

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	2～4
I-2	無機化学	5, 6
I-3	物理化学	7, 8
I-4	高分子科学	9, 10
I-5	化学工学	11, 12

I-1

以下の設問(1)~(3)に答えよ。

(1) 次の①~④の文章にあてはまる化合物を(a)~(c)からすべて選び、記号で答えよ。

① ベンゼンの炭素-炭素結合よりも短い炭素-炭素結合を有する。



(a)

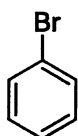


(b)

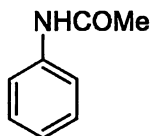


(c)

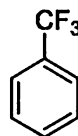
② 芳香族求電子置換反応において、メタ位で置換反応が起こりやすい。



(a)

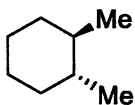


(b)

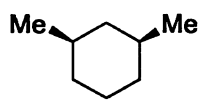


(c)

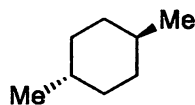
③ 最安定ないす形配座において、2つのメチル基がともにエクアトリアル位にある。



(a)

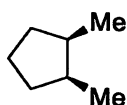


(b)

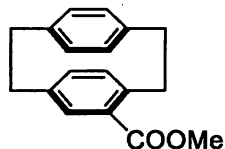


(c)

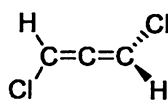
④ エナンチオマーが存在する。



(a)



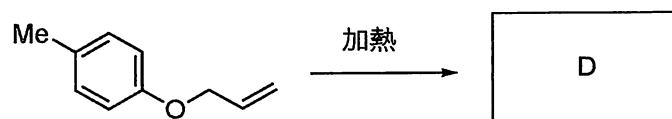
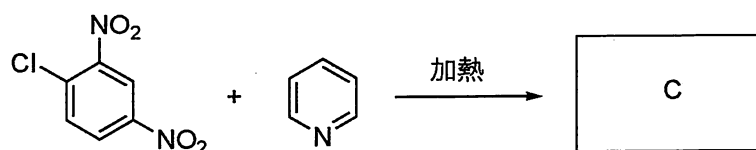
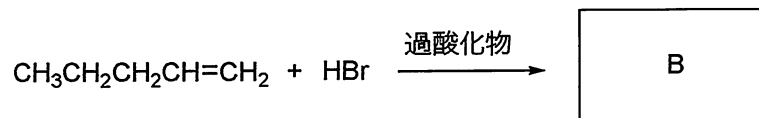
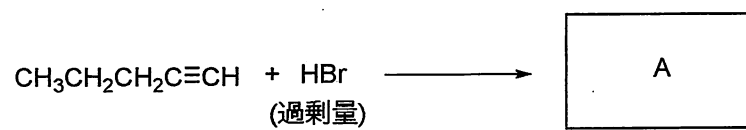
(b)



(c)

(問題は次のページに続く)

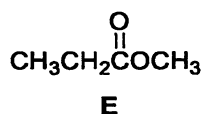
(2) 次に示した反応における主生成物 A～D の構造式を記せ.



(問題は次のページに続く)

(3) 次の文章を読み、問①～④に答えよ。

エステルに含まれるカルボニル基は、炭素原子よりも酸素原子の **ア** が大きいため、分極している。プロピオン酸メチル(下記化合物 **E**)の ^{13}C NMR スペクトルを測定したところ、**イ** のシグナルは最も低磁場(175 ppm)に観測された。これは、**イ** の炭素が強く **ウ** されているためである。**E** の赤外吸収スペクトルでは、 1741 cm^{-1} に **エ** 振動による強い吸収が見られた。**E** の **オ** により得られるカルボン酸 **F** の沸点は **E** の沸点よりも **カ**。これは **F** が **キ** を形成しているためである。



① 文章中の **ア**～**キ**に入る適切な語句を下記の語群から選べ。

【語群】

カルボニル基, メキシ基, エチル基, 活性化, 不活性化, 遮蔽, 非(反)遮蔽,
原子半径, 電気陰性度, 加水分解反応, 重合反応, 水素化反応, 高い, 低い,
分子内水素結合, 分子間水素結合, C-H 伸縮, C-C 伸縮, C=O 伸縮

- ② 炭素, 水素(H), ハロゲンより構成されるハロゲン化アルキル **G** から調製したグリニャール試薬を **E** と反応させた後, 酸で処理して得られた生成物を単離した。その生成物の ^1H NMR スペクトルを測定したところ, 3つのシグナルが観測され, それぞれ一重線, 三重線, 四重線であった。一重線のシグナルと四重線のシグナルの積分比を答えよ。
- ③ **G** の質量分析の結果, 質量電荷比(m/z)が **M** の分子イオンピークと **M+2** の同位体ピークが観測され, それらはほぼ等しい相対強度であった。**G** の構造式を記せ。
- ④ **E** とホルムアルデヒドの縮合反応により得られる化合物 **H** は, 透明な汎用樹脂の原料(モノマー)となる。**H** の構造式を記せ。

I-2

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) 以下の文章を読み、問①～③に答えよ。

ブレンステッドとローリーは、プロトンを供与する物質を酸、受容する物質を塩基と定義した。例えば、 HClO_2 はプロトンを放出して ClO_2^- を与えるブレンステッド酸であり、その酸解離定数(酸性度定数) $\text{p}K_{\text{a}}$ は 2 である。 ClO_2^- を HClO_2 の **ア** と呼ぶ。

一方、ルイスは、**イ** を供与する物質を **ウ**、**イ** を受容する物質を **エ** と定義した。ルイスの定義に従えば、 式(i) のような反応も酸塩基反応と考えることができる。



① 文章中の**ア**～**エ**に入る適切な語句を下記の語群から選べ。

【語群】

プロトン、電子、電子対、イオン、カチオン、アニオン、酸、塩基、多塩基酸、共役酸、共役塩基

② 下線部**オ**について、以下の問(a)～(d)に答えよ。

(a) 塩素の電子配置を例にならって答えよ。(例)ホウ素の電子配置: $1s^2 2s^2 2p^1$

(b) HClO_2 に含まれる塩素原子の形式酸化数を答えよ。

(c) ClO_2^- の $\text{p}K_{\text{b}}$ 値を答えよ。

(d) 塩素に結合している酸素原子の数が多い HClO_4 の $\text{p}K_{\text{a}}$ 値は水溶液中での実験では直接測定することができない。その理由を 3 行程度で答えよ。

