

試験科目 化学 I 1 / 9

受験番号

問1 (1) ~ (3) の各問いに答えよ。解答は解答欄に記入すること。 (100点)

(1) 高分子のモル質量に関する以下の文章を読み、各問いに答えよ。

合成高分子は一般的に、さまざまな鎖の長さでモル質量を持った分子の混合体である。この混合体の分散を考慮した平均的なモル質量として、アモル質量 M_n と イモル質量 M_w がある。モル質量 M_i の分子数を N_i (i は i 番目の分子を示す) とすると、 M_n と M_w はそれぞれ式①と②で与えられる。

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad \cdots \text{①}, \quad M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad \cdots \text{②}$$

また、分散度 D は エ と定義され、完全に単一のモル質量からなる高分子 (単分散) の時、 $D = \text{オ}$ となる。これら平均モル質量や分散度を測定する代表的な手法として、サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) が挙げられる。㊸SEC では多孔質のゲルを充填したカラムに高分子溶液を一定の流速で通過させ、㊹各溶出時間における示差屈折計からの信号 (RI 強度) のプロファイル解析することで、平均モル質量を計算できる。

(i) 空欄 ア ~ オ に入る語句、数式あるいは数値を解答欄に記せ。

(ii) 下線㊸に関して、モル質量が大きい高分子は溶出時間が短い、長いかを根拠と共に述べよ。

(iii) 下線㊹に関して、溶出時間をモル質量に換算するには、モル質量が既知で単分散の標準高分子を基にした校正曲線を用いる。SEC プロファイルを校正した結果、図 1 が得られた (ベースラインは補正済)。このプロファイル上の●、▲、■の点の値は表 1 の通りである。この合成高分子のモル質量の分散が、これら 3 点で示す単分散な高分子の混合物で近似できるとしたとき、この合成高分子の M_n を有効数字 2 桁で計算せよ。ただし、RI 強度は検出部を通過する高分子の質量に比例するものとする。

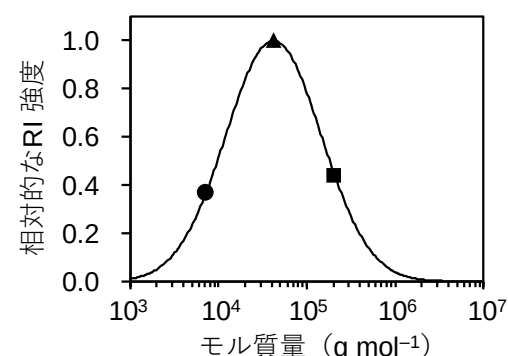


図 1. 校正曲線を用いて溶出時間をモル質量に換算した SEC プロファイル。

表 1. 図 1 中の点の値。

点	モル質量 (g mol ⁻¹)	RI 強度
●	7.00×10^3	0.370
▲	4.10×10^4	1.000
■	2.00×10^5	0.440

【解答欄】

(i)	ア	イ	ウ	エ	オ
(ii)					(iii)

(2) 高分子の大きさに関する以下の文章を読み、各問いに答えよ。

引力的または斥力的相互作用が一切ない、長さ L の単量体からなる高分子鎖の最も簡単なモデルは 3 次元自由連結鎖である。この 3 次元自由連結鎖モデルでは、㊺末端間距離が r と $r + dr$ の範囲にある確率 $f(r)dr$ は式③で与えられる (n : 重合度)。また、この式を基に㊻高分子の大きさの指標である末端間の根平均二乗距離 R_{rms} (式④) を計算できる。なお、以下の各問いでは必要に応じて式⑤と⑥の積分公式を使ってよい。

$$f(r)dr = Ar^2 \exp(-a^2 r^2) dr, \quad a = \left(\frac{3}{2nL^2} \right)^{1/2} \quad \cdots \text{③}, \quad R_{rms}^2 = \int_0^\infty r^2 f(r) dr \quad \cdots \text{④}$$

$$\int_0^\infty r^2 \exp(-br^2) dr = \frac{1}{4} \left(\frac{\pi}{b^3} \right)^{1/2} \quad \cdots \text{⑤}, \quad \int_0^\infty r^4 \exp(-br^2) dr = \frac{3}{8b^2} \left(\frac{\pi}{b} \right)^{1/2} \quad \cdots \text{⑥}$$

試験科目	化学 I	2 / 9
------	------	-------

受験番号	
------	--

- (i) 下線㉔に関して、式③の係数 A を a を使って表せ。導出過程も記載すること。
(ii) 下線㉕に関して、 R_{rms} を n と L を使って表せ。導出過程も記載すること。

【解答欄】

(i)	
(ii)	

(3) 高分子の溶解に関する以下の文章を読み、各問いに答えよ。

まず、分子 A と溶媒分子 B を混合したときの混合ギブズエネルギー $\Delta_{\text{mix}}G$ を考える。A と B の分子数をそれぞれ N_A 、 N_B とすると、A と B のモル分率はそれぞれ $x_A =$ カ 、 $x_B =$ キ である。A 分子同士、B 分子同士、および A 分子と B 分子の相互作用の平均エネルギーがすべて同じである場合を理想溶液と呼び、混合エンタルピーはゼロとなる。この時、 $\Delta_{\text{mix}}G$ は式⑦で与えられる。

$$\Delta_{\text{mix}}G = kT(N_A \ln x_A + N_B \ln x_B) \quad \cdots \textcircled{7}$$

ここで、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。この場合、混合エントロピー $\Delta_{\text{mix}}S$ は ク となる。

次に高分子溶液の場合の混合ギブズエネルギー $\Delta_{\text{mix}}G^p$ を考える。単分散の高分子 A の重合度を p ($\gg 1$)、分子数を N_A とすると、上記と同じ理想溶液の時、高分子物理の理論から $\Delta_{\text{mix}}G^p$ は式⑧と導かれる。

$$\Delta_{\text{mix}}G^p = kT(N_A \ln y_A + N_B \ln y_B) \quad \cdots \textcircled{8}$$

ただし、 y_A と y_B はそれぞれ高分子 A と溶媒分子 B の体積分率である。この時、高分子溶液の混合エントロピー $\Delta_{\text{mix}}S^p$ は ケ となる。

(i) 空欄 カ ～ ケ に入る数式を解答欄に記せ。

ただし、 ク と ケ の解答にはそれぞれ x_A 、 y_A を含めること。

- (ii) 分子数 N_A 、重合度 p の高分子 A 溶液 (図 2a) と分子数 pN_A の分子 A 溶液 (図 2b) の、それぞれの混合エントロピーを比べた時、どちらが大きいかもしくは等しいかを $\Delta_{\text{mix}}S^p$ と $\Delta_{\text{mix}}S$ の差を計算することで答えよ。ただし、図 2 の模式図に示すように、高分子 A の単量体の体積、分子 A の体積および溶媒分子 B の体積はすべて等しいとし、溶媒分子数 N_B は両溶液で同数とする。

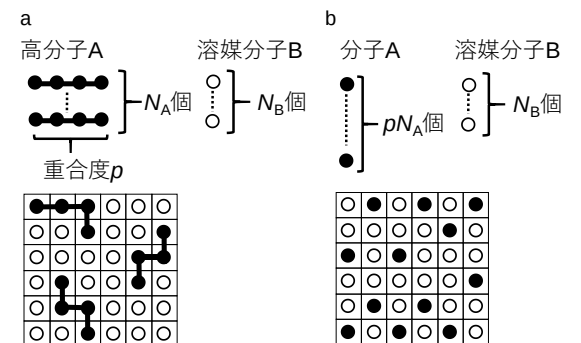


図 2. a) 高分子 A と溶媒分子 B を混合した模式図。b) 分子 A と溶媒分子 B を混合した模式図。

【解答欄】

(i)	カ	キ	ク	ケ
(ii)				

