問１　気体の性質に関する以下の問いに答えよ。解答はすべて解答欄に記入し、計算問題については有効数字３桁とせよ。R は気体定数（0.0821 $dm^3\,atm\,K^{-1}\,mol^{-1}$）、$n$ はモル数、p、V、T はそれぞれ系の圧力、体積、温度である。

（１００点）

（１）実在気体の振舞いに関する以下の文章を読み、問いに答えよ。

実在気体では分子が相互作用するため、完全気体の法則とは異なる振舞いが観測される。振舞いのずれを表す目安の一つに、同温同圧で測定された実在気体のモル体積 V_m（$= V/n$）と完全気体のモル体積 $V_m{}^\circ$ の比（$V_m/V_m{}^\circ$）である［ア］因子 Z があり、実在気体における［イ］相互作用の影響が大きいときは $Z < 1$、［ウ］相互作用の影響が大きいときは $Z > 1$ となる。実在気体の状態は、［エ］状態方程式

$$p = \frac{RT}{V_m}\left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m{}^2} + \cdots\right) \quad ①$$

で表される。係数 B、C、…は第 2、第 3、…［エ］係数であり、Z の測定から求めることができる。実在気体は $V_m \to \infty$ のときに完全気体と同じように振舞うが、そのすべての性質が必ずしも完全気体と一致するわけではない点は重要である。例えば［ア］因子の $1/V_m$ の変化に対する傾き $dZ/d(1/V_m)$ は、完全気体では 0 であるのに対して、実在気体では B となる。$B = 0$ となる温度はその気体の［オ］温度と呼ばれ、この温度では広い圧力範囲にわたって実在気体が完全気体のように振舞う。

ファンデルワールス方程式は実在気体の振舞いを近似的に表す状態方程式であり、ファンデルワールスパラメーター a、b を用いて

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m{}^2} = \frac{RT}{V_m}\left(\frac{1}{1 - \frac{b}{V_m}} - \frac{a}{RTV_m}\right) \quad ②$$

と表される。さらに、$(1-x)^{-1} = 1 + x + x^2 + \cdots$ を利用すれば

$$p = \frac{RT}{V_m}\left\{1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right)\frac{1}{V_m} + \frac{b^2}{V_m{}^2} + \cdots\right\} \quad ③$$

と変形できる。式③を［エ］状態方程式①と対応させると $B =$［カ］となり、［オ］温度は［キ］と表される。a、b は分子の性質を厳密に定義するものではないが、これらのパラメーターを用いることにより、実在気体に関するさまざまな値を近似的に計算することができる。

(i) 上の文章の空欄［ア］～［オ］に入る最も適切な語句を、次の語句一覧から選んで解答欄に記せ。

語句一覧：構造、圧縮、平衡、反発力、引力、ピリアル、パスカル、デバイ、ボイル、シャルル

(ii) 上の文章の空欄［カ］と［キ］に当てはまる式を a、b を用いて記せ。

(iii) メタンの a、b はそれぞれ 2.27 $atm\,dm^6\,mol^{-2}$、0.0431 $dm^3\,mol^{-1}$ である。［キ］からメタンの［オ］温度（K）を計算せよ。計算式も記すこと。

(iv) 分子を半径 r の剛体球とみなしたとき、二分子あたりの排除体積は $2r$ を半径とする球の体積に等しい。ファンデルワールスパラメーター b が分子 1 mol（6.02×10^{23} 個）あたりの排除体積と等しいとし、さらにメタン分子を剛体球とみなして、メタン分子の半径（nm）を求めよ。計算式も記すこと。

【解答欄】

(i)	ア	イ	ウ	エ	オ
(ii)	カ		キ		
(iii)					
(iv)					

（2）気体の膨張に関するジュールートムソン係数 μ は、

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{1}{C_p}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \quad ④$$

と定義される。なお、H、C_p はそれぞれエンタルピー、定圧熱容量である。μ に関する以下の問いに答えよ。

(i) 完全気体では $\mu = 0$ となることを、式④および次の式⑤から導け。

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad ⑤$$

(ii) ファンデルワールスパラメーター b を含む状態方程式

$$p(V - nb) = nRT \quad ⑥$$

に従う気体がエンタルピー一定の条件で膨張（ジュールートムソン膨張）するとき、この気体の温度が上昇することを式④、⑤を用いて示せ。

【解答欄】

(i)	
(ii)	

（3）完全気体と（1）の式②に従うファンデルワールス気体を等温膨張させたとき、エントロピー S の変化はどちらが大きくなるか。根拠となる式とともに示せ。必要であれば、マクスウェルの関係式 $(\partial p/\partial T)_V = (\partial S/\partial V)_T$ を用いよ。

【解答欄】

問２　以下の問いに答えよ。解答はすべて解答欄に記入すること。　（１００点）

（１）共有結合の形成と分子の電子構造を記述するために、分子軌道法と呼ばれる量子力学的方法が用いられる。分子軌道法では、原子軌道から分子軌道が形成され、電子はその分子軌道を占めると仮定する。水素分子（H_2）の場合、２個の水素原子の（　ア　）軌道が重なり合うことによって２個の分子軌道が形成される。それらは、結合性軌道、および反結合性軌道と呼ばれる。結合性軌道はそれを形成する原子軌道よりも（　イ　）エネルギーを持つ分子軌道である。一方、反結合性軌道はそれを形成する原子軌道よりも（　ウ　）エネルギーを持つ分子軌道である。酸素分子（O_2）の場合、酸素原子の原子価殻にはよりエネルギーの低い（　エ　）軌道とよりエネルギーの高い（　オ　）軌道があり、O_2を形成すると（　エ　）－（　エ　）および（　オ　）－（　オ　）軌道間の相互作用を生じる。この結果得られる分子軌道に構成原理・①パウリの排他原理・②フントの規則に従い電子を配置することで、③O_2の電子配置が得られる。O_2は常温常圧で無色の気体であるが、凝縮して液体にすると青色を呈することが知られている。これは、④１つの光子によって２分子のO_2が同時に励起され、赤～緑色に相当するエネルギーを吸収することに由来する。

(i)　文章中の（ア）～（オ）に入る適切な語句を語群より選べ。
{語群：1s・2s・3s・2p・3p・4p・3d・sp・sp^2・sp^3・高い・低い}

(ii)　下線部①ならびに②について、それぞれどのような原理・規則であるか50字程度で説明せよ。

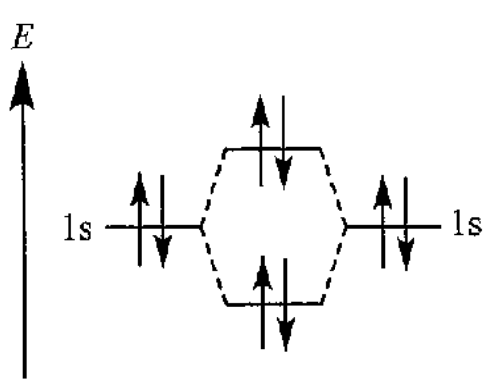
(iii)　下線部③について、O_2の分子軌道エネルギー準位図をOの原子軌道を含めて例にならって描け。原子価殻の原子軌道とそれらから構成される分子軌道のみ描けばよい。

【解答欄】

(i)	ア		イ		ウ	
	エ		オ			
(ii)	①					
	②					

(iii)

例：He_2

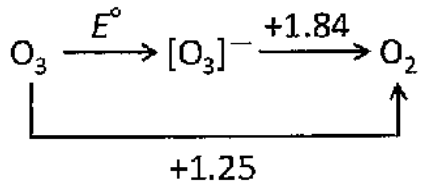


O_2

(iv) O_2 は酸化還元反応により、$[O_2]^+$, $[O_2]^-$, $[O_2]^{2-}$ へと変化する。これらの化学種（O_2, $[O_2]^+$, $[O_2]^-$, $[O_2]^{2-}$）を酸素原子間の結合次数が大きい順に並べ、基底状態で常磁性を示す化学種をすべて答えよ。

(v) 下線部④について、吸収する光の波長を 631 nm とした場合、O_2 の基底状態と励起状態の間のエネルギー差（$kJ \cdot mol^{-1}$）を有効数字３桁で求めよ。ただし光速を $3.00 \times 10^8\ m \cdot s^{-1}$、プランク定数を $6.63 \times 10^{-34}\ J \cdot s$、アボガドロ数を $6.02 \times 10^{23}\ mol^{-1}$ とする。計算過程も記すこと。ただし、振動の寄与は無視できるとする。

(vi) O_2 とその同素体であるオゾン（O_3）について、以下の pH 14 における Latimer 図（電位図）に関する問い (a) ならびに (b) に答えよ。



(a) 上記の Latimer 図において、$[O_3]^-$ から O_2 が生じる反応の半反応式を書け。

(b) $E^\circ(O_3/[O_3]^-)$ （V）を計算し、小数点以下第２位まで答えよ。計算過程も記すこと。

【解答欄】

(iv)	結合次数	＞　＞　＞
	常磁性を示す化学種	
(v)		答：　$kJ \cdot mol^{-1}$
(vi)	(a)	
	(b)	答：　V

（2）pブロック元素を中心に含む化学種の形は、中心原子の原子価殻電子の数によって決まる傾向がある。原子価殻電子対反発（valence-shell electron-pair repulsion, VSEPR）モデルは、このような化学種の形を予測するための簡便な方法である。①VSEPR モデルを用いると中心原子の周囲の電子対の数から分子の形を予測できる。一方で、VSEPR モデルによる構造予測には限界がある。例えば、$[SbCl_6]^-$は中心元素である 15 族の Sb の周りに（　A　）組の電子対があるため（　ア　）構造をとる。一方、$[SbCl_6]^-$を二電子還元した$[SbCl_6]^{3-}$は中心元素周りに（　B　）組の電子対が存在するが、その分子構造は VSEPR モデルから予想される構造とは異なり、$[SbCl_6]^-$と同じ（　ア　）構造となる。この事実は、一般に周期表の（　イ　）の元素において原子価殻の（　ウ　）対が分子内で非結合的な性質を持つことから説明でき、立体化学的不活性電子対効果と呼ばれる。