③ 下線部**カ**について、以下の問(a)および(b)に答えよ。

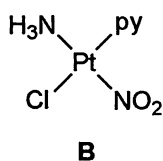
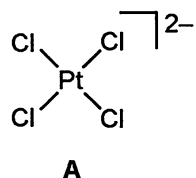
(a) 式(i)の反応の平衡定数 K について、 $K > 1$ 、 $K < 1$ のいずれであるかを答えよ。

(b) その理由を反応に含まれるそれぞれの元素の性質を踏まえて 2 行程度で答えよ。

(問題は次のページに続く)

(2) 以下の問①および②に答えよ。

① 平面四角形錯体 A, B に関する問(a)～(c)に答えよ。



(py = ピリジン)

(a) 配位子場理論における錯体 A の 5d 軌道のエネルギーを、例にならって安定なものから順に示せ。(例) ホウ素原子の原子価殻軌道のエネルギー順: $2s < 2p_x = 2p_y = 2p_z$

(b) 錯体 B の白金の d 電子数を答えよ。

(c) 錯体 B を配位子交換反応によって合成したい。出発原料および加える配位子の順番として最も適切な組み合わせを、キ～シの中から一つ選んで記号で答えよ。ただし、配位子のトランス効果の順番は $\text{NO}_2^- > \text{Cl}^- > \text{py} > \text{NH}_3$ とする。

	出発原料	配位子を加える順
キ	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	(i) Cl^- , (ii) NO_2^- , (iii) py
ク	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	(i) NO_2^- , (ii) Cl^- , (iii) py
ケ	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	(i) py, (ii) NO_2^- , (iii) Cl^-
コ	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	(i) NH_3 , (ii) NO_2^- , (iii) py
サ	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	(i) NO_2^- , (ii) py, (iii) NH_3
シ	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	(i) py, (ii) NO_2^- , (iii) NH_3

② 四面体錯体 $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ に関する問(a)～(c)に答えよ。必要であれば次の値を用いよ。

$$\sqrt{2} = 1.4, \sqrt{3} = 1.7, \sqrt{5} = 2.2$$

(a) d 電子配置を $t_{2g}^x e_g^y$ または $e^x t_2^y$ の形で答えよ。

(b) 四面体錯体の配位子場分裂パラメータ Δ_T を用いて、配位子場安定化エネルギーを答えよ。

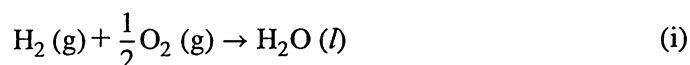
(c) ボーア磁子 μ_B を用いて、スピンだけに基づく磁気モーメントを答えよ。

I - 3

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) 以下の問①～④に答えよ。

- ① 熱力学第一法則は、エネルギー保存則であり、系の内部エネルギー変化 ΔU は、系に与えられた熱 q となされた仕事 w を用いて、 $\Delta U = q + w$ で与えられる。定圧過程において、 w が膨張のみで系になされた仕事である場合、 q はエンタルピー変化 ΔH と等しいことを導け。
- ② 式(i)で与えられる水の生成反応の 298 K, 1.00 bar における ΔH は、 -286 kJ mol^{-1} である。この ΔH を用いて、式(i)の反応の ΔU を有効数字 3 桁で求めよ。
ただし、液体の水の体積は無視できるものとする。また、水素と酸素は理想気体とし、気体定数 R には $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を用いよ。



- ③ 水が酸性条件の下で式(i)の反応を利用する燃料電池を考える。燃料電池の正極における酸素還元と負極における水素酸化の半反応をそれぞれ答えよ。
- ④ 一定温度において、この電池がする最大の仕事は、 ΔH から可逆過程による最小の熱損失を差し引いたものと等しい。298 K, 1.00 bar における式(i)のギブズエネルギー変化 ΔG の値が -237 kJ mol^{-1} であるとき、この電池の最大起電力 $E [\text{V}]$ を有効数字 3 桁で求めよ。
ただし、ファラデー定数には $9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ を用いよ。

(問題は次のページに続く)

- (2) 次の文を読み、以下の問①～③に答えよ。

固体の表面 $S(s)$ に気体分子 $A(g)$ が捕獲され、吸着分子 $AS(s)$ になることを吸着と呼ぶ。また、吸着分子から気体分子に戻ることを脱着（あるいは脱離）と呼ぶ。吸着分子間に相互作用がなく、分子の吸着点の数は有限であると仮定すると、吸着-脱着過程は、次の可逆素過程で与えられる。



式(ii)の k_a と k_d は、それぞれ吸着と脱着の速度定数である。それらの比は、平衡定数 K と等しく、 $K = k_a/k_d$ である。また、表面被覆率 θ は、吸着点の総数 N_s と吸着分子で占められた吸着点の数 N_a の比であり、 $\theta = N_a/N_s$ である。

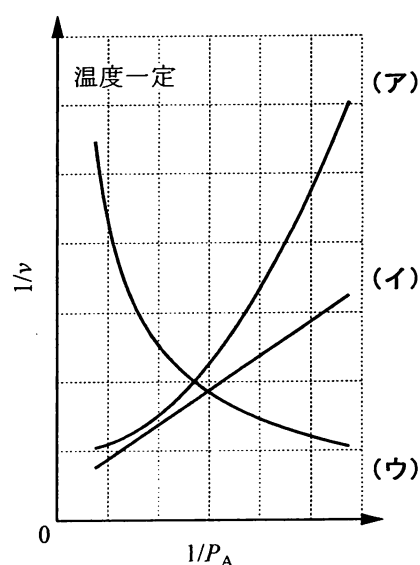
- ① 気体分子の分圧を P_A としたとき、(a) 気体分子の吸着速度、(b) 吸着分子の脱着速度をそれぞれ式で表せ。ただし、 k_a , k_d , N_s , N_a , P_A 以外の代数記号を用いてはならない。
- ② 平衡時の θ と気体分子の分圧 P_A との関係は、次のラングミュアの等温式を満たすことを導け。

$$\frac{1}{\theta} = 1 + \frac{1}{KP_A} \quad (iii)$$

- ③ 式(ii)と(iii)で表される平衡において、 P_A における吸着分子の体積を v とする。吸着点の総数 N_s を表面を完全に被覆する吸着分子の体積 $V_{\max}$ として導出することを考える。これらの吸着分子の体積は、吸着分子から気体分子に戻したときの 1 bar における体積とする。以下の問(a)および(b)に答えよ。

