムは同じ塩化ナトリウム型構造をとるが、フッ化ナトリウムの融点が 993 °C であるのに対し、酸化マグネシウムの融点は 2852 °C と高い。この理由を格子エネルギーの観点から 2 行程度で説明せよ。ただし、格子エネルギー U は次式で与えられるものとする。

$$U = -\frac{N_{\text{A}}Z^{+}Z^{-}e^2}{4\pi\epsilon_0d}A\left(1-\frac{d^{*}}{d}\right)$$

N_{A} : アボガドロ数, A : マーデルング定数, d : イオン間距離, d^{*} : 定数
 Z^{+} : 陽イオンの価数, Z^{-} : 陰イオンの価数, e : 電気素量, ϵ_0 : 真空の誘電率

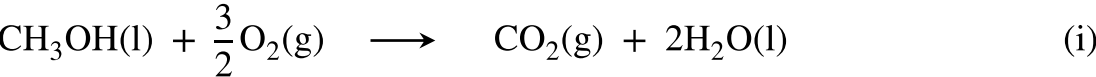
物理化学

以下の設問(1)および(2)に答えよ.

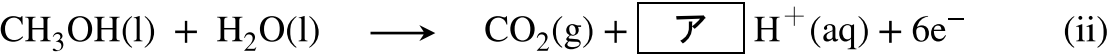
(1) 熱力学に関する以下の問①および②に答えよ.

- ① (a) 炭素 (グラファイト, C(s)), 酸素 (O₂(g)) および水素 (H₂(g)) からメタノール (CH₃OH(l)) が生成する反応式を書け.
- (b) 298 K における CH₃OH(l)の標準生成エンタルピー $\Delta_{\text{f}}H^0$ は -238 kJ mol^{-1} であり, C(s), O₂(g), H₂(g) および CH₃OH(l) の標準エントロピー S^0 はそれぞれ 5.74, 205, 131 および 127 J K⁻¹ mol⁻¹である. 同温度における CH₃OH(l) の標準生成ギブズエネルギー $\Delta_{\text{f}}G^0$ を求めよ.

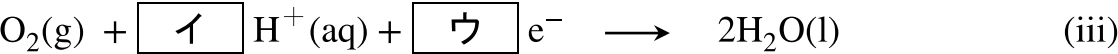
② メタノールの酸化反応



は, メタノールを燃料として利用する燃料電池のアノード (負極) およびカソード (正極) における電子移動反応



および



が組み合わさったものと考えることができる. 以下の問(a)および(b)に答えよ.

- (a) 反応式(ii)および(iii)を完成させたい. 空欄 ア～ウ にあてはまる適切な係数を答えよ. ただし, 式中の e⁻ は電子を表す.
- (b) 反応(ii)および反応(iii)の標準電極電位が $E^0\text{(ii)} = +23\text{ mV}$ および $E^0\text{(iii)} = +1.2\text{ V}$ でそれぞれ与えられるとき, 反応(i)の標準反応ギブズエネルギー $\Delta_{\text{r}}G^0\text{ (i)}$ を求めよ. ただし, 計算過程も記すこと. ファラデー定数 F には $1.0 \times 10^5\text{ C mol}^{-1}$ を用いよ.

(2) 圧力 P と温度 T を一定にし, 弾性体試料に外力 f を加え, 準静的に微小量 $\text{d}L$ だけ伸長させた. 以下の問①～③に答えよ. ただし, 試料の体積 V の変化は無視できるものとする.

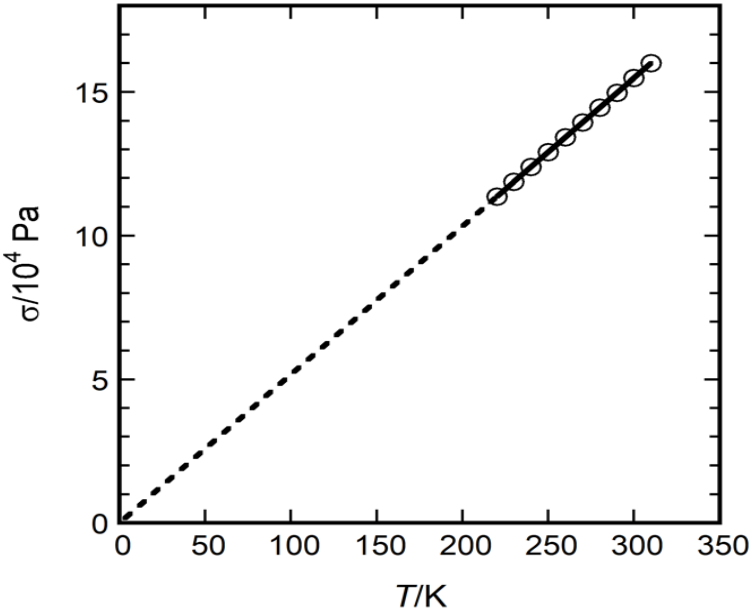
① 次の文章の空欄 エ ～ カ に最も適する式を下記の群から選び, 答えよ. ただし, 複号 (±) はそれぞれ + と - のどちらかを選択せよ.