(i) 文章中の（A）と（B）に適切な数字を入れよ。また（ア）～（ウ）に入る適切な語句を語群より選べ。
{語群：四面体・五角両錐・八面体・五角形・上側・下側・s 電子・p 電子・d 電子・f 電子}

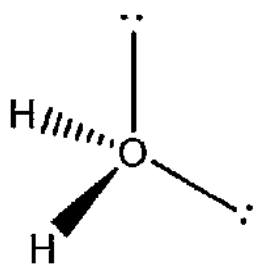
(ii) VSEPR モデルにおいて、以下の電子対の組み合わせを電子間反発が大きい順に並べよ。
{結合電子対－結合電子対、結合電子対－非共有電子対、非共有電子対－非共有電子対}

(iii) 下線部①について以下の問いに答えよ。

(a) 以下の化合物（エ）～（カ）の構造は VSEPR モデルから予想できる。VSEPR モデルから予想される構造を例にならって立体構造が分かるように描け。
（エ）SF_4　　（オ）SF_6　　（カ）$XeOF_4$

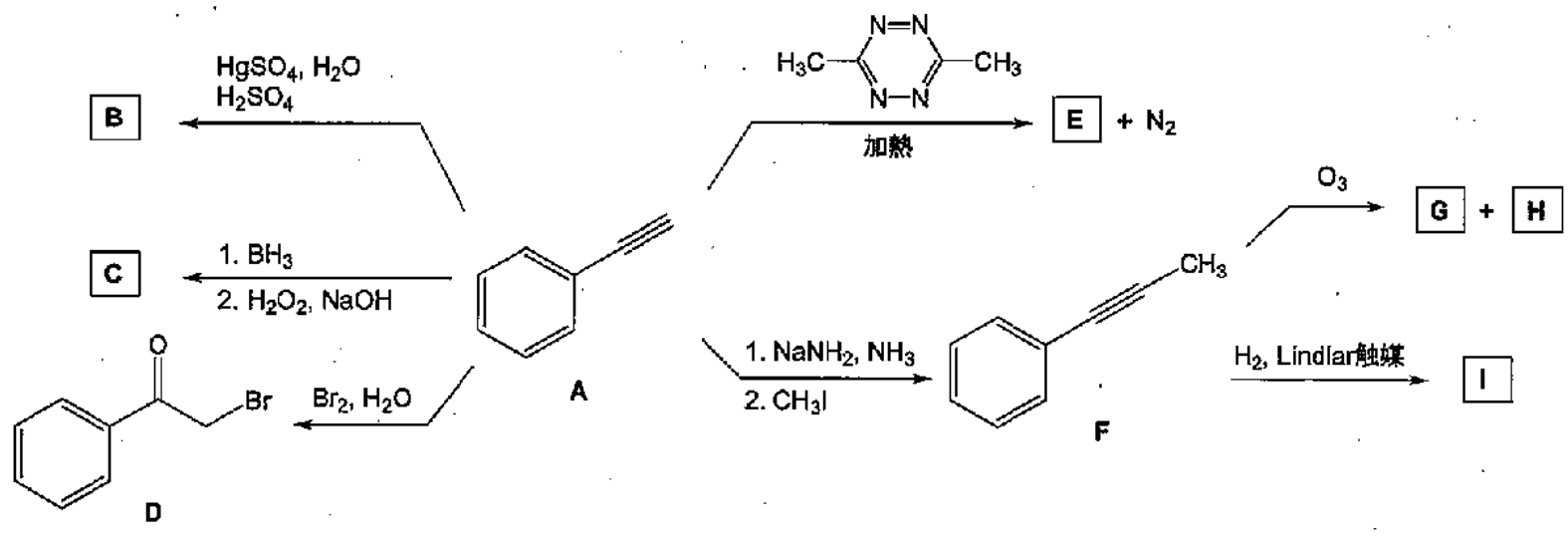
(b) SF_6と水との反応（$SF_6 + 3H_2O \rightarrow 6HF + SO_3$）のギブス自由エネルギー変化（$\Delta G$）は、298 K において、$\Delta G = -221\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$ である。一方、SF_6と水との反応は極めて遅く、SF_6は 770 K の水蒸気とも反応しない。SF_6と水との反応性について、以下の語句をすべて用いて簡潔に説明せよ。
{語句：熱力学的・速度論的・立体的・ギブス自由エネルギー変化}

【解答欄】

(i)	A		B		ア		イ		ウ	
(ii)	>					>				
(iii)	(a)	例：H_2O 	エ		オ		カ			
	(b)									

問３　次の問いに答えよ。　（１００点）

（１）次のアルキンの反応について、以下の問いに答えよ。



(i)　**B**、**C**、**E**、**G**、**H**、**I** として適切な生成物の構造式を記せ。ただし、**G** の分子量は **H** より大きい。

B	C	E	G	H	I (立体化学を明示すること)

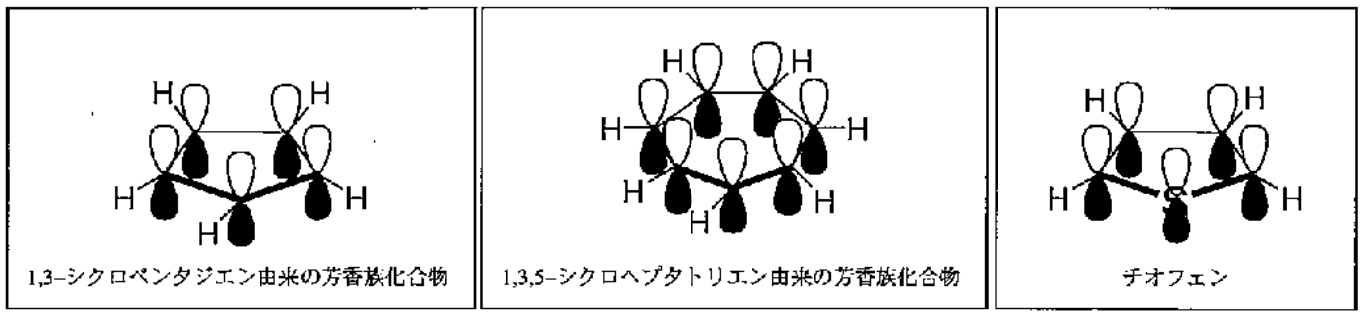
(ii)　化合物 **A** から **D** が生成する反応機構を電子の流れを表す曲がった矢印を用いて記せ。

(iii)　化合物 **A** から **F** が生成する反応において、ヨードメタンの代わりにブロモシクロヘキサンを用いたところ、**F** に対応する内部アルキン生成物は得られず、化合物 **X** が出発物質以外の主な有機化合物として得られた。化合物 **X** の構造式を記し、**X** が生成する理由を説明せよ。