- (a) $1/v$ と $1/P_A$ との関係を描いたグラフとして正しいものを右図の選択肢ア～ウから 1 つだけ選び、記号で答えよ。

- (b) (a)で選択した $1/v$ と $1/P_A$ との関係を用いると、 $V_{\max}$ を導出できることを 3 行程度で説明せよ。



I-4

以下の設問(1)～(4)に答えよ。

- (1) フェノール樹脂に関する以下の文章を読み、**ア**～**オ**にあてはまる適切な語句を、語群の中から選び答えよ。

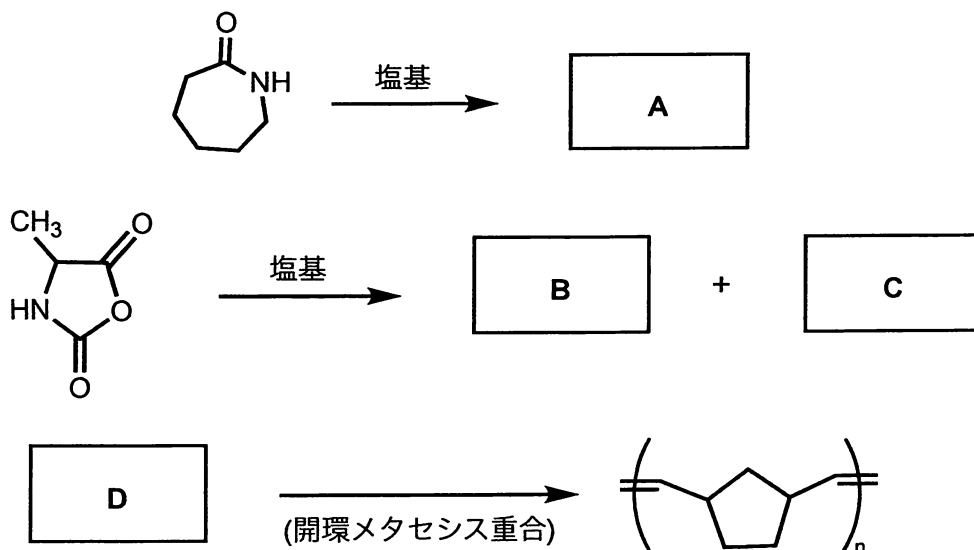
フェノールとホルムアルデヒドを、酸触媒を用いて付加縮合させるとノボラックが得られ、塩基触媒を用いて付加縮合させると **ア** が得られる。 **イ** 基の含有率は、ノボラックよりも **ア** の方が高い。ノボラックで **イ** 基の含有率が低いのは、付加縮合が2段階の反応であり、かつ **ウ** 反応の反応速度より **エ** 反応の反応速度の方が大きいからである。ノボラックや **ア** を原料とする三次元網目構造をもつポリマーは、 **オ** であり、工業的に幅広く利用されている。

【語群】

カテコール、レゾール、エポキシ、カルボニル、ヒドロキシメチル、

付加、転位、縮合、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、水溶性樹脂

- (2) 次に示す重合反応に関して、生成するポリマー**A**、**B**、モノマー**D**の構造式、および分子**C**の分子式を示せ。ただし、ポリマーの構造を答える際には、繰り返し単位のみを示し、末端は無視してよい。



(問題は次のページに続く)

(3) 以下の文章を読み、文章中の力～コにあてはまる適切な語句を答えよ。

共有結合を切ってつなぎ換える以外には変えられない線状高分子の化学構造を **力** という。繰り返し単位が $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R})-$ と表され、全て頭-尾結合でできているビニルポリマーを考える。このビニルポリマーの主鎖をトランス配座に引き伸ばして平面上においたときに、この平面より側鎖 R がすべて上(あるいは下)にある配列を **キ**、上下交互にある配列を **ク**、上下に規則性がない配列を **ケ** と呼ぶ。このような側鎖 R の配列の仕方を **コ** と呼ぶ。**コ** は高分子の物性に大きく影響することが知られている。一般に、配列に規則性のある **キ** ポリマーと **ク** ポリマーは結晶性となる傾向にあり、規則性のない **ケ** ポリマーは非晶性になりやすい。

(4) 以下の文章を読み、文章中のサ～ソにあてはまる適切な語句、数字、または数式を下の語群の中から答えよ。

柔軟な高分子鎖は、主鎖の単結合周りの回転により多様な形態をとる。このような高分子鎖の大きさは、平均二乗両端間距離 $\langle R^2 \rangle$ と両端間距離ベクトルの分布関数 $P(\mathbf{R})$ で評価される。高分子主鎖中の $i-1$ 番目の原子と i 番目の原子とをつなぐ結合ベクトルを $\mathbf{b}_i$ とすると、一端(0 番目)の原子の中心から他端(n 番目)の原子の中心へのベクトルである両端間距離ベクトル $\mathbf{R}$ は

$$\mathbf{R} = \mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3 + \cdots + \mathbf{b}_n$$

と書け、 $\mathbf{R}$ の大きさの二乗平均である $\langle R^2 \rangle$ は、

$$\langle R^2 \rangle = \langle \mathbf{R} \cdot \mathbf{R} \rangle = \langle (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3 + \cdots + \mathbf{b}_n) \cdot (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3 + \cdots + \mathbf{b}_n) \rangle$$

となる。

屈曲性高分子の最も簡単なモデルを考える。このモデルは、長さ b の結合を自由に動く n 個の継ぎ手でつないだ **サ** である。**サ** では、それぞれの $\mathbf{b}_i$ は互いに自由な向きをとることができる。このとき、結合ベクトルの内積 $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{b}_j$ の平均値 $\langle \mathbf{b}_i \cdot \mathbf{b}_j \rangle$ は $i = j$ のとき **シ**、 $i \neq j$ のとき **ス** である。したがって、 $\langle R^2 \rangle =$ **セ** になる。 n が非常に大きいとき、**サ** の $P(\mathbf{R})$ が **ソ** 分布になる。そのような **サ** は、**ソ** 鎖とも呼ばれる。

【語群】

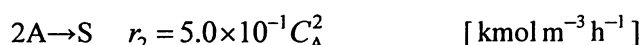
自由連結鎖、自由回転鎖、束縛回転鎖、みみず鎖、
 $0, 1, b, b^2, nb, nb^2, n^2b$, ガウス, ローレンツ, ポアソン