試験科目	化学 I	3 / 9
------	------	-------

受験番号	
------	--

問 2 以下の問いに答えよ。解答はすべて次頁の解答欄に記入すること。 (100点)

(1) 炭素およびその関連化合物に関する次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

炭素は様々な (ア) を持つ元素である。その 1 つに黒鉛があげられる。黒鉛は (イ) 混成の炭素原子同士が結合した (ウ) 構造からなり、①異方的な電気伝導性を示す。一方、他の (ア) であるダイヤモンドにおいては、炭素原子は (エ) 混成をとる。また、既知物質の中で最も硬く、絶縁体としての性質を示す。さらに炭素の分子性 (ア) であるフラーレン類のうち、最小単位である C_{60} はサッカーボール状の構造を持つ。そのすべての炭素原子は (オ) であり、 ^{13}C NMR スペクトルでは (A) 本のシグナルが観測される。また、三重に縮重したエネルギー準位の低い LUMO を持つことから (カ) されやすく、これを利用した応用が様々に展開されている。

炭素は安定な酸化物として② CO や CO_2 を形成する。 CO は炭化水素の不完全燃焼により生じる毒性の高い気体である一方、カルボニル化試薬や配位子としての有用性が高く、合成化学において広く用いられている。 CO_2 は炭化水素の完全燃焼や、動物の呼吸で生じ、地球上の大気の約 0.04% の体積を占める。また、③赤外線を吸収するため、温室効果をもたらす。炭素の亜酸化物④ C_3O_2 は振動基底状態では直線構造を有する。

(i) 文章中の空欄 (ア) ~ (カ) にあてはまる適切な語句を以下の語群より選べ。また、(A) にあてはまる適切な数字を記入せよ。

{語群：同素体・ sp^3 ・平面・ sp^2 ・ sp ・同位体・酸化・還元・等価・直線型・非等価}

(ii) 下線①に関して、その理由を、以下に示す語群中の語句をすべて使って説明せよ。

{語群： π 結合・非局在化・ファンデルワールス相互作用・平行・垂直}

(iii) (a) 下線②に関して、解答欄の図は CO の分子軌道のエネルギー準位を模式的に示したものである。異なるスピン状態を示すものとして上向き、もしくは下向き矢印を図に記入し、 CO の基底状態の電子配置を示せ。また、それぞれの軌道は σ 軌道、 π 軌道のどちらか。解答欄の () 内に σ または π を書き入れよ。なお 1s 原子軌道からなる分子軌道のエネルギー準位は省略しており、*は反結合性軌道であることを表す。

(b) (a) の結果をもとに、 CO の結合次数が 3 となる理由を、結合次数の算出法を含めて説明せよ。

(iv) 下線③に関して、 CO_2 の取り得る 4 つの振動モードのうち、伸縮振動に対応する 2 つのモードを解答欄の原子上に矢印を書き入れて示せ。また赤外不活性となるのはどちらか。解答欄中、該当する方の () に丸を記入せよ。

(v) 下線④に関して、解答欄の例にならい以下の問いに答えよ。

(a) 振動基底状態の C_3O_2 のルイス構造を描け。なお、電荷の偏りはないものとする。

(b) C_3O_2 と等電子的な分子 $[OCNCO]^+$ は折れ曲がり構造をもつ。 $[OCNCO]^+$ のルイス構造を描け。

試験科目	化学 I	4 / 9
------	------	-------

受験番号	
------	--

【解答欄】								
(i)	ア		イ		ウ		エ	
	オ		カ		A			
(ii)								
(iii)	(a)	↑ エネルギー	— ()*		(b)			
			— — ()*					
			— ()					
			— — ()					
			— σ*					
			— ()					
			CO					
(iv)			振動モードその 1 ()		振動モードその 2 ()			
			O = C = O		O = C = O			
(v)	(a)		(b)		例：炭酸イオンのルイス構造			
					●●●●●●●●●● O=C(O-)(O-) ●●●●●●●●●●			

試験科目	化学 I	5 / 9
------	------	-------

受験番号	
------	--

(2) アンモニア (NH₃) は①ハーバー・ボッシュ法により工業的に合成される。アンモニア分子は (ア) 軸を持ち、また X つの (イ) 面を持つことから (ウ) 点群に属する。②アンモニアを次亜塩素酸ナトリウム (NaClO) と反応させると、ヒドラジン水和物 (N₂H₄・H₂O) が得られる。ヒドラジン分子は気相中で③ゴーシュ配座が最も安定となる。ゴーシュ配座のヒドラジン分子は (エ) 軸を持ち、対称面を持たないため (オ) 点群に属する。アンモニアとフッ素 (F₂) との反応により、半導体製造に用いられる三フッ化窒素 (NF₃) を合成することができ、この分子はアンモニアと比較して Y 双極子モーメントと Z ルイス塩基性を持つ。三フッ化窒素を銅粉末とともに加熱すると、四フッ化二窒素 (N₂F₄) が得られる。④この分子ではアンチ配座が安定となり (カ) 軸と直行する (キ) 面を持つことから (ク) 点群に属する。

- (i) (ア) ~ (ク) に入る適切な記号を下記より選べ。同じ記号を複数回用いても良い。
{記号: C₂・C₃・S₂・S₃・C_{2v}・C_{3v}・C_{2h}・C_{3h}・T_d・O_h・σ_h・σ_v}
- (ii) 文章中の X に入る適切な数字を答えよ。また Y および Z に適切な語句を解答欄中の選択肢から選び丸で囲め。
- (iii) (a) 下線①について、下に示す平衡反応の 298 K および 700 K における Δ_rH°, Δ_rS° が下記の数値となる場合、各温度における Δ_rG° および ln K の値を有効数字 3 桁で求めよ。ただし気体定数を 8.31 J K⁻¹ mol⁻¹ とする。
- $$\frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2 \xrightleftharpoons{K} \text{NH}_3$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ (298 \text{ K}) &= -45.9 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta_r S^\circ (298 \text{ K}) = -99.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ \Delta_r H^\circ (700 \text{ K}) &= -52.7 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta_r S^\circ (700 \text{ K}) = -114.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$
- (b) ハーバー・ボッシュ法における窒素 (N₂) と水素 (H₂) の反応は、どのような条件下 (温度および圧力) で行うのが適切と考えられるか答えよ。またその理由を簡潔に説明せよ。
- (iv) 下線②の反応について、反応式を書け。
- (v) 下線③と④について、ゴーシュ配座のヒドラジン分子およびアンチ配座の四フッ化二窒素分子をそれぞれニューマン投影式により図示せよ。窒素原子は省略して良いが、孤立電子対は省略せず「:」の記号で示すこと。

【解答欄】

(i)	ア		イ		ウ		エ	
	オ		カ		キ		ク	
(ii)	X		Y	大きい ・ 小さい		Z	強い ・ 弱い	
(iii)	(a)	Δ _r G° (298 K)	kJ mol ⁻¹		ln K (298 K)	Δ _r G° (700 K)	kJ mol ⁻¹	
	(b)							
(iv)								
(v)	ヒドラジン分子				四フッ化二窒素分子			