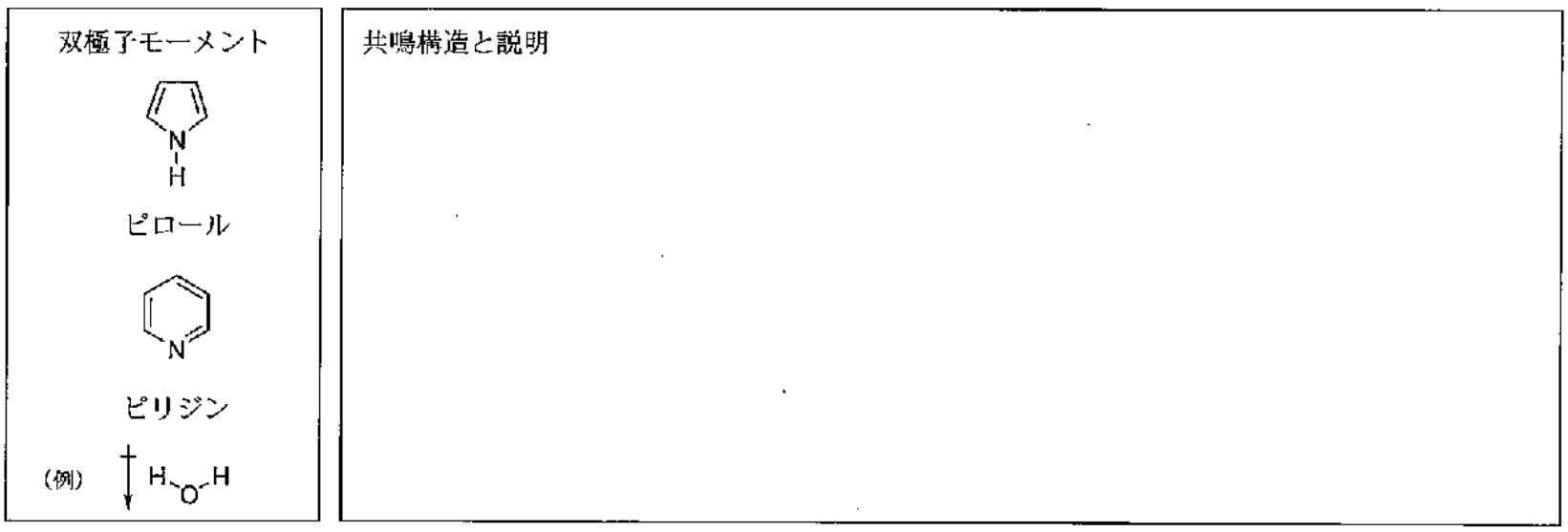
化合物 **X** の構造式	理由

（2）芳香族化合物について、以下の問いに答えよ。

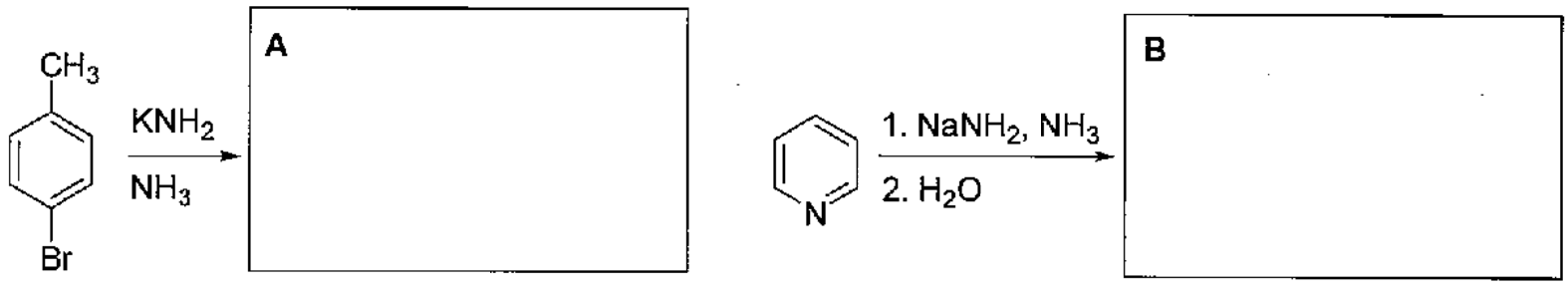
(i) ベンゼンは6つのp軌道からなる6π電子をもつ芳香族化合物である。ベンゼンの軌道図の例にならって、1,3–シクロペンタジエン、1,3,5–シクロヘプタトリエンから水素が引き抜かれて生成する芳香族化合物、およびチオフェンのp軌道に電子を書き加え、軌道図を完成させよ。



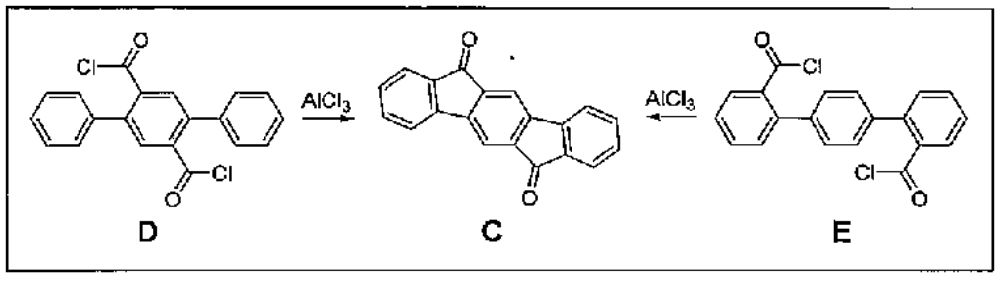
(ii) 双極子モーメントは、分子全体の極性を正から負に向かう分極の向きを示す矢印で表すことができる。水の例にならって、ピロールとピリジンの双極子モーメントを枠内の構造式の左側空白箇所に矢印で示せ。また、この方向になる理由を共鳴構造を用いて説明せよ。



(iii) 以下の反応で得られる生成物 **A** と **B** の構造式を記せ。生成物が複数存在する場合は全て記せ。



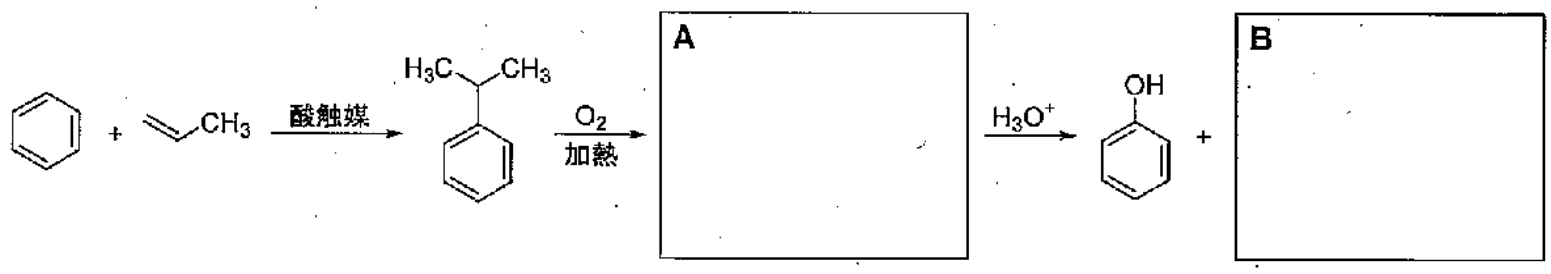
(iv) 化合物 **C** を **D** あるいは **E** から合成することを計画した。より適切な出発物質を丸で囲め。また、選んだ理由を、Friedel-Crafts アシル化反応の置換基効果の観点から簡潔に説明せよ。



理由

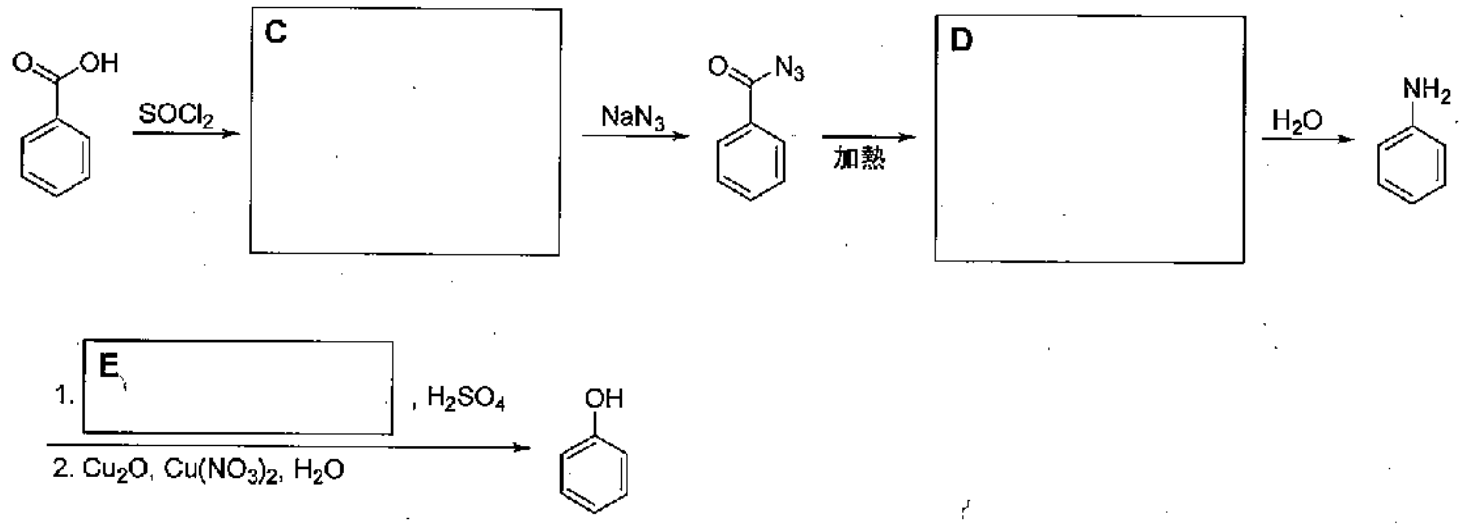
（3）フェノールの合成および反応について、以下の問いに答えよ。

(i) フェノールの工業的製法の一つを以下に示す。化合物 **A** と **B** の構造式を記すとともに、**A** からフェノールが生成する反応機構を、電子の流れを表す曲がった矢印を用いて記せ。