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①～⑥に答えよ。有効数字は2桁とする。

反応温度一定の条件下、図1に示す連続槽型反応器(CSTR)を用いて次の量論式で表される液相並列反応を定常状態で実施する。Aが原料、RとSはそれぞれ目的生成物と副生成物である。反応器内における各成分の濃度を C_A , C_R , C_S [kmol m^{-3}]とし、各量論式に対する反応速度を r_1 , r_2 とする。



反応器内は完全混合状態にあり、反応に伴う溶液の体積変化は無視できるものとする。成分AとRを鍵成分に選ぶと、設計方程式は以下ようになる。ここで、 C_{A0} , C_{R0} , C_{S0} は供給原料に含まれる各成分の濃度、 τ [h]は空間時間である。

$$C_A - C_{A0} = \tau \times (\text{ア})$$

$$C_R - C_{R0} = \tau \times (r_1)$$

副生成物Sの濃度 C_S は次の量論関係式より求まる。

$$C_S - C_{S0} = \text{イ} \times (C_A - C_{A0}) + \text{ウ} \times (C_R - C_{R0})$$

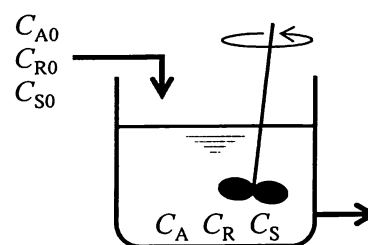


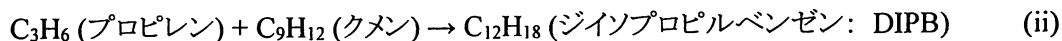
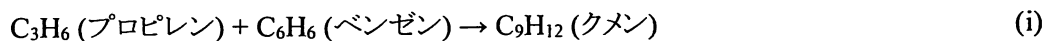
図1 CSTRの概略図

- ① 空欄アにあてはまる適切な式を r_1 と r_2 を用いて答えよ。
- ② 原料溶液中にはAのみが含まれている。原料溶液中のAの濃度 C_{A0} は 5.0 kmol m^{-3} であり、Aの反応率は80%である。反応器出口における成分Aの濃度 C_A を答えよ。
- ③ 問②の条件のとき、空間時間 τ と反応器出口における成分Rの濃度 C_R を答えよ。
- ④ 問②の条件のとき、目的生成物Rの収率を答えよ。
- ⑤ 空欄イとウにあてはまる適切な数値をそれぞれ答えよ。
- ⑥ 流通式反応器にはCSTR以外に管型反応器(PFR)がある。問②の条件のとき、CSTRとPFRのどちらが目的生成物Rを高収率で与えるか。理由とともに3行程度で簡潔に答えよ。

(問題は次のページに続く)

(2) 以下の問①～⑤に答えよ。ただし、数値を答える場合には、小数点以下第一位までとする。

図 2 は、ベンゼンとプロピレンを原料とするクメン製造プロセスを表している。図 2 中の◇は流体番号を表し、反応器では(i)と(ii)の反応が同時に起こる。



原料プロピレン (流体 1) は、プロピレンのモル流量 $100.0 \text{ kmol h}^{-1}$ 、プロパン (C_3H_8 , 反応に関与しない不活性成分) のモル流量 5.0 kmol h^{-1} から成り、原料ベンゼン (流体 2) の濃度は $100.0 \text{ mol\%}$ とする。反応器出口 (流体 4) には、揮発度の高い順にプロピレン、プロパン、ベンゼン、クメン、DIPB が含まれ、プロピレンとプロパンは、ガス分離塔で分離される。残りの成分は、蒸留塔 1, 蒸留塔 2 で揮発度の順に各成分に分離され、未反応のベンゼンは、リサイクルされる。反応器出口 (流体 4) のクメン、DIPB のモル流量は、それぞれ 84.0 kmol h^{-1} , 3.0 kmol h^{-1} であった。ガス分離塔および蒸留塔は、完全分離を仮定する。

- ① 本製造プロセスにおけるクメンのモル生産量 [kmol h^{-1}]を答えよ。
- ② 反応器において、反応(i)と(ii)で消失するプロピレンおよびベンゼンのモル流量 [kmol h^{-1}]を答えよ。
- ③ オフガス (流体 5)中のプロピレンおよびプロパンのモル流量 [kmol h^{-1}]を答えよ。
- ④ 反応器入口のベンゼンとプロピレンのモル流量比 (流体 3 中ベンゼンのモル流量 [kmol h^{-1}]/流体 1 中プロピレンのモル流量 [kmol h^{-1}]) を 2.0 とする。流体 2, 流体 3, 流体 4 中のベンゼンのモル流量 [kmol h^{-1}]を答えよ。
- ⑤ この様なプロセスで生産されるクメンの用途を、1 行程度で答えよ。