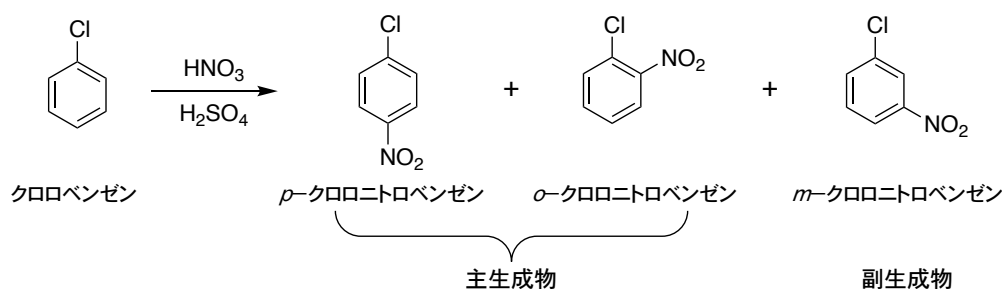
問3 以下の問いに答えよ。

(100点)

(1) クロロベンゼンのニトロ化反応について、以下の問いに答えよ。

- (i) この反応において、硝酸と硫酸から求電子剤が生じる化学反応式を解答欄に記せ。
- (ii) この反応では、以下に示すように *p*-および *o*-クロロニトロベンゼンが主生成物として、*m*-クロロニトロベンゼンが副生成物として生じる。この位置選択性が生じる理由を、下に示す語句を全て用いて解答欄内に収まるように説明せよ。また、各生成物へと至る反応中間体の共鳴構造を記せ。なお、共鳴構造の一部は解答欄中に示している。

【語句】遷移状態・活性化エネルギー・共鳴構造・反応中間体

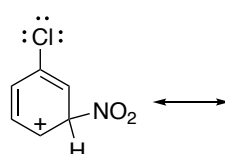
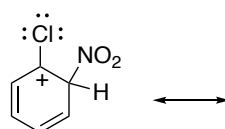
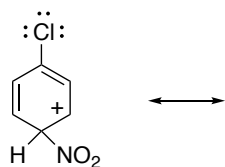


【解答欄】

(i)

位置選択性が生じる理由

(ii)



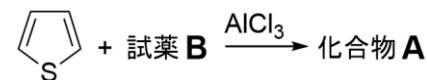
試験科目

化学 I

7 / 9

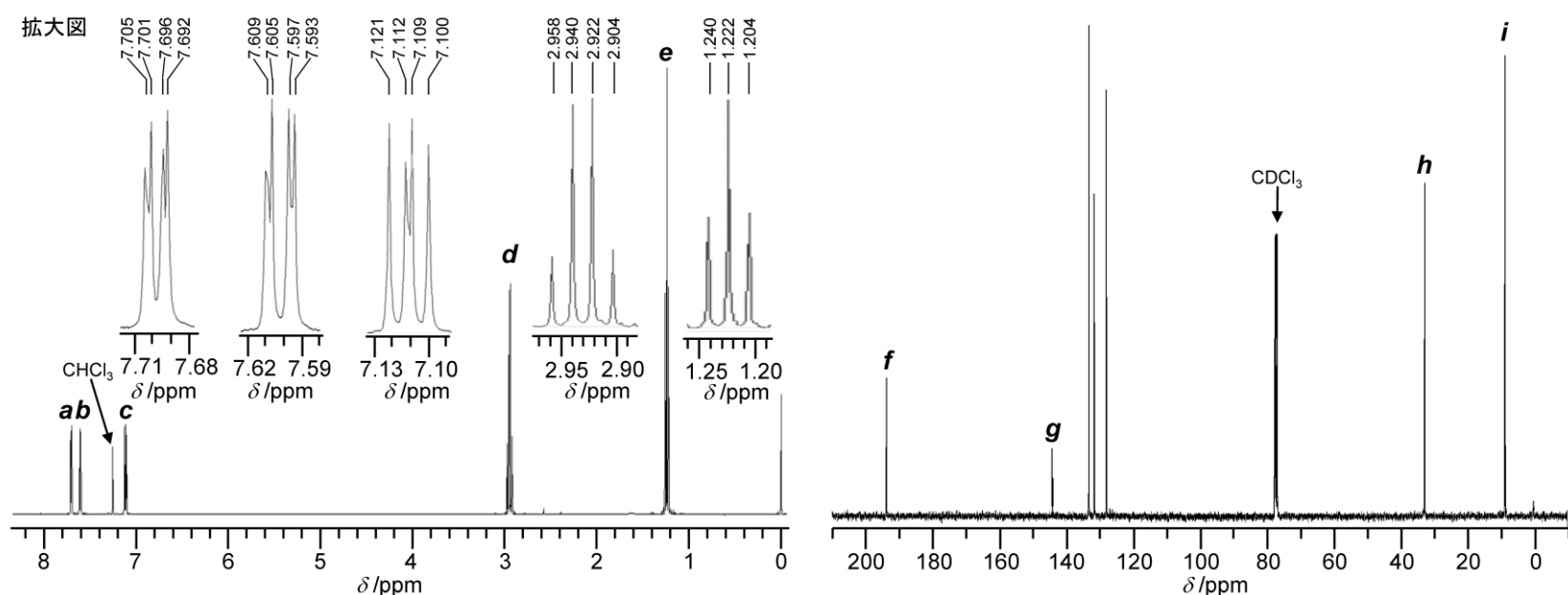
受験番号

(2) チオフェン (分子量 : 84) に対し、ある芳香族求電子置換反応を行ったところ、化合物 **A** が主生成物として得られた。化合物 **A** は、質量スペクトルにおいて m/z 140 に分子イオンピークが観測された。化合物 **A** の ^1H および ^{13}C NMR スペクトルを以下に示す (標準物質 $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$; $\delta = 0$ ppm)。



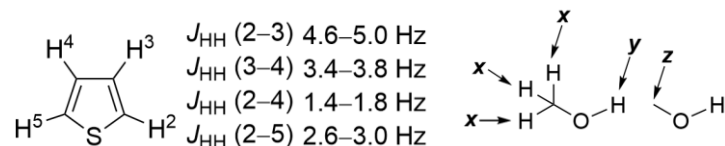
^1H NMRスペクトル (400 MHz, CDCl_3) 積分比 **a:b:c:d:e** = 1:1:1:2:3

^{13}C NMRスペクトル (100 MHz, CDCl_3)



(i) 以下に示すチオフェン環における一般的な結合定数 (J_{HH}) を参考にして、化合物 **A** の構造式を枠内に記せ。また、その構造式に ^1H および ^{13}C NMR スペクトルにおけるシグナル **a~i** の帰属を例にならって記せ。

チオフェン環における一般的な J_{HH} ^1H と ^{13}C NMR の帰属例



化合物 **A** の構造式と **a~e** の帰属

化合物 **A** の構造式と **f~i** の帰属

- (ii) チオフェンから化合物 **A** への分子変換に適切な試薬 **B** の構造式を枠内に記せ。
- (iii) チオフェンに 2 当量の *N*-ブロモスクシンイミドを作用させたところ、化合物 **C** が主生成物として得られた。化合物 **C** の ^1H NMR スペクトルにおいて、 $\delta = 6.83$ ppm にシングレットが観測された。化合物 **C** の構造式を枠内に記せ。
- (iv) 化合物 **C** の質量スペクトルを測定した。以下の枠内に示す同位体ピークのパターン①~⑦のうち、適切なものを丸で囲め。