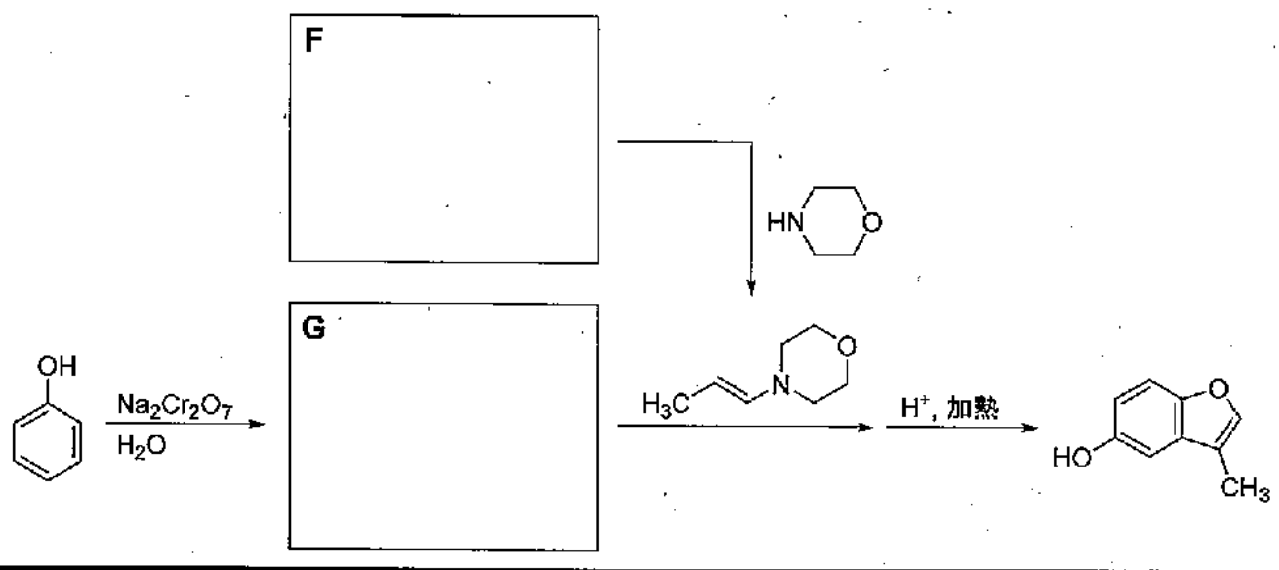


反応機構

(ii) フェノールは安息香酸から以下の経路で合成することもできる。化合物 **C** と **D** の構造式および試薬 **E** の化学式をそれぞれ記せ。

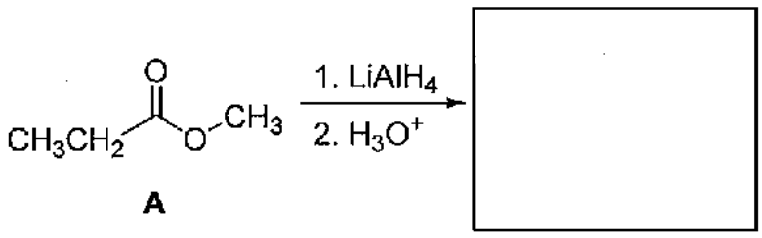


(iii) フェノールを出発物質とする以下の合成経路中の化合物 **F** と **G** の構造式をそれぞれ記せ。

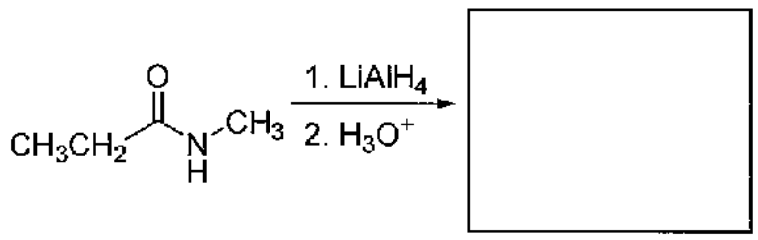


（4）カルボニル化合物について、以下の問いに答えよ。

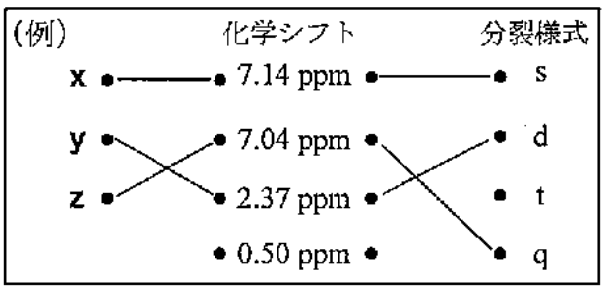
(i)　次の反応の生成物の構造式を枠内に記せ。

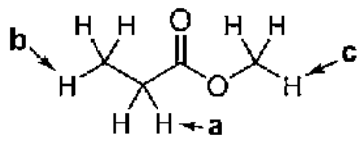


A

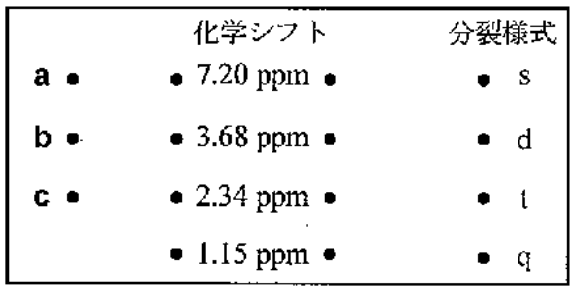


(ii)　下の枠内の例にならって、化合物 **A** の ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$)のスペクトルデータを正しい帰属になるように線で結べ（標準物質$(CH_3)_4Si$; $\delta = 0$ ppm）。シグナルの分裂様式は s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet で表している。



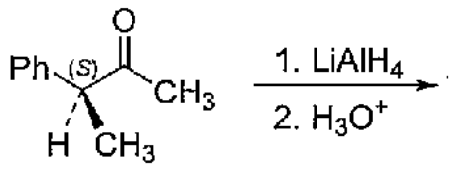


A



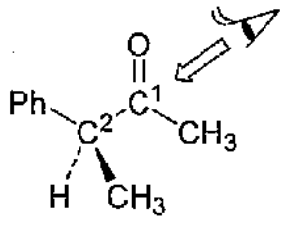
(iii)　一般的に、^{13}C NMR において、ケトンのカルボニル炭素のシグナルはエステルのそれよりも低磁場側に観測される。このことを「共鳴効果」という語句を用いて説明せよ。

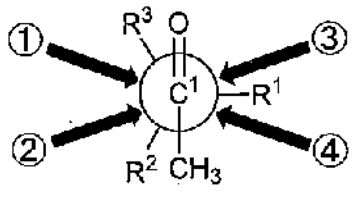
(iv)　次の反応の二つの生成物の構造式を立体化学がわかるように枠内に記せ。



+

(v)　以下に、(iv)の反応の遷移状態にいたる出発物質の Newman 投影式を示す（C^1–C^2 結合にそって眺めた時）。この遷移状態が生成比の大きいジアステレオマーを与えるとき、R^1 として最も適切なものを左下の枠内から選び丸で囲め。また、求核剤がカルボニル基に接近するときの最も適した方向を①～④の中から選んで解答し、その理由を説明せよ。





H, Ph, CH_3	求核剤の接近方向（番号で答えよ）	理由

全６問中４問を選択すること。選択した問題には○を、選択しなかった問題には×を右四角内に必ず記入のこと。また問題が複数枚にまたがるときは、すべてに○×を記入すること。

名前は書かない (Do NOT write your name)

試験科目	化学Ⅱ（物理化学１－１）

受験番号	

問１　磁気共鳴現象、およびその分光法に関する以下の問いに答えよ。　（５０点）

（１）以下の文章の空欄 ア ～ ク に入る最も適切な語句を【語句一覧】から選び、解答欄に記せ。

原子は、陽子と中性子から構成される原子核と、その周囲に存在する電子から構成されている。これら陽子、中性子、電子は、 ア のスピン量子数を持つ イ 粒子である。原子核は、そのスピン量子数によっては核磁気共鳴（NMR）現象を示す。^{1}H 原子核が磁場下に置かれた場合、核スピンは磁場の方向に配向して ウ 運動し、磁場が無い場合には エ していた核スピンエネルギー準位が分裂を起こす。この磁場によるエネルギー分裂現象は発見者にちなみ、 オ 効果と呼ばれる。一方、原子核のみならず、電子も磁場下で オ 効果を示すことから、 カ 分光法に活用されており、 キ を含む物質の分析に用いられている。 カ 分光法では、主に ク 波領域の周波数の電磁波が利用される。

【語句一覧】軌道、 回転、 歳差、 0、 1/2、 1、 整数、フェルミ、 ボース、 ゼーマン、 シュタルク、 不対電子、 非共有電子対、 縮退、 平均化、 EPR、 MRI、 マイクロ、 ラジオ、テラヘルツ

【解答欄】

ア	イ	ウ	エ
オ	カ	キ	ク

（２）原子核を構成する陽子数と中性子数の偶奇により、下記表を用いて種々の原子を分類する。これらの原子が理論的に NMR 分光法で観測可能かを判断し、「可能・不可能」のいずれかを丸で囲め。また、下記の８種類の原子全てをこの表に従って分類し、「原子の具体例」の欄に記入し、下記表を完成させよ。

原子）^{2}H, ^{4}He, ^{10}B, ^{13}C, ^{14}N, ^{15}N, ^{16}O, ^{19}F

陽子数	中性子数	NMR 分光法での観測	原子の具体例
奇数	奇数	可能・不可能	
奇数	偶数	可能・不可能	
偶数	奇数	可能・不可能	
偶数	偶数	可能・不可能	

（３）9.38 T の磁場強度を持つ一般的な NMR スペクトル測定装置を用いて、重ジメチルスルホキシドを測定溶媒とし、*N,N*-ジメチルホルムアミド（DMF）の ^{1}H NMR スペクトルを、様々な温度 (400 K～430 K) で測定した。次頁の図は、そのスペクトルの化学シフト $\delta = 3.10 \sim 2.90$ ppm（テトラメチルシラン標準）の領域の拡大図である。この領域では、DMF の窒素原子上のメチル基の ^{1}H のシグナルが観測されている。次の (i)～(iv) の問いに答えよ。答えは解答欄に記せ。ここで、プランク定数 $h = 6.63 \times 10^{-34}$ J s、気体定数 $R = 8.31$ J K^{-1} mol^{-1}、ボルツマン定数 $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ J K^{-1}、^{1}H の磁気回転比 $\gamma = 2.68 \times 10^{8}$ T^{-1} s^{-1} とする。計算問題に関しては有効数字３桁で解答せよ。