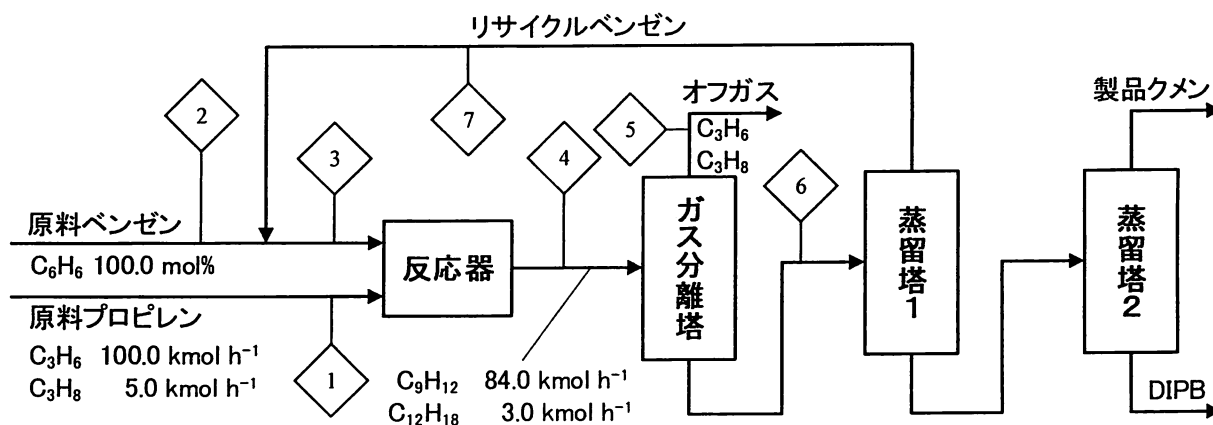


図 2 クメン製造プロセス

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

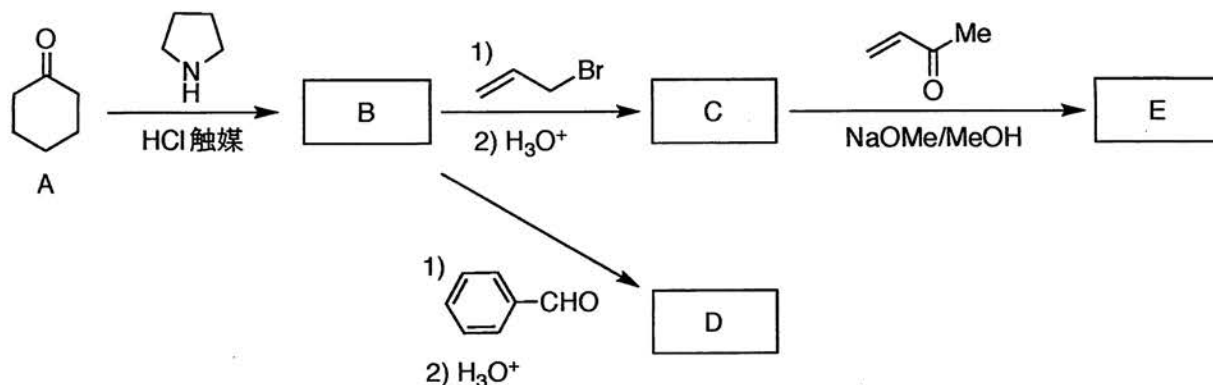
1. 5 題の選択科目の中から 2 題を選んで解答せよ。3 題以上の問題を解答してはならない。
2. 解答は 1 題ごとに別々の答案用紙に記入せよ。答案用紙の裏面にも解答する場合には、その旨表面側に明記せよ。
3. 答案用紙には、1 枚ごとに「受験番号」欄に受験番号、「試験科目名」欄には解答した問題番号(II-1～II-5)を記入せよ。
4. 答案用紙に氏名を記入してはならない。
5. 空欄を埋める形式の問題を解答する場合には、空欄の記号または番号とそれぞれ対応する解答をともに答案用紙に記入せよ。
6. 選択科目の問題番号、出題分野、およびそれらが記載されているページは以下の通りである。

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
II-3	物理化学	5, 6
II-4	高分子科学	7, 8
II-5	化学工学	9, 10

II-1

以下の設問(1)～(3)に答えよ。

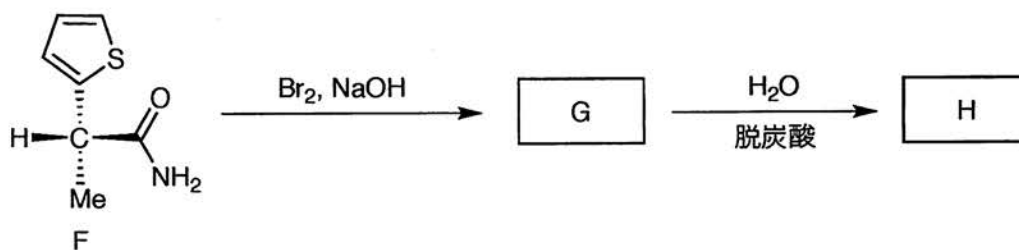
(1) 次のスキームに関する問①～③に答えよ。



- ① 化合物 B, C, D, E の構造式を記せ. なお, 化合物 D は脱水縮合した生成物であり, その立体配置は問わない.
- ② 化合物 C を合成するうえで, ケトン A から得られるエノラートアニオンを用いるよりも, 化合物 B を経由する方が有利である. この理由を 2 行程度で簡潔に答えよ.
- ③ 化合物 C から化合物 E への変換反応は Robinson 環形成反応として知られるが, この反応経路に関与するものを次の語群からすべて選んで答えよ.

【語群】 アルドール反応, Claisen 縮合, 加水分解, 脱水, 電子環状反応, Michael 付加

(2) 次の Hofmann 転位に関する問①～③に答えよ。



- ① 中間体 G と化合物 H の構造式を, 化合物 F にならぬ立体配置がわかるようにそれぞれ記せ.
- ② 化合物 F から中間体 G が生成する反応機構を段階的に記せ. なお, 電子の流れを表す曲がった矢印を用いること.
- ③ 化合物 F と生成物 H がもつキラル中心の R,S 配置をそれぞれ答えよ.

(問題は次のページに続く)

(3) 次の文章を読み、化合物 **I**, **J**, **K**, **L** の構造式をそれぞれ記せ.

化合物 **I**, **J**, **K** は、分子式が $C_7H_{14}O$ のケトンである. これらすべての化合物は、Wolff-Kishner 還元によって n -ヘプタンを与えた. また、 m -クロロ過安息香酸を用いた Baeyer-Villiger 酸化によって、化合物 **I** は単一の生成物を与え、化合物 **J** はほぼ 1:1 の割合で 2 種類の異なる生成物を与えた. 化合物 **K** も Baeyer-Villiger 酸化によって 2 種類の異なる生成物を与えたが、一方の生成物 **L** を優先的に与えた.

なお、次のスキームに示すように、Baeyer-Villiger 酸化は、ケトンからエステルを生成する反応である. この際、ケトンのアルキル基 R^1 , R^2 は、その電子供与性が高いほど酸素原子上に転位しやすい.



II-2

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

- (1) アルカリ金属酸化物の構造と反応に関するつぎの文章を読み、以下の問①～④に答えよ。

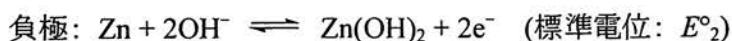
アルカリ金属酸化物のうち、 Li_2O の結晶では立方最密充填構造に配列した O^{2-} イオンの単位格子に **ア** つある四面体間隙すべてを Li^+ イオンが占めている。これは、**イ** 型構造のアニオンとカチオンが交換した構造であるため逆 **イ** 型構造と呼ばれ、 O^{2-} イオンに配位する Li^+ イオンの数は **ウ** であり、 Li^+ イオンに配位する O^{2-} イオンの数は **エ** である。 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O は、すべて逆 **イ** 型構造をとるが、 Cs_2O のみが異なる構造をとる。この Cs_2O の結晶では、立方最密充填構造に配列した Cs^+ イオンの単位格子にある八面体間隙の半分を O^{2-} イオンが占めており、 O^{2-} イオンに配位する Cs^+ イオンの数は **オ** である。アルカリ金属酸化物 M_2O の O^{2-} イオンはすべて **カ** として作用し、 H_2O と激しく反応することで M^+ イオンと **キ** を生じる。