試料のエントロピー変化を $\text{d}S$ とし, 伸長による試料の内部エネルギー変化 $\text{d}U$ を考える. 試料になされた仕事は $w = \text{エ}$ である. 試料に入る熱量 q は, 熱力学第二法則から $q = \text{オ}$ である. したがって, 熱力学第一法則から $\text{d}U = \text{カ}$ である.

群:				
$\pm f,$	$\pm \text{d}S,$	$\pm T\text{d}S,$	$\pm f\text{d}L,$	$\pm f \pm \text{d}S,$
$\pm f \pm T\text{d}S,$	$\pm f \pm f\text{d}L,$	$\pm \text{d}S \pm T\text{d}S,$	$\pm \text{d}S \pm f\text{d}L,$	$\pm T\text{d}S \pm f\text{d}L,$

② f を L, S, T, U で表せ.

③ 自然長の 3.5 倍に伸長した加硫ゴムの応力 σ を温度 T に対してプロットした(下図). 測定点が傾き正の直線上にあること, その直線を破線で示すように外挿すると, 原点 ($T = 0\text{ K}, \sigma = 0\text{ Pa}$) を通過することに着目して, ゴムの張力の要因を②の解答に基づいて5行程度で説明せよ.

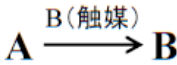


図

化学工学

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

- (1) 物質 A から B が生成する下記の触媒反応では、反応生成物質 B 自身が触媒作用を示すことで、反応の進行に伴って物質 B の濃度が増大して反応が促進されることがある。



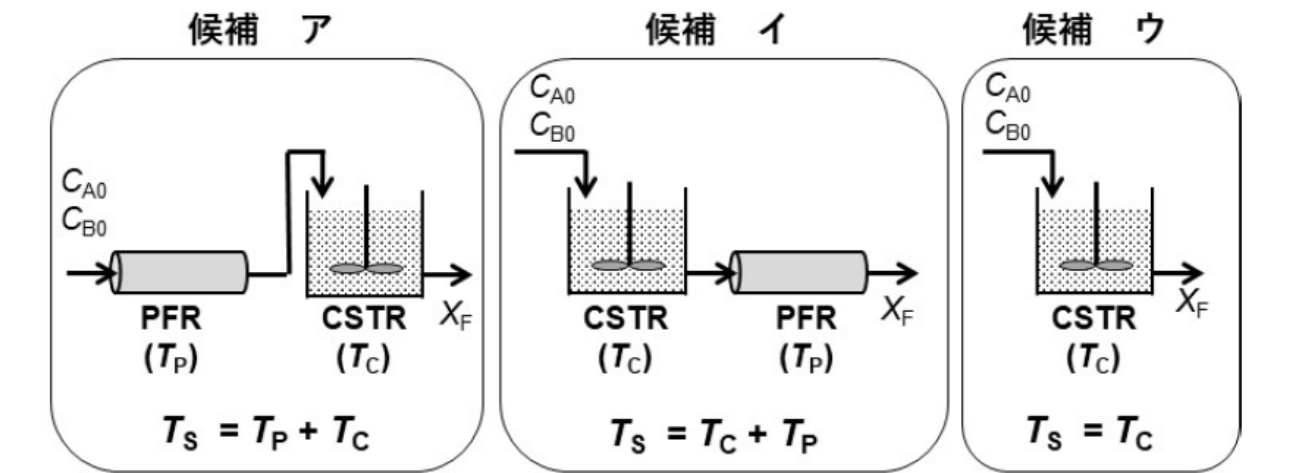
物質 A の反応速度 ($-r_A$) が、反応速度定数 k 、物質 A と物質 B の濃度 C_A と C_B を用いて

$$-r_A = k C_A C_B$$

と表わせるものとして、以下の問①～③に答えよ。なお、物質 A と物質 B の初濃度をそれぞれ C_{A0} 、 C_{B0} とする。

- ① 物質 A の反応速度 ($-r_A$) を、A の転化率 X と、 k 、 C_{A0} 、 C_{B0} を用いて示せ。
- ② C_{B0} を C_{A0} の 20% とした場合、反応速度 ($-r_A$) が最大となる A の転化率 $X[-]$ を求めよ。
- ③ 一般的に、空間時間は管型反応器 (以下、PFR) に比べて連続槽型反応器 (以下、CSTR) の方が大きい。しかし、上記の触媒反応はその限りでない。以下の問(a)および(b)に答えよ。