全６問中４問を選択すること。選択した問題には○を、選択しなかった問題には×を右四角内に必ず記入のこと。また問題が複数枚にまたがるときは、すべてに○×を記入すること。

名前は書かない (Do NOT write your name)

試験科目	化学Ⅱ（物理化学１－２）

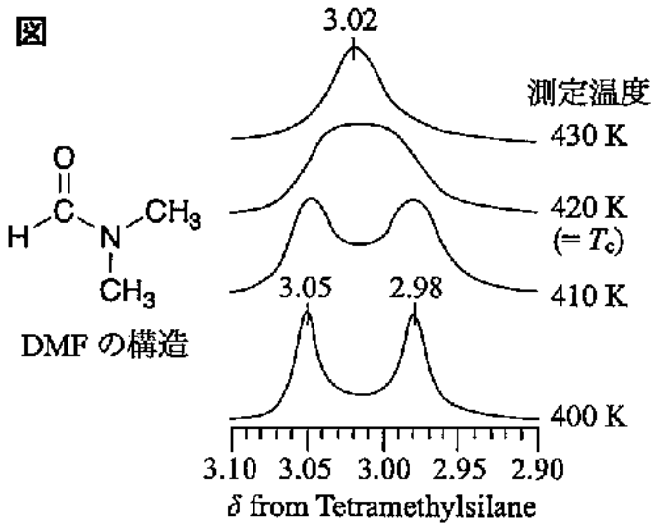
受験番号	

(i) 右図中で、シグナルは低温では二本のピークとして観測されているが、高温では１本のピークに融合している。その理由を、「結合の回転速度」という語句を用いて簡潔に記せ。

(ii) 上記 (i) のように、シグナルが融合する温度を、融合温度 T_c と言う。融合温度 T_c における、相互に交換可能な ^{1}H のシグナルの交換速度定数 k_{Tc} (s^{-1}) は右記式 (1) により表される。右図のスペクトル測定結果から、このシグナルの融合温度 T_c = 420 K における交換速度定数 k_{Tc} (s^{-1}) の値を求めよ。ここで、$\Delta\delta$ は低温時に観測される二本のピークの ^{1}H の化学シフトの差 (ppm)、ν は NMR スペクトル測定装置の ^{1}H の共鳴周波数 (MHz) である。

(iii) 融合温度 T_c (K) における交換速度定数 k_{Tc} (s^{-1}) を右記式 (2) に代入することで、その交換の活性化ギブズエネルギー $\Delta^{\ddagger}G$ ($J\,mol^{-1}$) を求めることができる。DMF のメチル基の ^{1}H シグナルの交換における $\Delta^{\ddagger}G$ の値を求めよ。

図



DMF の構造

式

$$k_{T_c} = \frac{1}{\sqrt{2}}\pi \cdot \Delta\delta \cdot \nu \qquad (1)$$

$$\Delta^{\ddagger}G = -RT_c \ln\left(\frac{k_{T_c}h}{T_c k_B}\right) \qquad (2)$$

(iv) ^{1}H NMR スペクトルにおいて、相互に交換可能な ^{1}H のシグナルが融合するためには、その交換速度定数 k (s^{-1}) が、式 (1) により表される k_{Tc} (s^{-1}) よりも大きい必要がある。また、NMR 装置の磁場強度を変えても、式 (1) 中の $\Delta\delta$ は不変である。これらを踏まえ、9.38 T よりも低い磁場強度の NMR 装置で同様の実験を行った場合、融合温度 T_c はどのように変化するかを答えよ。解答欄中の「高くなる / 低くなる / 変わらない」の中から選択して丸で囲み、その理由を簡潔に記せ。

【解答欄】

(i)

(ii)

(iii)

(iv) シグナルの融合温度 T_c は　高くなる / 低くなる / 変わらない

理由：

全６問中４問を選択すること。選択した問題には○を、選択しなかった問題には×を右四角内に必ず記入のこと。また問題が複数枚にまたがるときは、すべてに○×を記入すること。

名前は書かない (Do NOT write your name)

試験科目	化学Ⅱ（物理化学２－１）

受験番号	

問２　燃料電池に関する以下の問いに答えよ。解答は全て解答欄に記入せよ。なお、計算問題については有効数字３桁で解答し、必要ならば表１の標準電極電位、ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4$ C mol^{-1}、気体定数 R、温度 $T = 298$ K としたときの計算値 $f = F/RT = 39.0$ V^{-1} を用いてもよい。（５０点）

（１）以下の文章の［ア］～［ス］に適切な式、語句、または数値を入れよ。

酸素－水素燃料電池は［ア］の酸化と［イ］の還元反応を利用して発電する電気化学デバイスであり、表１に示すさまざまな酸化還元反応対を組み合わせて作られている。たとえば、アルカリ性電解液（pH = 14）を用いた燃料電池の正極反応と負極反応の反応式はそれぞれ［ウ］、［エ］と表され、水素の量論数を１とした場合の全反応の反応式は［オ］である。そして、標準起電力（標準電池電位）は［カ］V、反応ギブズエネルギー変化は［キ］kJ mol^{-1} と求まる。これにヒーターを接続したところ、出力電圧は 1.00 V まで低下した。水素が 1 mol 消費されるまで発熱させた時に、ヒーターを通電した電気量は［ク］C であり、その間に電池電圧が変化しなければ、発熱量は［ケ］kJ と求まる。それゆえ、［コ］kJ のエネルギーは発電には使われず、燃料電池自身の発熱等に消費されたことになる。

表１　水素と酸素が関わる酸化還元反応対と標準電極電位（V vs. SHE）

$E°(H_2O \mid H_2, OH^-)$	−0.828
$E°(H^+ \mid H_2)$	0
$E°(O_2, H_2O \mid OH^-)$	0.401
$E°(O_2, H^+ \mid H_2O_2)$	0.682
$E°(O_2, H^+ \mid H_2)$	1.23
$E°(H_2O_2, H^+)$	1.77

ヒーターを接続すると電圧が低下する主な原因は、電極に電流が流れると過電圧 η が生じるからである。１対の酸化還元反応（$Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$）について、過電圧と電流 i との関係を示す理論式として、酸化電流を正とした場合、バトラー－フォルマーの式（式１）が導かれている。

$$i = -i_0[\exp\{-\alpha nf\eta\} - \exp\{(1-\alpha)nf\eta\}] \qquad (1)$$

式中の i_0 は［サ］であり、α は［シ］と呼ばれている。この式には、酸化と還元の両方向による電流が考慮されているが、例えば $\eta >> 0$ であれば酸化反応だけを考慮すれば良いので、式は［ス］と簡略化される。

【解答欄】

ア	イ	ウ	
エ		オ	
カ	キ	ク	ケ
コ	サ	シ	ス

全６問中４問を選択すること。選択した問題には○を、選択しなかった問題には×を右四角内に必ず記入のこと。また問題が複数枚にまたがるときは、すべてに○×を記入すること。

名前は書かない (Do NOT write your name)

試験科目	化学Ⅱ（物理化学２－２）

受験番号	

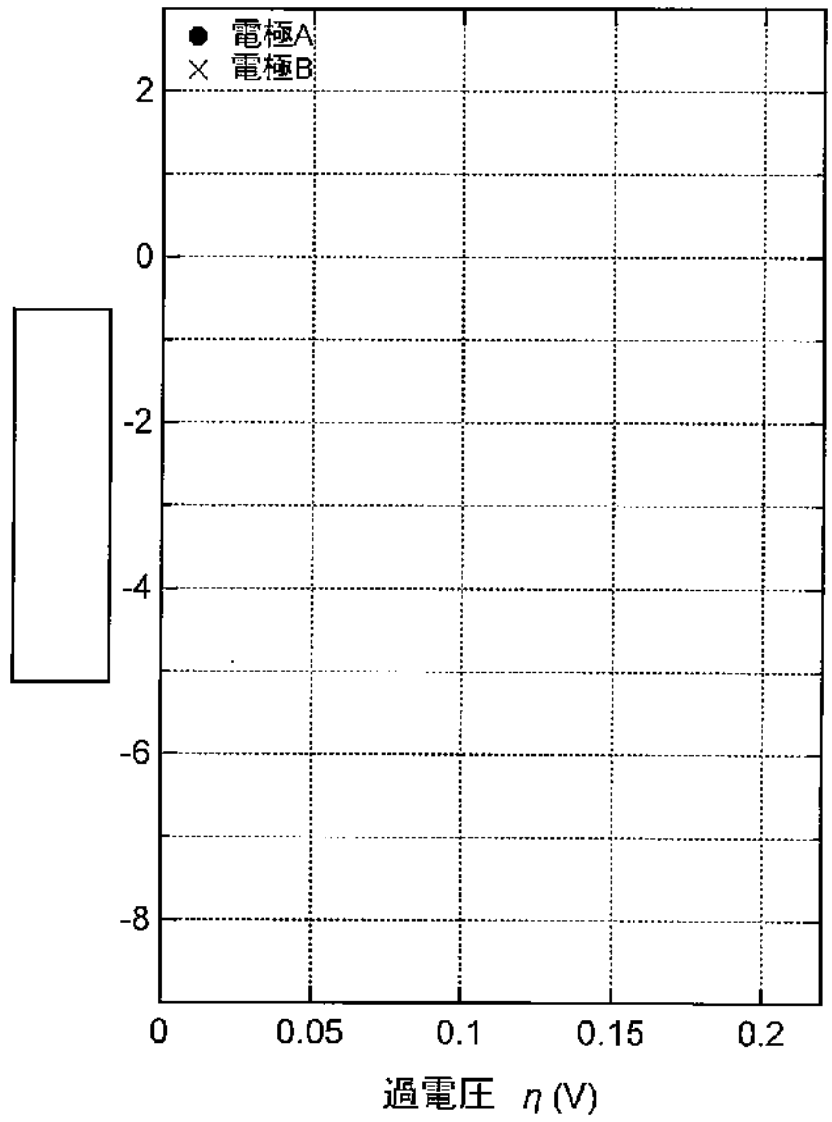
（２）燃料電池の負極反応について、電極Ａと電極Ｂの 298 K における電気化学特性を調査し、η に対する i の値を表２に示した。（１）の［　ス　］の式が成り立つと仮定し、測定の結果を適切な形に変換し、解答欄のマス目にプロットすることで、電極の性能を示すグラフを作成せよ。その際、縦軸の項目名（キャプション）を［　　］内に記入し、電極Ａを●印で、電極Ｂを×印でプロットし、おおよその線を描き入れよ。また、得られた結果より、どちらの電極を用いた方が燃料電池の性能が高くなるのかを、i_0 の値を根拠に説明せよ。