- ① 文章中の **ア**～**キ** 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べ。ただし、同じ数字や語句を複数回用いてよい。

【語群】 1, 2, 3, 4, 6, 8, 12, 塩化ナトリウム, 蛍石, ルチル, スピネル, 還元剤, 塩基, 酸化剤, 酸, 酸素, 水酸化物イオン, 水素

- ② Li_2O の格子定数が a であるときの密度を式で表せ。ただし、アボガドロ数には A 、 Li_2O のモル質量には M を用いよ。
- ③ Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O を格子エンタルピーの大きいものから順に並べて答えよ。
- ④ 下線部 **ク** について、 Cs_2O のみが異なる構造をとる理由を 2 行程度で答えよ。

- (2) 正極と負極の半反応が次式で表され、その標準電位がそれぞれ E°_1 、 E°_2 である亜鉛空気電池を考える。以下の問①～③に答えよ。



- ① 以下の(a)と(b)をそれぞれ式で表せ。解答には E°_1 、 E°_2 、電解質水溶液の pH、気体定数 R 、絶対温度 T 、ファラデー定数 F 、水の自己プロトシス定数(イオン積) K_w のうち適切なものを用いよ。
- (a) 正極の電極電位 (b) 電池電位(正極と負極の電極電位差)
- ② 電池が 10 C の電荷を放電したとき、正極で消費される酸素の質量を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、ファラデー定数 F には $1.0 \times 10^5 \text{ C mol}^{-1}$ 、酸素のモル質量には 32 g mol^{-1} を用いよ。
- ③ $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$ の標準電位を E°_3 としたとき、水酸化亜鉛の溶解度積 K_{sp} を式で表せ。解答には E°_2 、 E°_3 、気体定数 R 、温度 T 、ファラデー定数 F を用いよ。

II-3

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) 熱力学的な化学平衡に関する以下の問①～④に答えよ。

① 常圧において、メタンから炭素(グラファイト)と水素が生成する反応式を、次の例にならって書け。例)炭素の燃焼: $\text{C(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$

② 次の文章中の ア ～ オ に適する数式または語句を語群より1つずつ選び、それぞれ答えよ。

ある反応の常圧下におけるエンタルピーの変化とエントロピーの変化は、温度によらず、それぞれ ΔH , ΔS と表される。この反応に伴うギブズエネルギーの変化は、温度 T において $\Delta G =$ ア で与えられる。 ΔG の値が イ のとき、反応は自発的に進行する。また ΔH の値が正である反応は、 ウ 的であり、加えて ΔS の値が エ である場合は、より オ の条件において自発的に進行すると期待される。

【語群】 $\Delta H + T\Delta S$, $\Delta H - T\Delta S$, 正, 負, 発熱, 吸熱, 低温, 高温

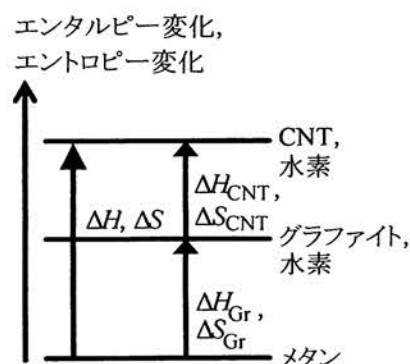
③ 常圧において、メタン、グラファイトおよび水素の生成エンタルピーとエントロピーは、それぞれ温度によらず、下表で与えられる。メタンからグラファイトと水素が生成する反応のエンタルピー変化 ΔH_{Gr} とエントロピー変化 ΔS_{Gr} は、それぞれ温度によらず、 $\Delta H_{\text{Gr}} = 82.0 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$, $\Delta S_{\text{Gr}} = 100 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。次の問(a)および(b)に答えよ。

	メタン	グラファイト	水素
生成エンタルピー [J mol^{-1}]	$\text{カ} \times 10^3$	0	0
エントロピー [$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$]	186	6.00	140

(a) 表中の カ に適する数値を有効数字3桁で求めよ。

(b) 常圧において、メタンからグラファイトと水素が生成する反応が自発的に進行するのは、温度が何 K より高いときであるか、有効数字3桁で求めよ。

④ メタンの分解反応やグラファイトの相転移によって、カーボンナノチューブ(以下 CNT)が生成しうる。メタン、グラファイトおよび CNT の熱力学的な関係を右図に示す。メタンから CNT と水素が生成する反応が自発的に進行するのは、温度が何 K より高いときであるか、有効数字3桁で求めよ。ただし、常圧において、グラファイトが CNT へ転移する反応のエンタルピー変化 ΔH_{CNT} とエントロピー変化 ΔS_{CNT} は、それぞれ温度によらず $\Delta H_{\text{CNT}} = 8.00 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$, $\Delta S_{\text{CNT}} = 11.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする(ΔH_{Gr} と ΔS_{Gr} は③を参照せよ)。



(問題は次のページに続く)

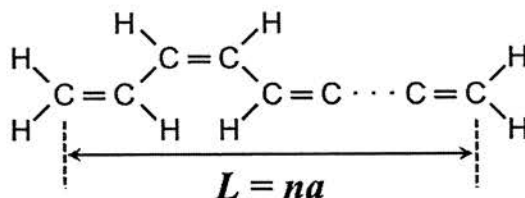
(2) 量子論に関する以下の問①および②に答えよ。

- ① 長さ L の一次元の井戸型ポテンシャル内の位置 x に存在する質量 m を有する粒子に対する時間に依存しないシュレーディンガー方程式とその解である波動関数 $\psi(x)$ は、それぞれ以下の式で与えられる。なお、プランク定数を h として $\hbar = h/(2\pi)$ である。また、 A と B は 0 ではない定数である。次の問(a)～(c)に答えよ。

必要ならオイラーの公式 $e^{i\theta} = \cos(\theta) + i \sin(\theta)$ および $e^{i\theta} - e^{-i\theta} = 2i \sin(\theta)$ の関係を用いよ。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x), \quad \psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