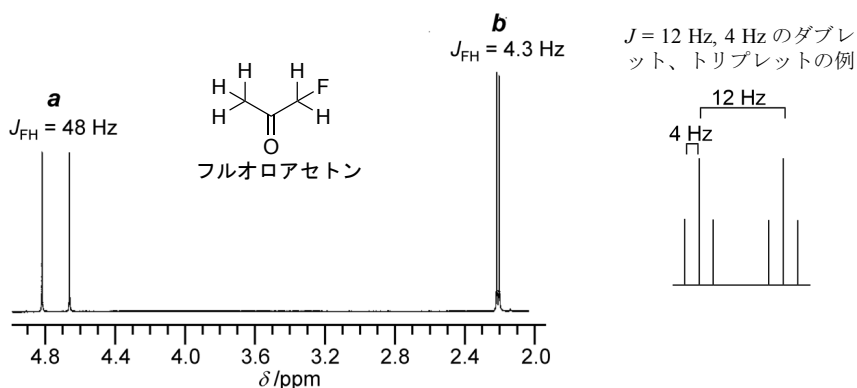
試薬 B	化合物 C の構造式	化合物 C の同位体ピークのパターン (M: 分子イオンピーク)
		① M ② M M+1 ③ M M+2 ④ M M+2 ⑤ M M+2 M+4 ⑥ M M+2 M+4 ⑦ M M+2 M+4 M+6

試験科目 化学 I 8 / 9

受験番号

- (3) 以下にフルオロアセトンの ^1H NMR スペクトルを示す。プロトンデカップリングしていない環境で、フルオロアセトンの ^{19}F (スピン量子数 1/2) の NMR 測定を行った際に予想される分裂パターンを以下の例にならって解答欄に記せ。

^1H NMR スペクトル (300 MHz, CDCl_3) 積分比 $a:b = 2:3$



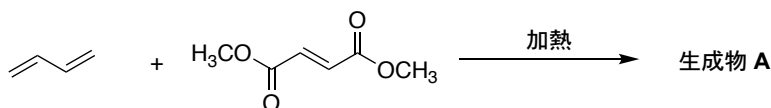
【解答欄】

予想される ^{19}F NMR の分裂パターン

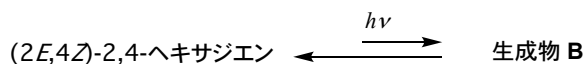
「有機化合物のスペクトルによる同定法 第7版」より一部改変

- (4) 以下の問いに答えよ。

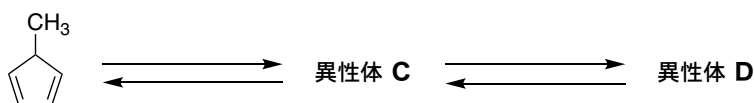
- (i) 次の反応で得られる生成物 **A** の構造式を、立体化学がわかるように解答欄左の例にならって記せ。



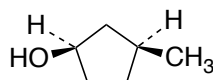
- (ii) 次の分子内光環化反応で得られる生成物 **B** の立体化学は、反応に関わる π 軌道の位相によって決まる。生成物 **B** の構造式を、立体化学がわかるように記せ。また、反応に関わるジエン骨格 (置換基は省略している) の π 軌道の位相を解答欄左の例にならって記せ。



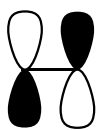
- (iii) 5-メチル-1,3-シクロペンタジエンは、室温で速やかに [1,5]シグマトロピー転位により、異性体 **C** および **D** を与える。それぞれの構造式を記せ。



【解答欄】



立体化学の例



軌道の位相の例

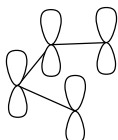
(i) 生成物 **A** の構造式

(ii) 生成物 **B** の構造式

(ii) ジエンの軌道の位相

(iii) 異性体 **C** の構造式

異性体 **D** の構造式



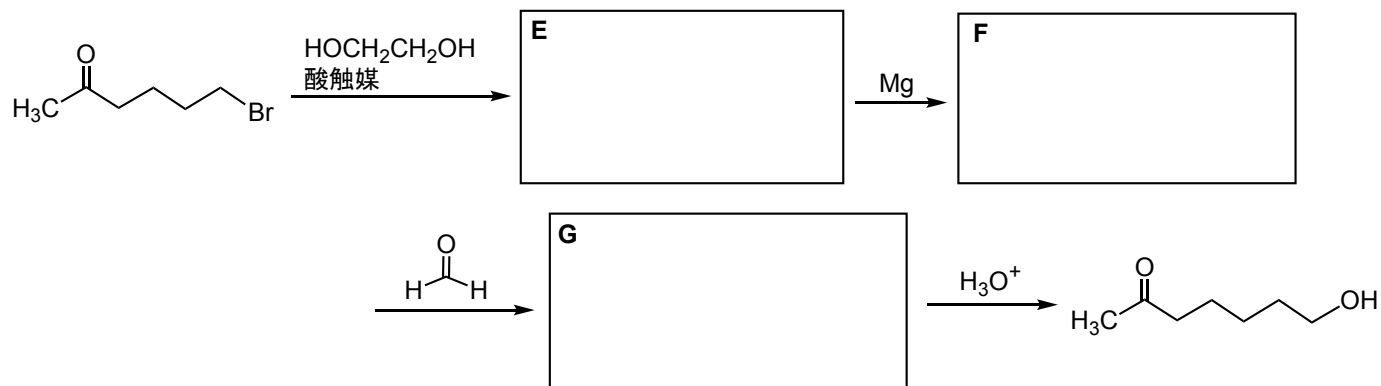
試験科目

化学 I

9 / 9

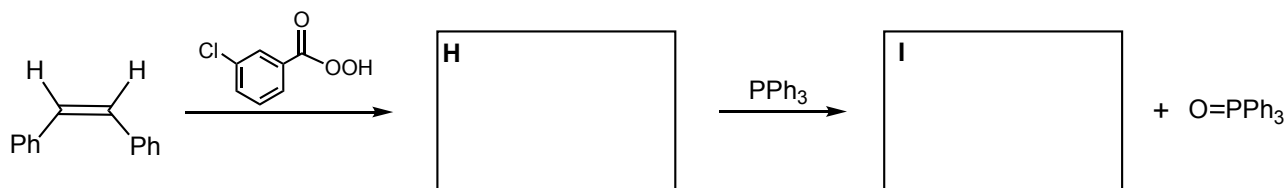
受験番号

(iv) 以下の合成スキームにおいて、**E**～**G**に入る適切な化合物の構造式を枠内に記せ。



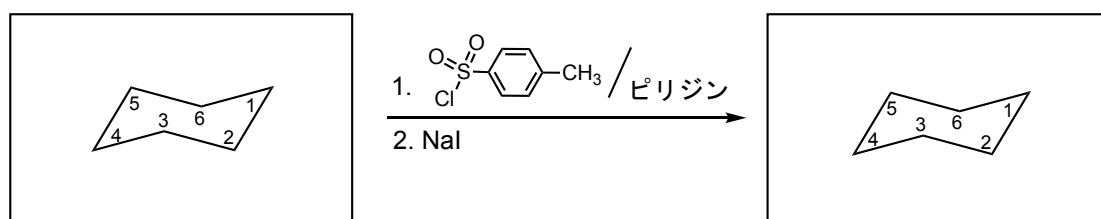
(v) 次の反応で得られる化合物 **H** と **I** の構造式を立体化学がわかるように枠内に記せ。また、化合物 **H** から **I** に至る反応ではベタイン中間体を経る。