- (a) 反応器入口における C_{B0} を C_{A0} の 20% とした場合、図1の反応器出口転化率 $X_F[-]$ が 0.8 に到達するのに必要な反応器全体の空間時間 T_S を最小にできる候補を、以下の **ア**～**ウ** から選択せよ。
- (b) 問(a)で選択した候補における CSTR の空間時間 $T_C[\text{min}]$ を求めよ。ただし、 k と C_{A0} をそれぞれ $1.00 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ 、 500 mol m^{-3} とする。



T_P : PFR の空間時間, T_C : CSTR の空間時間

図1

- (2) 次の文を読み、図2に示す単一蒸発缶を用いて不揮発性の溶質を含む水溶液を濃縮する操作に関して、以下の問①～④に答えよ。

蒸発缶における物質収支は、発生蒸気モル流量 V 、供給原液モル流量 F および濃縮液モル流量 L を用いて **エ** と表せる。溶質が不揮発性であることを考慮すると、溶質に関する物質収支は **オ** となる。ただし、供給原液中の溶質のモル分率を x_F 、濃縮液中の溶質のモル分率を x_L とする。

次に、蒸発缶における熱収支について考える。加熱用飽和水蒸気(温度 T_S)は蒸発缶内部の伝熱管の中ですべて凝縮し、入り口と同じ温度 T_S で送出される。その際に放出される潜熱は、供給原液(供給温度 T_F 、沸点 T_B)を T_F から T_B ($T_F < T_B < T_S$) へと昇温させるための顕熱と蒸発させるための潜熱に利用される。これらの間に成り立つ熱収支式は、加熱用飽和水蒸気モル流量を V_S 、加熱用飽和水蒸気の蒸発潜熱を λ_S とすると、 $Q = \lambda_S V_S =$ **カ** となる。

熱収支で求めた Q は、伝熱管を通して伝達される。そこで、簡単のため伝熱管と接触する供給原液温度が T_B で一定と仮定し、伝熱管の伝熱面積および総括伝熱係数をそれぞれ A と U とすれば、蒸発缶における伝熱速度式は、 $Q =$ **キ** と表すことができる。

- ① **エ** および **オ** に入る物質収支式を問題文および図中で与えられた記号を用いて答えよ。
- ② V/F を溶質のモル分率 x_F と x_L を用いて表せ。
- ③ **カ** に入る式として適切な答えを以下の候補群(ク)～(ス)から選べ。ただし、供給原液の蒸発潜熱と定圧比熱を、それぞれ λ 、 C_p とし、これらの値は変化しないとする。

【候補群】		
(ク) $\lambda F + C_p(T_B - T_F)F$	(ケ) $\lambda F + C_p(T_B - T_F)V$	(コ) $\lambda F + C_p(T_B - T_F)L$
(サ) $\lambda V + C_p(T_B - T_F)F$	(シ) $\lambda V + C_p(T_B - T_F)V$	(ス) $\lambda V + C_p(T_B - T_F)L$

- ④ **キ** に入る式として適切な答えを以下の候補群(セ)～(テ)から選べ。

【候補群】	
(セ) $A(T_B - T_F)/U$	(ソ) $A(T_S - T_B)/U$
(タ) $A(T_S - T_F)/U$	(チ) $AU(T_B - T_F)$
(ツ) $AU(T_S - T_B)$	(テ) $AU(T_S - T_F)$