- (a) 与えられたシュレーディンガー方程式に $\psi(x)$ を代入して辺々を比較することで、エネルギー E を計算できる。 E を $k, m, \hbar$ を含む式で表せ。
- (b) 波動関数 $\psi(x)$ は境界条件 $\psi(0) = 0$ と $\psi(L) = 0$ を満たす。条件 $\psi(0) = 0$ から $A = -B$ が直ちに導かれる。これと $\psi(L) = 0$ を用いて、 k を L, π および正の整数 j のみを含む式で表せ。
- (c) 前問(a)および(b)の解答に基づいて、 E を $L, m, \hbar$ および正の整数 j のみを含む式で表せ。
- ② 炭素-炭素二重結合が n 回繰り返されるポリエン(下図)は共役系を形成し、 $2n$ 個の π 電子をもつ。このポリエンが形成する共役系を長さ L の一次元の井戸型ポテンシャルと見なし、そこに収容される π 電子のみのエネルギーを考える。ポリエンの繰り返し単位長を a 、簡単のため $L = na$ とする。次の問(a)および(b)に答えよ。



ポリエンの構造式

- (a) 次の文章中のサ～セに適する数式を語群より 1 つずつ選び、それぞれ答えよ。

この井戸型ポテンシャルには、パウリの排他原理にしたがって、 π 電子が $j = 1$ のエネルギー準位から順に サ 個ずつ各エネルギー準位に収容される。したがって、このポリエンの最高被占準位は $j =$ シ、最低空準位は $j =$ ス であり、これら 2 つの準位間のエネルギー間隔 ΔE は n を用いて $\Delta E = [\hbar^2/(8ma^2)] \times$ セ と表される。

【語群】 $1, 2, 4, \frac{n}{2}, n, 2n, \frac{n}{2} + 1, n + 1, 2n + 1, \frac{2n + 1}{n}, \frac{2n + 1}{n^2}$

- (b) このポリエンが光を吸収するとき、 π 電子が 1 個だけ最高被占準位から最低空準位に遷移するとする。吸収される光の波長が、 n とともにどのように変化するか、前問(a)の解答に基づいて、理由とともに 3 行程度で答えよ。

II-4

以下の設問(1)～(4)に答えよ。

(1) アニオン重合に関する以下の文章を読み、問①および②に答えよ。

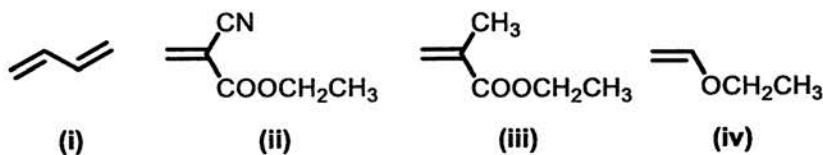
ビニルモノマーのアニオン重合の開始反応は、開始剤の種類によって異なる反応機構で進行する。 n -ブチルリチウムを用いる場合には **ア** 反応であり、金属ナトリウムを用いる場合には、金属ナトリウムからモノマーへの **イ** により開始される。アニオン重合性モノマーは、ビニル基の二重結合の電子密度が **ウ** ほど、反応性が高い。したがって、スチレンの方がアクリロニトリルよりもアニオン重合における反応性が **エ**。またモノマー **A** は、水やアルコールなどの弱い求核剤でも重合するため、瞬間接着剤に用いられる。

① 文章中の**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、答えよ。同じ語句を複数回用いてよい。

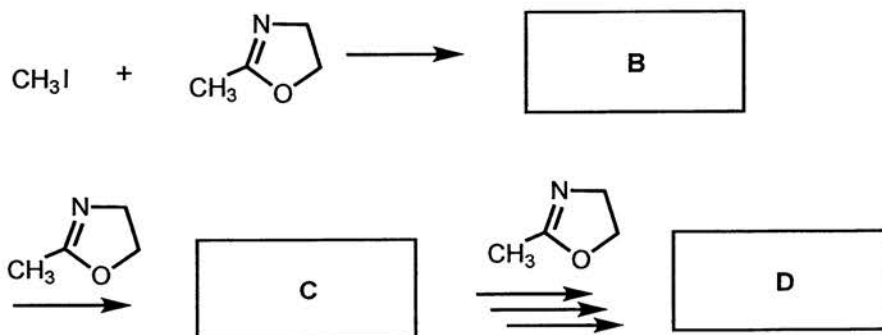
【語群】

求核付加, 求電子付加, ペリ環状, 水素移動, 一電子移動, 高い, 低い

② モノマー **A** として適切な分子を以下の(i)～(iv)から1つ選び、記号で答えよ。



(2) ヨウ化メチルを開始剤とする2-メチル-2-オキサゾリンの開環異性化重合に関して、開始反応で得られるイオン対 **B**、イオン対 **B** にモノマーが1分子反応して生成する成長種 **C**、および高分子 **D** の構造式を示せ。ただし、**D** の構造を答える際には繰り返し単位のみを示し、末端は無視してよい。



(問題は次のページに続く)

- (3) 高密度ポリエチレンに関する以下の文章中のオ～コにあてはまる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。

高密度ポリエチレンをキシレンに高温で溶解し、希薄溶液を調製する。この溶液を 80 °C まで冷却し一定温度に保つと、ひし形のポリエチレン単結晶が生じる。このような薄板状結晶は **オ** と呼ばれ、その内部では、分子鎖は板面に **カ** 方向に配列し、結晶表面で折れ曲がり、再度結晶中に入り込むことを繰り返している。これに対して、高密度ポリエチレンを高温で熔融させた後に室温に徐冷すると、**オ** がらせん状にねじれながら放射状に成長した **キ** が観察される。同様に、高温で熔融した場合でも、**ク** で結晶化させると、厚さが大きい板状結晶が得られ、その厚さは高分子鎖が **ケ** 状態の長さにはほぼ対応している。このような結晶は、**コ** と呼ばれる。

【語群】

垂直、平行、折りたたみ鎖結晶、伸び切り鎖結晶、球晶、コレステリック液晶
高圧下、減圧下、ランダムコイル、伸び切った、折りたたまれた

- (4) 2 種類のモノマー A および B から合成されるジブロック共重合体およびランダム共重合体を考える。A のホモポリマーおよび B のホモポリマーは、いずれも非晶性であり、互いに相溶せず、ガラス転移温度は十分に異なるものとする。これらのジブロック共重合体およびランダム共重合体のガラス転移温度と、ホモポリマーのガラス転移温度との関係について、4 行程度で説明せよ。

II-5

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

- (1) 液体を用いたガス吸収に関する以下の問①～③に答えよ。ここでは、気相におけるガス成分 A の分圧 p_A と、吸収液中の成分 A の濃度 C_A には、 $p_A = H_A C_A$ となるヘンリーの法則が成り立つ。