表２　水素を飽和させたアルカリ水溶液中（pH = 14）での η に対する i の値

η (V)	0.0500	0.100	0.150	0.200
電極Ａ　i (A)	0.00668	0.0581	0.496	4.22
電極Ｂ　i (A)	0.000916	0.00438	0.0209	0.101

【解答欄】

途中計算・グラフ記入欄



より性能の高い電極とその理由

全６問中４問を選択すること。選択した問題には○を、選択しなかった問題には×を右四角内に必ず記入のこと。また問題が複数枚にまたがるときは、すべてに○×を記入すること。

名前は書かない (Do NOT write your name)

試験科目	化学 II（無機化学１）

受験番号	

問３　無機固体に関する次の文章を読み、以下の問いに答えよ。解答はすべて解答欄に記入すること。　（５０点）

無機固体の物性を議論する上では、その結晶構造の理解が欠かせない。結晶中では原子や分子は三次元的に規則配列しており、その規則的配列の単位を（ ア ）という。（ ア ）は平行六面体で表され、この平行六面体の３つの稜（a, b および c）とそれらが互いになす角（α, β および γ）のことを（ イ ）という。実際の結晶がとりうる格子は、（ イ ）の値に応じて７つの晶系に分けられる。例えば、（ ウ ）系では、a, b および c、α, β および γ はそれぞれ異なる値をとるのに対し、（ エ ）系では a, b および c はすべて同じ値となり、かつ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ となる。①塩化ナトリウムは（ エ ）系に属しており、ナトリウムイオンと塩化物イオンだけでみるとそれぞれ（ オ ）配置を形成している。

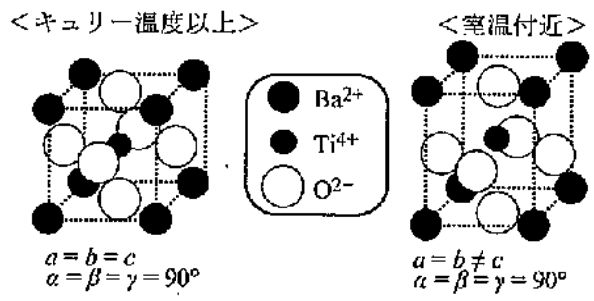
無機固体の種々の機能は、結晶構造と密接に結びついている。例えば、d 電子をもつ金属の酸化物における電気伝導性は、②規則正しく配列した金属間の d 軌道が重なり合い、部分的に充填されたバンドが形成されることで発現することがある。塩化ナトリウム型の結晶構造をとる酸化物 TiO や VO は、その代表例である。また、③誘電性を示す金属酸化物も存在する。誘電性とは、外部電場を印加した際に物質の表面に反対符号の電荷が誘起される（ カ ）現象を示す性質のことであり、外部電場を印加した際にのみ（ カ ）が生じる性質は（ キ ）、外部電場が消失しても（ カ ）が残る性質は（ ク ）とよばれる。

(i) 空欄（ ア ）～（ ク ）にあてはまる適切な語句を以下の語群から選んで記入せよ。
{語群：基本格子・格子点・単斜晶・常誘電性・面心立方格子・斜方晶・比誘電率・単純格子・正方晶・単位格子・六方最密構造・立方晶・三斜晶・強誘電性・格子定数・格子数・体心立方格子・分極}

(ii) 下線部①に関して、塩化ナトリウム結晶における Na^+–Cl^- 間距離を求めよ。解答にあたっては、アボガドロ数を $6.02 \times 10^{23}\ mol^{-1}$、塩化ナトリウム結晶の密度を $2.17\ g \cdot cm^{-3}$、モル質量を $58.5\ g \cdot mol^{-1}$ とし、単位を nm として有効数字３桁で答えよ。なお、計算過程も記すこと。

(iii) 下線部②に関して、TiO における Ti 間の d 軌道の重なりを、位相の違いがわかるように解答欄中の例に従って描け。また、解答にあたっては Ti 原子に対応する○を黒く塗りつぶすこと。なお、TiO 結晶の原子位置は Ti, O ともイオン半径の違いを考慮せず○で表している。

(iv) 下線部③に関して、代表的な誘電体としてキュリー温度が 393 K 付近である $BaTiO_3$ が知られている。右図のように $BaTiO_3$ はキュリー温度の上下で異なる結晶構造をとり、室温付近では（ ク ）の特性を示す。$BaTiO_3$ が室温付近で（ ク ）の特性を示す理由を簡潔に答えよ。



【解答欄】

(i)	(ア)	(イ)	(ウ)	(エ)
	(オ)	(カ)	(キ)	(ク)
(ii)		(iii)		例
(iv)				

全６問中４問を選択すること。選択した問題には○を、選択しなかった問題には×を右四角内に必ず記入のこと。また問題が複数枚にまたがるときは、すべてに○×を記入すること。

名前は書かない (Do NOT write your name)

試験科目	化学 II（無機化学 2−1）

受験番号	

問４　次の文章を読み、以下の (i) ～ (v) に答えよ。解答はすべて次頁の解答欄に記入すること。　（５０点）

ヘキサアクア鉄(II)イオン $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ やペンタカルボニル鉄 $Fe(CO)_5$ は様々な鉄錯体へと変換される。例えば、$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ を酸化すると $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ が生じる。その結果、結晶場分裂パラメーター Δ_{oct} は（ ア ）なる。$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ の水溶液は淡緑色であるが、６つのシアン化物イオン (CN^-) を反応させると $[Fe(CN)_6]^{4-}$ の黄色溶液へと変化する。一方、$Fe(CO)_5$ を酢酸溶液中において光分解すると、気体 **1** の発生を伴いながら $Fe_2C_9O_9$ の組成で表される錯体 **A** が生じる (式１)。

$$2\,Fe(CO)_5 \xrightarrow{h\nu} \text{錯体A} + \text{気体1} \quad (\text{式1})$$

錯体 **A** の赤外スペクトルにおいては、η^1-CO 配位子および μ-CO 配位子に特徴的な C–O 伸縮振動が観測される。また $Fe(CO)_5$ は H_2O と反応して、気体 **2** の発生を伴いながらヒドリド配位子を有する *cis*-$FeH_2(CO)_4$ (錯体 **B**) を与える (式２)。

$$Fe(CO)_5 \xrightarrow{H_2O} \text{錯体B} + \text{気体2} \quad (\text{式2})$$

錯体 **B** は CO 存在下において気体 **3** の発生を伴いながら $Fe(CO)_5$ へと変換される (式３)。

$$\text{錯体B} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \text{錯体C} \xrightarrow{CO} Fe(CO)_5 + \text{気体3} \quad (\text{式3})$$

この変換過程は $Fe(\eta^2\text{-}H_2)(CO)_4$ (錯体 C) を経由して進行する。さらに $Fe(CO)_5$ のカルボニル配位子は、アルケンと容易に配位子交換する。例えば、(*E*)-2,4-ペンタジエン-1-オールと $Fe(CO)_5$ との反応により２分子の気体 **1** が解離しながら錯体 **D** が生じ、これを HBF_4 で処理することで錯体 **E** が得られる (式４)。

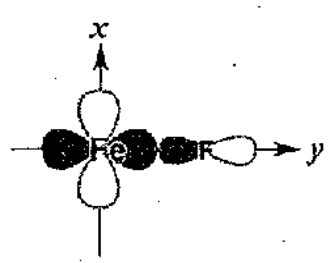
(i)　（ ア ）に入る適切な語を、解答欄中の選択肢から選び、丸で囲め。

(ii)　$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ と $[Fe(CN)_6]^{4-}$ の結晶場安定化エネルギーをそれぞれ Δ_{oct} を用いて記せ。なお、電子対形成エネルギーの寄与は無視せよ。