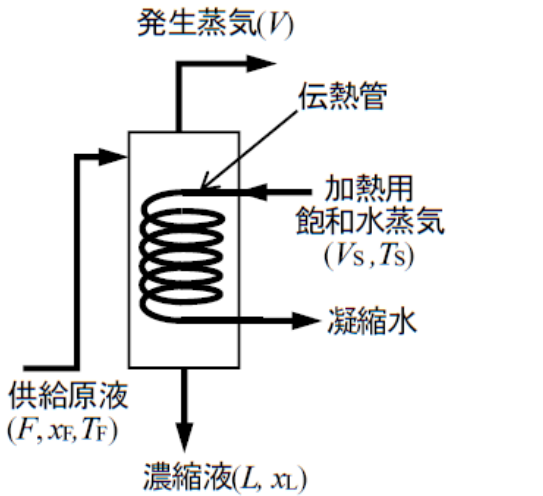


図2

高分子科学

以下の設問(1)～(3)に答えよ。

(1) 重合反応に関する以下の文章を読み、**ア**～**キ**にあてはまる適切な語を下の語群から選び答えよ。

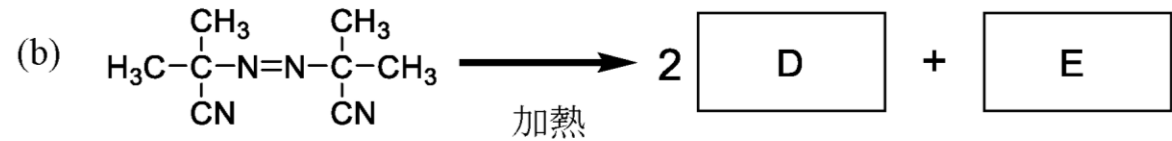
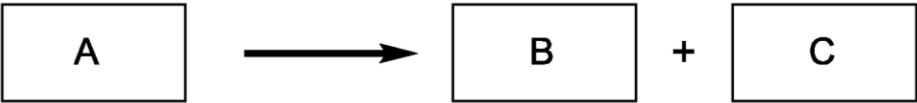
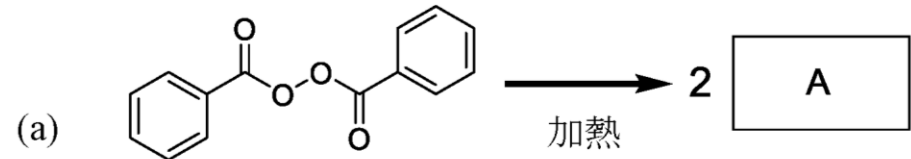
ア 重合では、モノマーと少量の反応性が高い物質 (**イ**) から生じた活性種に、モノマーが次々と **ア** 的に反応する。 **ア** 重合の中でも **ウ** 重合では、重合の **エ** から、分子量が一定の分子量の大きいポリマーが得られる。リビング重合では、ポリマーの分子量はモノマーの転化率に **オ** して増大する。一方、2 種類の官能基のどちらかを 2 つもつ 2 種類のモノマーを反応させる **カ** 重合では、得られるポリマーの分子量は重合の **キ** に増大するため、分子量の大きいポリマーの合成には官能基の反応率を 100% 近くまで上げることが必要となる。

【語群】

モノマー，禁止剤，開始剤，連鎖移動剤，ラジカル，イオン，連鎖，逐次，比例，反比例，一定，初期，後期

(2) 以下の問①および②について答えよ。

① 以下の反応(a)および(b)の**A**～**E**にあてはまる化合物または化学種の構造式を記せ。ただし、**C**の分子量は50以下である。



② 化学種**D**にスチレンモノマー1分子が付加した化学種の構造を記せ。

(3) 結晶性高分子の融点に関する以下の問①～③に答えよ。

① 以下の文章を読み、文章中の**ク**，**ケ**にあてはまる適切な数式，**コ**にあてはまる適切な関係式を答えよ。

結晶性高分子の結晶相(C)と液相(L)のギブス自由エネルギーをそれぞれ G_C , G_L とする。結晶相から液相への融解のギブス自由エネルギー変化 ΔG は G_C , G_L を用いて $\Delta G =$ **ク** と記述できる。また、融解エンタルピーを ΔH ，融解エントロピーを ΔS とするとき、ある温度 T における ΔG は ΔH , ΔS , T を用いて $\Delta G =$ **ケ** と記述できる。平衡融点 T_m^0 において G_C と G_L の関係は **コ** となることから、 T_m^0 と ΔH , ΔS の関係式 $T_m^0 = \Delta H / \Delta S$ が導かれる。

② 下表にポリエチレン，ポリエチレンオキシド，ポリテトラフルオロエチレンの ΔH ， ΔS を示す。下表をもとに、問(a)および(b)に答えよ。

	ΔH [kJ mol ⁻¹]	ΔS [J K ⁻¹ mol ⁻¹]
ポリエチレン	4.1	9.9
ポリエチレンオキシド	8.7	25.3
ポリテトラフルオロエチレン	3.4	5.7

(a) これら 3 つのポリマーを平衡融点が高い順に並べよ。

(b) (a)の理由について、平衡融点が 2 番目に高いポリマーを基準として、分子構造の違い、および ΔH ， ΔS の寄与に基づいて 3 行程度で説明せよ。

③ 以下の文章を読み、文章中の**サ**～**チ**にあてはまる最も適切な語句を下の語群から選び、答えよ。ただし、同じ語句を複数回選択してもよい。

ポリエチレンは重合する圧力，温度，触媒などの条件により、分岐の種類や数などが異なり、結晶化度や熱的性質，機械的性質を制御することができる。低密度ポリエチレン(LDPE)は高密度ポリエチレン(HDPE)に比べて **サ** 条件で合成され、分岐が **シ** ため結晶化度が **ス**，結晶の厚みが **セ**。結晶性高分子の融点 T_m は結晶の厚さに依存するため、LDPE の T_m は HDPE に比べて **ソ** なる。なお、平衡融点 T_m^0 は無限に **タ** 仮想的な高分子結晶の融解温度である。LDPE はその機械的性質から主に **チ** などに用いられる。

【語群】

高圧，低圧，多い，同程度である，少ない，
高く，等しく，低く，厚い，薄い，包装材，パイプ