- ① 図 1 にア～ウの 3 種類の吸収液について、分圧 p_A と濃度 C_A の関係を示す。図 1 中のア～ウの吸収液のうち、最も少量の吸収液量でガス吸収操作が可能となる吸収液を選択し、その理由を述べよ。

- ② ガス成分 A の吸収過程は定常状態と仮定できる。図 2 に示すように、気液界面（上付 I）では平衡状態が成り立ち、気液界面から離れた気相（上付 G）および吸収液相（上付 L）ではそれぞれ成分 A の分圧、濃度は一定とする。以下の問(a)～(c)に答えよ。

解答には、記号欄ならびに図 2 中の δ^L 以外の記号を用いよ。

(記号欄) H_A 成分 A に関するヘンリー定数 [$\text{Pa m}^3 \text{mol}^{-1}$]

k_g 気相側物質移動係数 [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$]

D_A 吸収液中の成分 A の拡散係数 [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]

- (a) 成分 A の物質移動流束 N_A を表せ。
 (b) 液相側物質移動係数 k_L を表せ。
 (c) 液相側境膜の厚さ δ^L を表せ。
- ③ ガス成分の吸収速度を増大させるために、(エ)吸収液を攪拌する、(オ)ガスを吸収液へ微細気泡として供給する、といった 2 つの手法を用いる。下線部エおよびオのそれぞれの手法について、ガス成分の吸収速度が増大する理由を述べよ。

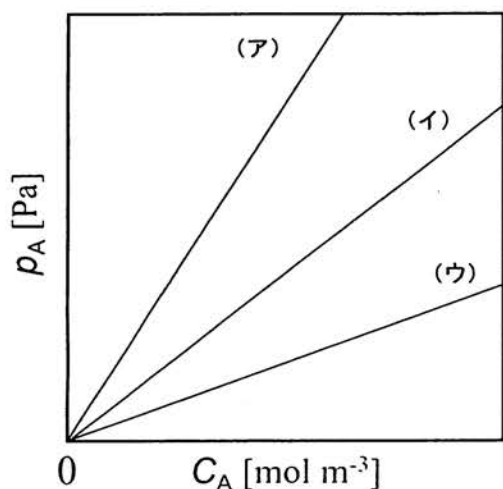


図 1 成分 A の分圧と濃度の関係

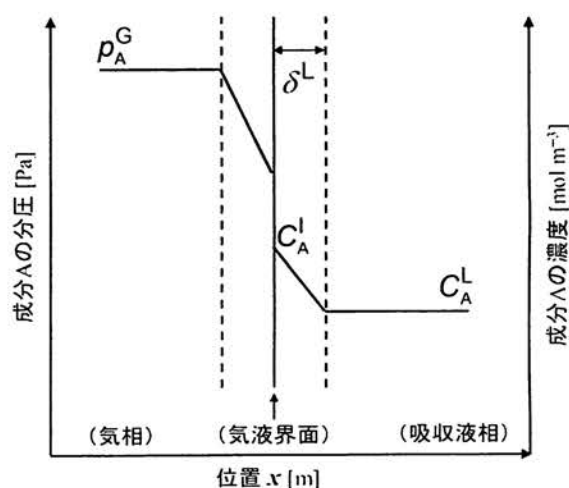


図 2 気相、気液界面、吸収液相における成分 A の分圧と濃度の関係

(問題は次のページに続く)

(2) 液体の粘度を決定する際の細い円管内の流れについて、以下の問①～⑤に答えよ。なお、図 3 に示すタンクは十分に大きく、タンク内の液面高さおよび円管内の流量は一定とする。また、数値を答える場合には有効数字 2 桁とする。

① 内径 D [m] の円管内を密度 ρ [kg m^{-3}] の液体が管断面平均流速 $\bar{u}$ [m s^{-1}] で流れるとき、質量流量 w [kg s^{-1}] を求める式を示せ。

② 図 3 に示すように、タンクに水平に接続された内径 $D = 4.0 \times 10^{-3}$ m の円管内を、密度 $\rho = 1.0 \times 10^3$ kg m^{-3} の液体が質量流量 $w = 1.0 \times 10^{-2}$ kg s^{-1} で流れている。このとき、長さ $L_1 = 0.50$ m の区間の両端の圧力は、それぞれ p_1 および p_2 で、 $p_1 - p_2 = 5.0 \times 10^3$ Pa であった。液体の粘度 μ [Pa s] を求めよ。ただし、流れを層流と仮定し、以下の式が使えるものとする。

$$p_1 - p_2 = \frac{32\mu L_1 \bar{u}}{D^2}$$

③ 問②のように、円管内流れが層流となるためのレイノルズ数 Re の条件を不等式で答えよ。

④ 問②における Re を求めよ。なお、円管内流れの Re は以下の式で定義される。

$$Re = \frac{\rho \bar{u} D}{\mu}$$

⑤ 図 3 に示すように、タンクと円管の接続部では流路断面積の急激な変化があり、この部位に近い円管内の圧力損失に影響を及ぼす。長さ $L_1 = 0.50$ m の区間がタンクと円管の接続部から始まるとき ($L_3 = 0$)、 $p_1 - p_2$ は 5.0×10^3 Pa より、どのように変化するかを 3 行程度で理由とともに答えよ。

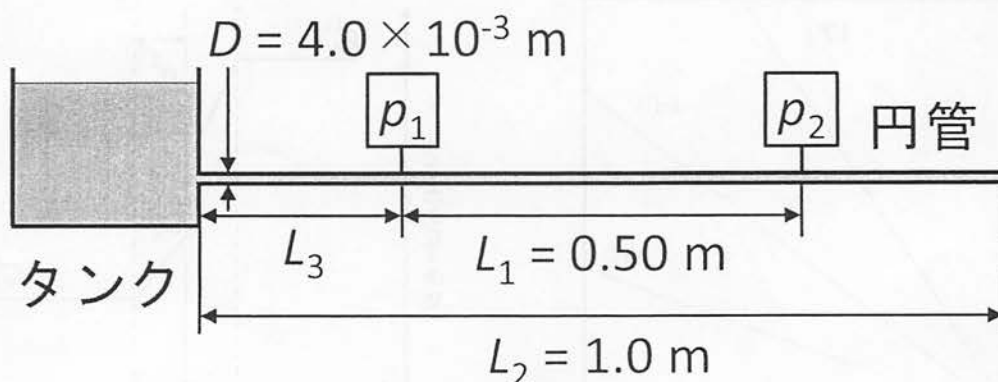


図 3 タンクと水平に接続された円管