この反応機構を電子の流れを表す曲がった矢印を用いて立体化学もわかるように枠内に記せ。



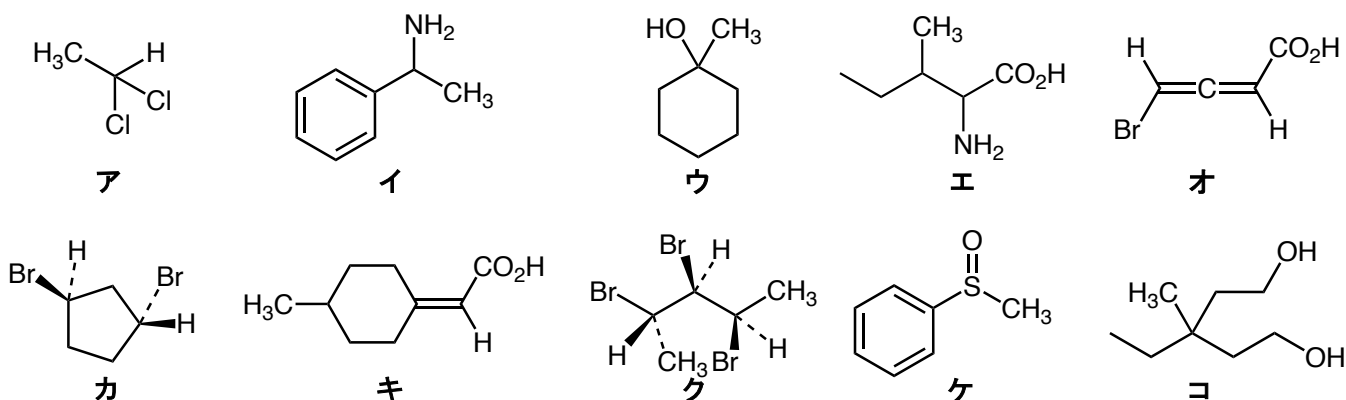
Hから**I**の反応機構

(vi) 枠内に示すシクロヘキサン骨格を利用して(1*R*,3*R*)-3-メチルシクロヘキサノールの構造式を適切な置換基を記入して完成させよ。ただし、水素は省略して構わないが、置換基はアキシアル位、エクアトリアル位のどちらに位置するかをわかりやすく示せ。また、この化合物を式中に示した条件で反応させた場合に得られる化合物の構造式を同様に記せ。



(1*R*,3*R*)-3-メチルシクロヘキサノール

(5) 下に示す化合物 **ア**～**コ**のうち、各解答欄に示した条件を満たす化合物を全て選び、その記号を記せ。



【解答欄】

不斉炭素原子を含む化合物

キラルな化合物

立体異性体にジアステレオマーを含む化合物

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 分子振動に関する以下の文章を読み、問いに答えよ。解答はすべて解答欄に記入すること。 (50点)

物質は粒子的性質とともに波としての性質を持つ。まず、一次元を運動する質量 m の粒子を考える。位置 x における波の振幅を $\psi(x)$ 、波長を λ とすると、 $\psi(x)$ は以下の波動方程式を満たす。

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2}\psi(x) = 0$$

式(1)

粒子の全エネルギーを E とすると、 E は運動エネルギーとポテンシャルエネルギー $V(x)$ の和であるから、運動量 p を用いると $E = (p^2/2m) + V(x)$ である。この式を式(2)で示した

ア

 の式 (プランク定数 h) に適用すると、

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

式(2)

$$= \frac{h}{\{2m[E - V(x)]\}^{1/2}}$$

式(3)

である。次に、式(3)を式(1)に代入し、 $\hbar = h/2\pi$ を用いると、

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}[E - V(x)]\psi(x) = 0$$

式(4)

となり、シュレーディンガー方程式が得られる。

ここで、質量 m_1 と m_2 の二つの原子から形成される二原子分子が調和振動子としてふるまう場合を考える。平衡位置を $x = 0$ とすると、変位 x に比例する復元力 $F = -k_f x$ (k_f : 力の定数)を受けて調和振動する調和振動子のポテンシャルエネルギー $V(x)$ はフックの法則と同様に $V(x) =$

イ

 で表される。従って、調和振動子のシュレーディンガー方程式は、式(4)の m を有効質量 $m_{\text{eff}} = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ に置き換え、 $V(x)$ を書き換えて、次式で与えられる。

$$\text{ウ} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \text{イ} \psi(x) = \text{エ} \psi(x)$$

式(5)

上記のシュレーディンガー方程式で許されるエネルギー準位 E_n は量子数 n と $\omega = (k_f/m_{\text{eff}})^{1/2}$ を用いて

オ

 と表される。ここで n がとりうる値は

カ

 であり、 E_n の最小値は

キ

 とよばれる。分子の振動は赤外吸収など振動スペクトルの原因となるが、赤外活性となるのは振動によって

ク

 が変化する場合であり、個別選択律は $\Delta n =$

ケ

 である。

(1) 空欄

ア

 ~

ケ

 に最も適切な式または語句を記せ。ただし、

ア

 は人名であり、

カ

 および

ケ

 については解答欄の a, b, c のうち適切なものを丸で囲め。

【解答欄】

(1)	ア	イ	ウ	エ
	オ	カ a: 0, 1, 2... / b: ...-2, -1, 0, 1, 2... / c: $-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$		キ
	ク	ケ a: $\pm\frac{1}{2}$ / b: ± 1 / c: ± 2		

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)
------	--------------------

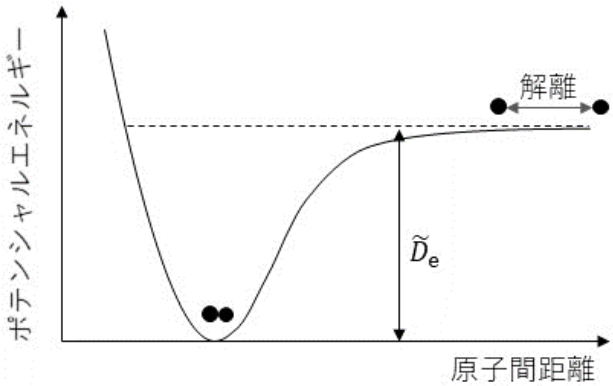
受験番号	
------	--

(2) $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ の有効質量 m_{eff} および E_n の最小値を求めよ。ただし、 $k_f = 1.90 \times 10^3 \text{ N m}^{-1}$ 、 $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$ 、 ^{12}C と ^{16}O の質量をそれぞれ $12 m_u$ と $16.0 m_u$ ($m_u = 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}$)、アボガドロ定数を $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ とする。有効数字は 3 桁とし、有効質量と E_n の最小値の単位はそれぞれ kg と kJ mol^{-1} とする。

(3) 実際の分子の振動は非調和性を示し、結合が伸びると解離する(右図)。真のポテンシャルエネルギーに類似した関数としてモースポテンシャルが知られており、許される振動エネルギー $\tilde{G}(n)$ は次の式で与えられる。

$$\tilde{G}(n) = \left(n + \frac{1}{2}\right) \tilde{\nu} - \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 x_e \tilde{\nu}$$

式(6)



ここで n は量子数、 $\tilde{\nu}$ は k_f と有効質量の関数、 x_e は非調和定数でポテンシャルの極小の深さを $\tilde{D}_e$ とすると $x_e = \tilde{\nu}/4\tilde{D}_e$

ある。今、ある二原子分子を考える。この分子の最初の 3 個の振動エネルギーは、 1082 、 3227 、 5343 cm^{-1} である。以下の問いに計算過程を含めて解答せよ。有効数字は 2 桁とする。

- (i) この分子に許容される最低およびその次の振動エネルギーを $\tilde{\nu}$ と x_e を用いて表せ。
- (ii) $\tilde{\nu}$ と x_e を求めよ。 $\tilde{\nu}$ の単位は cm^{-1} とする。
- (iii) この分子の結合解離エネルギーを、 cm^{-1} を単位として求めよ。