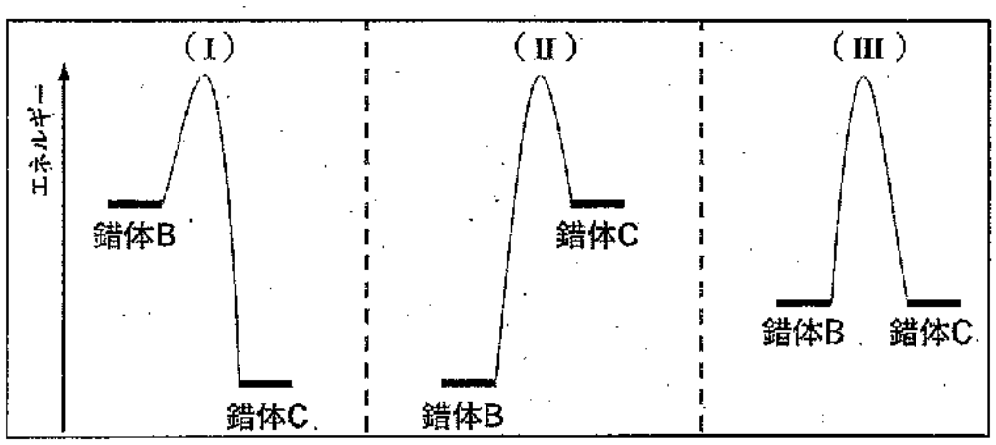
(iii)　錯体 **A**、**B**、**D**、**E** の構造および気体 **1**~**3** の分子式を解答欄に記せ。化合物の立体構造が分かるように描くこと。なお、錯体 **A** における２つの Fe 間には結合が存在し、それぞれの Fe 中心は６つの炭素原子と結合している。

(iv)　錯体 **C** について ① Fe の $3d_{z^2}$ 軌道と η^2-H_2 配位子の σ_g 軌道との結合性相互作用および ② Fe の $3d_{xz}$ 軌道と η^2-H_2 配位子の σ_u* 軌道の結合性相互作用を、例にならいそれぞれ図示せよ。Fe 原子と CO 配位子間の相互作用は無視してよい。

例）
Fe の $3d_{x^2-y^2}$ 軌道と F の $2p_y$ 軌道との結合性相互作用



(v)　錯体 **B** と錯体 **C** との間の変換は可逆であり、錯体 **B** から錯体 **C** が生じる反応速度定数 k_1 と逆反応の反応速度定数 k_2 の大きさは顕著に異なる。この時、錯体 **B** と錯体 **C** との間の変換過程を表すエネルギー図として、最も適切なものを右図（ I ）～（ III ）から選び、記号で答えよ。さらに、その選択肢が適切と考えた理由を説明せよ。



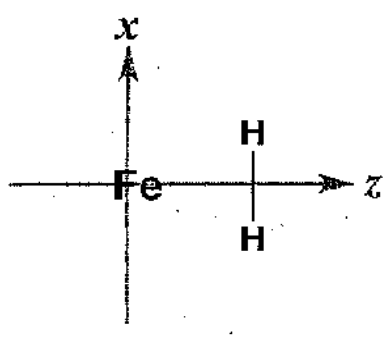
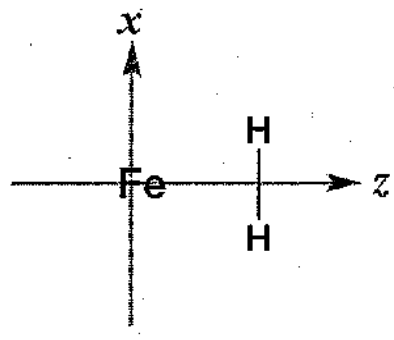
全６問中４問を選択すること。選択した問題には○を、選択しなかった問題には×を右四角内に必ず記入のこと。また問題が複数枚にまたがるときは、すべてに○×を記入すること。

名前は書かない (Do NOT write your name)

試験科目	化学Ⅱ（無機化学２－２）

受験番号	

【解答欄】

(i)	大きく　・　小さく		
(ii)	$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$: Δ_{oct}		$[Fe(CN)_6]^{4-}$: Δ_{oct}
(iii)	錯体 A :		錯体 B :
	錯体 D :		錯体 E :
	気体 1 :	気体 2 :	気体 3 :
(iv)	①の相互作用 : 		②の相互作用 : 
(v)	最も適切なエネルギー図 : ＿＿＿＿＿＿ 理由 :		

全６問中４問を選択すること。選択した問題には○を、選択しなかった問題には×を右四角内に必ず記入のこと。また問題が複数枚にまたがるときは、すべてに○×を記入すること。

名前は書かない (Do NOT write your name)

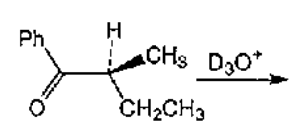
試験科目	化学II（有機化学１－１）

受験番号	

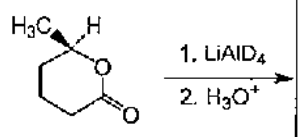
問５　以下の問いに答えよ。　（５０点）

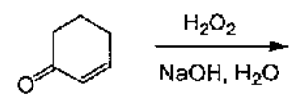
（１）　以下に示す反応の反応機構を電子の流れを表す曲がった矢印を用いて示し、生成物を記せ。生成物については、得られる立体異性体をすべて記せ。

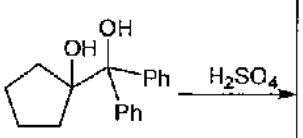
反応機構　　生成物



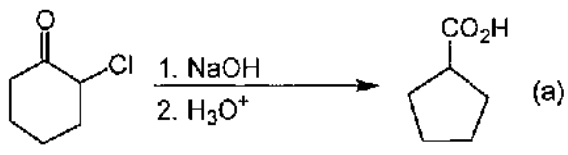
出発物質のH/D交換生成物



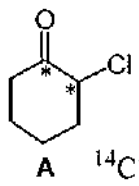




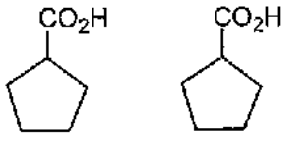
（２）2-クロロシクロヘキサノンを塩基で処理すると、式（a）のようにシクロペンタンカルボン酸が生成する。2-クロロシクロヘキサノンの＊印の炭素が ^{14}C で標識された化合物 **A** を用いると、標識炭素の位置が異なる二種類のシクロペンタンカルボン酸が得られる。枠内の構造式に標識された炭素を示す＊印を書き加えよ。また、二種類の生成物が得られる理由を中間体の構造を示しながら説明せよ。



(a)



A　^{14}Cで標識された化合物

標識炭素の位置が異なる二種類の生成物	理由
 （標識された炭素に＊を加えよ。）	

全６問中４問を選択すること。選択した問題には○を、選択しなかった問題には×を右四角内に必ず記入のこと。また問題が複数枚にまたがるときは、すべてに○×を記入すること。

名前は書かない (Do NOT write your name)

試験科目	化学Ⅱ（有機化学１－２）

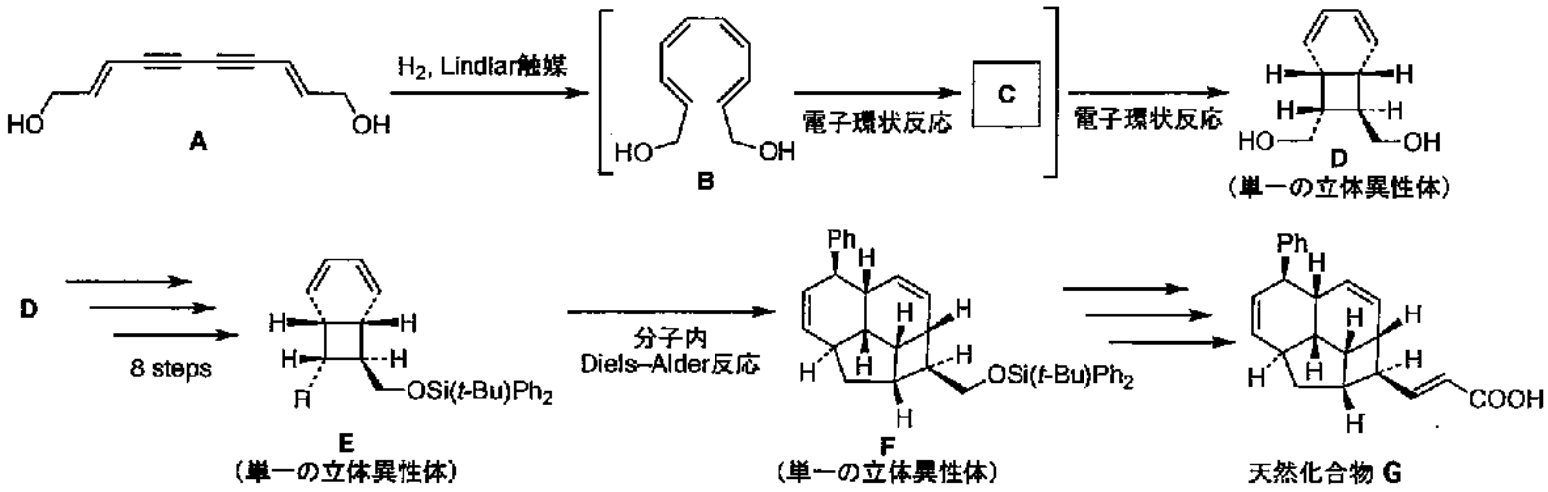
受験番号	

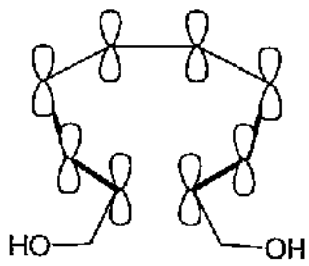
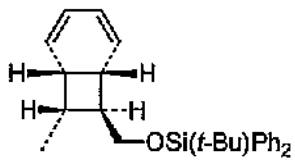
（３）ペリ環状反応に関する以下の問いに答えよ。