【解答欄】

(2)		
(3)	(i)	
	(ii)	
	(iii)	

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 統計熱力学に関する以下の問いに答えよ。なお、ボルツマン定数を $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ 、プランク定数を $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$ 、光速を $c = 3.00 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$ とする。温度 T に関する解答は $\beta = 1/(k_B T)$ を用いよ。なお、分子の分解などは起こらないものとする。解答は解答欄に記入すること。(50点)

- (1) 次の各文中の () にあてはまる最も適切な語句を【語句一覧】から選べ。
- (i) 任意の温度において、系の各エネルギー準位を占める分子の数は () 分布によって与えられる。
 - (ii) 同じエネルギーを持つ状態は、すべて同じ確率で出現するという仮定を () の原理という。
 - (iii) エネルギー準位間の相対占有数を調べるためには、複数の状態が同じエネルギーをとる () を考慮する必要がある。
 - (iv) () は、着目している系の複製多数からなる仮想的な集団で、もとの系と同じ粒子数と温度に保たれている。
 - (v) 同種分子は気体では不可弁別的であるが、結晶では弁別可能である。液体では同種分子は () である。

【語句一覧】 ギブズ・ガウス・アレニウス・ボルツマン・サッカー-テトロード・パウリ・正規・動径・縮退度・対称数・等重率・正準アンサンブル・大正準アンサンブル・アプリオリ集団・不可弁別的・弁別可能

【解答欄】

(i)		(ii)	
(iii)		(iv)	
(v)			

- (2) エネルギーが $0, \epsilon, 2\epsilon$ の3準位系を考える。この時、熱的にとりうる状態の数の目安となる関数 q は β を用いて

$$q = e^{-0} + e^{-\epsilon\beta} + e^{-2\epsilon\beta}$$

のように表せる。また、最もエネルギーの高い準位の占有率は

$$p_3 = \frac{\text{ア}}{q}$$

と書ける。よって、2番目にエネルギーの高い準位の占有率 p_2 との比、 p_3/p_2 は となる。温度 $T = 0 \text{ K}$ の時には粒子はエネルギー0の準位しか占有できず、 $q = \text{ウ}$ となる。 T が大きくなると上の準位にも分配が進んでいき、 $T = \infty$ の時 q は最大値 となる。

- (i) 関数 q の呼称を記せ。
- (ii) ~ に適切な数値、または数式を記入せよ。
- (iii) この系において温度 $T = \infty$ における1粒子あたりの平均エネルギーを ϵ を用いて記せ。

【解答欄】

(i)				
(ii)	ア	イ	ウ	エ
(iii)				

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	
------	--

- (3) 一酸化窒素は軌道角運動量、スピン角運動量の組み合わせにより、エネルギー差 ε (121 cm^{-1}) を有する基底状態と励起状態の 2 つの電子状態をもつ。また、どちらの状態も同じエネルギーの 2 状態が重複した状態にある。計算問題は過程を記し、有効数字 3 桁で答えよ。
- (i) この系の q を ε 、 β を用いて記せ。
- (ii) $T = 298\text{ K}$ での一酸化窒素の電子状態に由来する q の値を求めよ。
- (iii) $T = 298\text{ K}$ で一酸化窒素が電子的励起状態にある割合を求めよ。

【解答欄】

(i)	
(ii)	
(iii)	

- (4) 等しいエネルギー間隔 ε で無限に準位が続く調和振動子について考える。
- (i) 調和振動子の q を ε 、 β を用いて記せ。無限等比級数 $1 + n + n^2 + n^3 + \cdots = 1 / (1 - n)$, ($|n| < 1$) を用いて簡略化せよ。
- (ii) 粒子の平均エネルギーは、 q を用いて $-\frac{1}{q} \left(\frac{\partial q}{\partial \beta} \right)$ と表せる。このとき、 N 個の分子からなる系の振動に起因する内部エネルギー U を ε 、 β を用いて示せ。なお、 0 K での内部エネルギーは 0 とする。
- (iii) 二酸化炭素には独立した基準振動モードが 4 個あり、それぞれ 667 、 667 、 1330 、 2350 cm^{-1} の波数を有する。二酸化炭素の $T = 1000\text{ K}$ での 4 個の基準振動モードからなる全振動の q の値を求めよ。解答には計算過程を記し、有効数字 3 桁で答えよ。なお、分子の全振動の q は個々の独立する振動の q の積で表すことができる。

【解答欄】

(i)	
(ii)	
(iii)	

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)

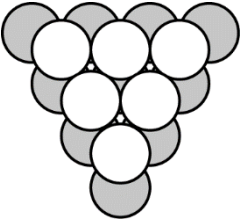
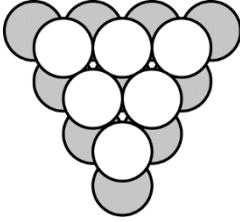
試験科目	化学 II (無機化学 1)
------	----------------

受験番号	
------	--

問 3 結晶に関する以下の問いに答えよ。なお、いずれの問題も原子またはイオンを剛体球として扱い、 (50 点)
 $\pi = 3.14$, $\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$ とする。また、解答はすべて解答欄に記入すること。

- (1) 1 種類の原子からなる結晶に見られる最密充填構造には、立方最密充填構造と六方最密充填構造がある。両構造の違いは、ある原子面 (1 層目) に対する 2 層目や 3 層目の原子の配置位置の違いで説明できる。解答欄には、1 層目と 2 層目の原子を模式的に描画している。同図中に 3 層目の原子を黒丸 (●) で描画するとともに、それぞれの構造における原子 (球) の充填率 (%) を有効数字 2 桁で答えよ。
- (2) 2 種類以上の原子からなる結晶にイオン結晶がある。イオン結晶には、イオンの価数と大きさ、存在割合により様々な構造がある。
- (i) イオン結晶の構造名は、慣例的にその結晶構造をとる代表的な化合物や鉱物の名前で称される。室温における BaO、NH₄Cl、CaF₂、CaTiO₃ の結晶構造の名称を答えよ。なお、各イオンのイオン半径は、Ba²⁺ : 0.149 nm、NH₄⁺ : 0.175 nm、Ca²⁺ : 0.148 nm、Ti⁴⁺ : 0.067 nm、O²⁻ : 0.126 nm、Cl⁻ : 0.167 nm、F⁻ : 0.117 nm とする。
- (ii) CaTiO₃ は Ti⁴⁺ イオンが体心位置に存在する立方晶系の構造をとる。Ca²⁺ イオンの配位数は 12 であり、O²⁻ イオンは面心位置に存在する。CaTiO₃ が理想的な立方晶構造をとると仮定したときの格子定数 *a* を有効数字 3 桁で答えよ。なお、計算に際しては上記のイオン半径を用いること。
- (iii) 同一組成であっても、異なる結晶構造をとるイオン結晶がある。硫化亜鉛には 2 種類の構造があり、それらはいずれも、最密充填した陰イオンの四面体配位位置に陽イオンが存在する構造である。陰イオンが六方最密充填している結晶構造の名称を答えよ。
- (3) 結晶には様々な欠陥が存在しており、代表的な欠陥にはフレンケル欠陥とショットキー欠陥がある。これらの欠陥はどのような欠陥か、簡潔に説明せよ。

【解答欄】

(1)	(立方最密充填構造)		(六方最密充填構造)		
	(充填率)		(充填率)		
(2)	(i)	(BaO)	型構造	(NH ₄ Cl)	型構造
		(CaF ₂)	型構造	(CaTiO ₃)	型構造
	(ii)	nm	(iii)	型構造	
(3)	(フレンケル欠陥)				
	(ショットキー欠陥)				

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 9 族金属錯体について以下の問いに答えよ。解答はすべて次頁の解答欄に記入すること。 (50 点)
なお、金属錯体の対イオンは無視してよい。

- (1) ① ヨウ化メチルと $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$ (錯体 **A**) が反応すると、メチル基とヨウ素原子がトランス付加した錯体 **B** が生成する。錯体 **B** は、モンサント法として知られている酢酸製造プロセスに含まれる中間体であり、図 1 に示す過程を経て錯体 **A** とヨウ化アセチルに変換される。ここで生じたヨウ化アセチルが水と反応することで酢酸が生成する。

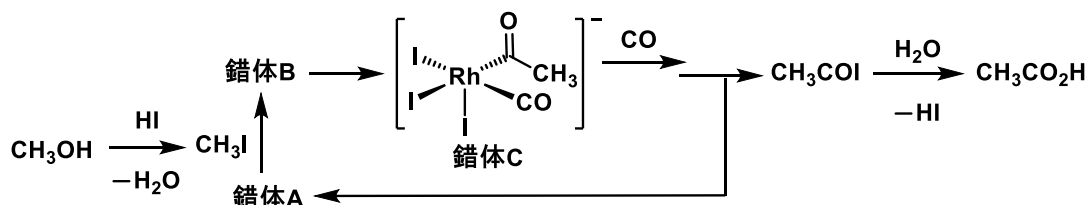


図 1

モンサント法の問題点としてヨウ化水素による錯体 **A** の分解が挙げられる。すなわち、錯体 **A** と 2 当量のヨウ化水素との反応により、気体 **E** の放出を伴いながら錯体 **D** が生じる (式 1)。さらに錯体 **D** は気体 **F** とヨウ化物イオンの放出を伴いながら RhI_3 へと分解する (式 2)。ゆえに、式 1 の原系へ戻る反応を促進すれば、酢酸の生成効率が向上すると期待できる。



- (i) 錯体 **C** に関して、18 電子則の計算方法に基づいて価電子数 (金属の d 電子数と配位子から供与される電子数の合計) と金属の形式酸化数をそれぞれ求めよ。
- (ii) 下線①に関して錯体 **B** の構造を示した上で、ヨウ化メチルがトランス付加する反応機構を説明せよ。なお、ヨウ化メチルに含まれるヨウ素原子を I^* と表記し、錯体 **A** に含まれるヨウ素原子と区別せよ。
- (iii) 錯体 **D**、気体 **E** および気体 **F** の化学式を答えよ。
- (iv) モンサント法の反応速度は、錯体 **A** とヨウ化メチルの濃度にそれぞれ一次の依存性を示すが、CO の濃度には依存しない。図 1 に示す反応系において CO 濃度を顕著に増加させた場合、酢酸の生成効率はどのように変化するか。予測されうる最も適切な結果を、次の ① ~ ③ から 1 つ選び答えよ。
- ① CO による錯体 **A** の分解が促進され、酢酸の生成効率は低下する
 - ② 触媒不活性な Rh(III) 種の濃度が低下し、酢酸の生成効率は向上する
 - ③ 錯体 **D** から RhI_3 への分解が促進され、酢酸の生成効率は低下する

(2) 八面体構造をとる $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$ の立体構造をすべて描け。

- (3) $\text{cis}[\text{Co}(\text{A})(\text{X})(\text{en})_2]^+$ (図 2: A および X は異なる 1 価の陰イオン、en は 1,2-エタンジアミン) と水との反応によって、 $\text{cis}[\text{Co}(\text{A})(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2]^{2+}$ のみが生成した。このときの、反応中間体の構造を幾何構造がわかるように描け。一方、 $\text{cis}[\text{Co}(\text{A})(\text{X})(\text{en})_2]^+$ から $\text{trans}[\text{Co}(\text{A})(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2]^{2+}$ と $\text{cis}[\text{Co}(\text{A})(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2]^{2+}$ との混合物が生成する場合の、反応中間体の構造を幾何構造がわかるように描け。どちらの反応も解離機構で進行するが、生成する反応中間体の構造は異なる。なお、どちらの場合においても、生成する $\text{cis}[\text{Co}(\text{A})(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2]^{2+}$ 中のコバルト周りの絶対配置は、図 2 のものと同じである。en の立体配座の変化を考慮する必要はない。

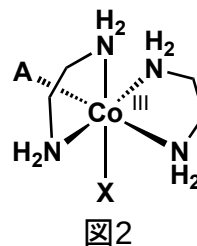


図 2

- (4) $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{X})(\text{NH}_3)_5]^{2+} + [\text{Cr}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 5 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + [\text{Cr}^{\text{III}}(\text{X})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + 5 \text{NH}_4^+$ ($\text{X} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$)
水溶液中における上記の酸化還元反応の反応速度 v は、式 3 によって表される。その反応速度定数 k ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) は、X に応じて変化する ($\text{X} = \text{F}^-: 2.5 \times 10^5, \text{Cl}^-: 6.0 \times 10^5, \text{Br}^-: 1.4 \times 10^6, \text{I}^-: 3.0 \times 10^6$)。この反応中間体の構造を幾何構造がわかるように描け。

$$v = k[\text{Co}^{\text{III}}(\text{X})(\text{NH}_3)_5]^{2+} \cdot [\text{Cr}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \quad (\text{式 3})$$

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】

(1)	(i)	価電子数		形式酸化数		
	(ii)	錯体 B の構造	反応機構			
	(iii)	錯体 D	気体 E	気体 F	(iv)	
(2)						
(3)	cis-[Co(A)(H ₂ O)(en) ₂] ²⁺ のみが生成する際の反応中間体の構造			cis-および trans-[Co(A)(H ₂ O)(en) ₂] ²⁺ の混合物が生成する際の反応中間体の構造		
(4)						

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)

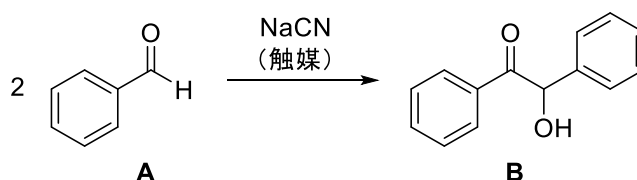
受験番号

問5 以下の問いに答えよ。

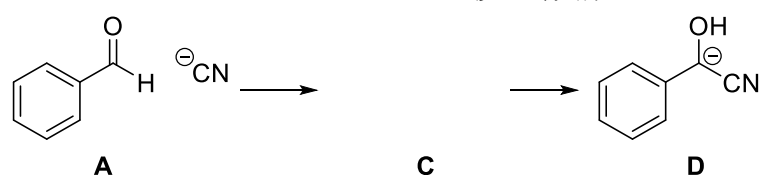
(50点)

(1) カルボニル化合物について以下の問いに答えよ。

- (i) NaCN を触媒としたベンズアルデヒド (**A**) の二量化により化合物 **B** が生成する。この反応では、**A** とシアニ化物イオンの反応により中間体 **C** が生成したあとに、カルボアニオン中間体 **D** が生成する。左下枠内に示した **A** から **C** および **C** から **D** に至る反応機構に **C** の構造式および電子の流れを表す曲がった矢印を記入し、反応機構を完成させよ。また、安定なカルボアニオンとして **D** が生成する理由を述べよ。