(i) ジイン **A** を Lindlar 触媒により接触水素化すると、化合物 **B** が生じた後、二つの連続する電子環状反応が熱的に進行し、化合物 **D** が単一の立体異性体として生成する。化合物 **C** の構造式を立体化学がわかるように記せ。

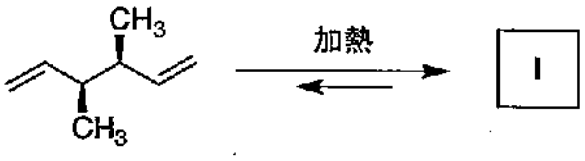
(ii) 中間体 **B** から **C** に至る反応に関わる軌道の位相を、下記の例にならって下枠内の化合物の骨格上に記せ。

(iii) 天然化合物 **G** の前駆体 **F** は、ジオール **D** から誘導できる化合物 **E** の分子内 Diels–Alder 反応により単一の立体異性体として合成できる。化合物 **E** の構造式を完成させるために、置換基 R の構造式を立体化学がわかるように下枠内の化合物の骨格に書き加えよ。

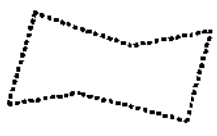


(i) 化合物 **C** の構造式	(ii) 軌道の位相	軌道の位相の例	(iii) 化合物 **E** の構造式
			

(iv) 次に示すジエン **H** の[3,3]シグマトロピー反応では、六員環のいす形遷移状態を経て生成物 **I** を生じる。生成物 **I** の構造式を立体化学がわかるように記せ。さらに、下枠内に示した破線を利用して、適切な結合および置換基を書き加えて、遷移状態の構造を完成させよ。



H

(iv) 生成物 **I** の構造式	(iv) 遷移状態の構造
	

全６問中４問を選択すること。選択した問題には○を、選択しなかった問題には×を右四角内に必ず記入のこと。また問題が複数枚にまたがるときは、すべてに○×を記入すること。

名前に書かない (Do NOT write your name)

試験科目	化学Ⅱ（有機化学２－１）	受験番号	

問６　以下の問いに答えよ。　（５０点）

（１）六員環化合物について、以下の問いに答えよ。

(i) 4–*tert*–ブチルシクロヘキサノールは *cis* 体に比べ *trans* 体の方が 2.9 kJ/mol 安定である。それぞれの安定な立体配座を図示し、その理由を記せ。

(ii) 4–*tert*–ブチルシクロヘキサノールを無水酢酸でアセチル化する反応は、アルコールの無水酢酸への付加体を中間体とする２段階反応であり、*trans* 体を出発物質とした反応エネルギー図は解答欄(iii)の中の図のように表される。以下の *trans* 体と *cis* 体の反応速度の違いについての説明文において、①～⑧にあてはまる適当な語句を下の語群の中から選べ。また、㋐にあてはまる等号または不等号を記せ。同じ語句を何度使ってもよい。

［説明文］

「中間体は出発物質に比べて立体的に［ ① ］置換基を有していることになるので、［ ② ］の影響を考えると、中間体における *trans* 体と *cis* 体のエネルギー差は、2.9 kJ/mol よりも［ ③ ］。出発物質から中間体までの反応は［ ④ ］過程であるため、Hammond の仮説によると［ ⑤ ］における構造は、［ ⑥ ］の構造により近いことが予想される。よって、［ ⑤ ］における *trans* 体と *cis* 体のエネルギー差は 2.9 kJ/mol よりも［ ⑦ ］。したがって、$\Delta G^{\ddagger}_{trans}$［ ㋐ ］$\Delta G^{\ddagger}_{cis}$、すなわち *trans* 体の反応速度の方が［ ⑧ ］。」

［語群］大きい、小さい、電子求引性、電子供与性、出発物質、生成物、中間体、基底状態、遷移状態、励起状態、吸エルゴン、発エルゴン、アノマー効果、誘起効果、1,3–ジアキシアル相互作用

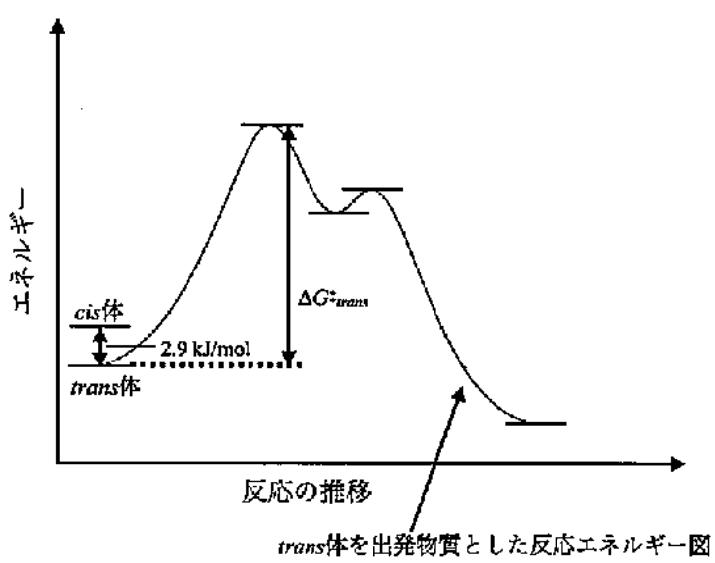
(iii) (ii)の説明文にある各状態における *cis* 体と *trans* 体のエネルギー差が明確になるように、*cis* 体を出発物質とした反応エネルギー図を書き加えよ。

(iv) グルコースのα体とβ体は、鎖状構造を介して平衡にある。この平衡反応は酸により触媒されることが知られている。α体からβ体への異性化の反応機構を電子の流れを表す曲がった矢印を用いて記せ。

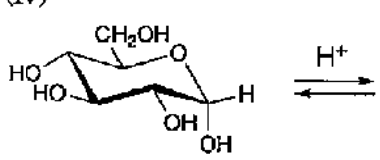
【解答欄】

(i)	*cis* 体	*trans* 体	理由		
(ii)	①	②	③	④	⑤
	⑥	⑦	⑧		㋐

(iii)



(iv)



α体

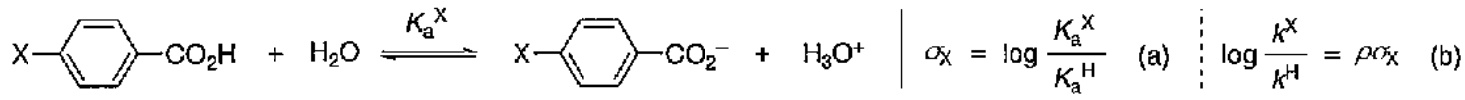
全６問中４問を選択すること。選択した問題には○を、選択しなかった問題には×を右四角内に必ず記入のこと。また問題が複数枚にまたがるときは、すべてに○×を記入すること。

名前は書かない (Do NOT write your name)

試験科目	化学Ⅱ（有機化学２－２）

受験番号	

（２）ある置換基Ｘを有する安息香酸の酸解離定数 K_a^X と、置換基をもたない単純な安息香酸（Ｘ＝Ｈ）の酸解離定数 K_a^H を用いて、置換基Ｘに対する固有の定数として置換基定数 σ_X が式 (a) のように定義されている。この置換基定数 σ_X に対して、ベンゼン誘導体の反応の反応速度定数 k^X および k^H の間には、反応定数 ρ を用いて、式 (b) のような関係が成立するという経験則が知られている。これを Hammett 則という。

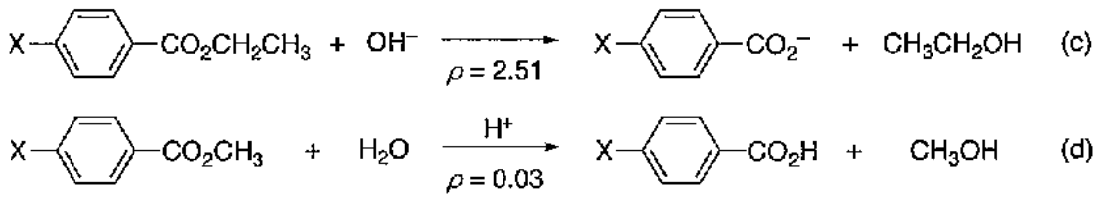


$$\sigma_X = \log \frac{K_a^X}{K_a^H} \quad (a) \qquad \log \frac{k^X}{k^H} = \rho\sigma_X \quad (b)$$

(i) p-メトキシ基の置換基定数 σ_{OMe} の符号は正と負のどちらか。理由とともに答えよ。

符号	理由

以下の式 (c)、(d) は、塩基性および酸性条件下でのエステルの加水分解反応とその反応定数を示している。



(ii) 式 (c) の反応速度の置換基効果を説明した以下の文章に含まれる括弧内に適切な語句を記せ。また、下線を付した中間体の構造式を記せ。

式 (c) の反応定数 ρ の値が 2.51 となることから、置換基Ｘが電子（　　）基である場合、この反応の反応速度が大きくなることがわかる。これは、<u>反応の律速段階に関わる中間体</u>が、（　　）電荷を帯びており、これが安定化を受けることで、律速段階における活性化エネルギーが下がるからである。	中間体の構造式

(iii) 式 (d) の反応機構を、電子の流れを表す曲がった矢印を用いて記せ。

(iv) 式 (c) に比べて、式 (d) は、反応定数 ρ の絶対値が非常に小さい。これは、式 (d) の反応の反応速度が、置換基Ｘにあまり依存しないことを意味している。この理由を反応機構の観点から説明せよ。

(v) Hammett 則は、一般的にオルト置換体では成立しない。この理由を述べよ。