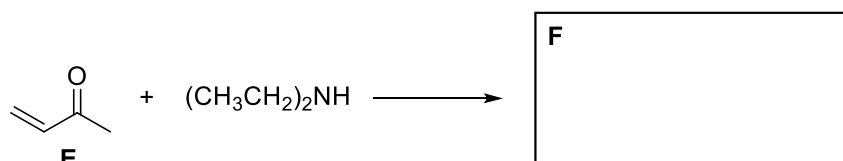
A から **C** および **C** から **D** に至る反応機構



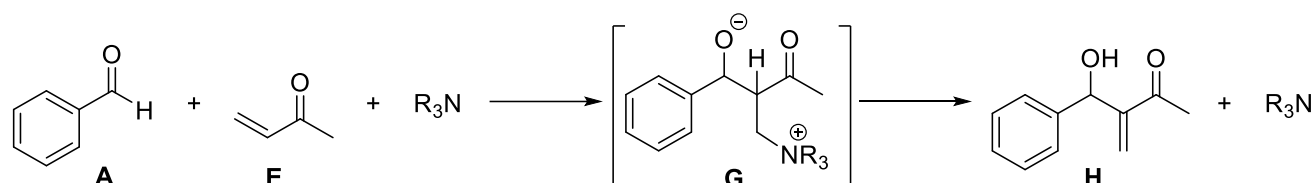
安定なカルボアニオンとして **D** が生成する理由

- (ii) 上記に示す中間体 **D** ともう一分子の **A** との反応により化合物 **B** 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下の枠内に記せ。

- (iii) メチルビニルケトン (**E**) へのジエチルアミンの付加反応における生成物 **F** の構造式を枠内に記せ。



- (iv) 適切な第三級アミン (R_3N) を触媒量用いると、化合物 **A** と **E** の反応は化合物 **H** を与える。この反応では、**E** へのアミン (R_3N) の付加反応により生成した中間体と **A** が反応することにより、中間体 **G** が生成する。前文の下線部が説明する反応により中間体 **G** 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枠内に記せ。また、中間体 **G** から化合物 **H** に至る反応機構を、電子の流れを表す曲がった矢印を用いて枠内に記せ。



中間体 **G** が生成する反応機構

中間体 **G** から化合物 **H** に至る反応機構

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。

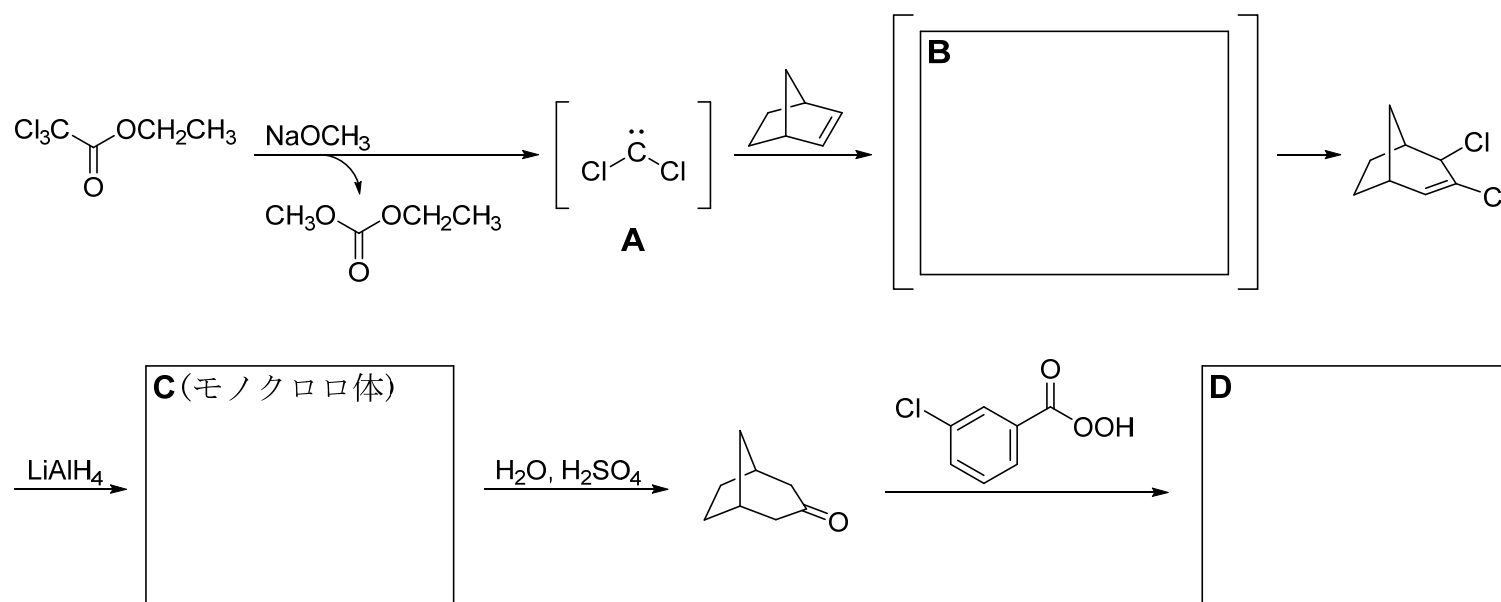
名前は書かない (Do NOT write your name)

試験科目	化学 II (有機化学 1 - 2)
------	--------------------

受験番号	
------	--

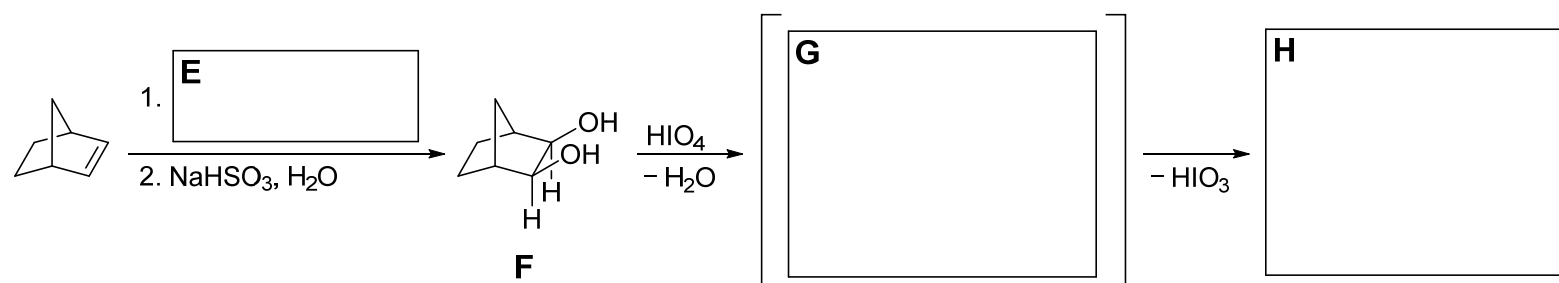
(2) ノルボルネンの反応について、以下の問いに答えよ。

- (i) 以下の合成スキームについて、中間体 **B** および生成物 **C**、**D** の構造式をスキーム中の枠内にそれぞれ記せ。**B** については優先して生成すると考えられる立体異性体の構造を、立体化学がわかるように記せ。さらに **A** 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下の枠内に記せ。



A が生成する反応機構

- (ii) 以下の合成スキームについて、試薬 **E** の化学式をスキーム中の枠内に記せ。また中間体 **G** と生成物 **H** の構造式を、立体化学がわかるようにスキーム中の枠内にそれぞれ記せ。



- (iii) (ii) の *cis*-ジオール **F** から **G** が生成する反応について、**F** の代わりに *trans*-ジオールを用いた反応は非常に遅いと考えられる。その理由を記せ。

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)

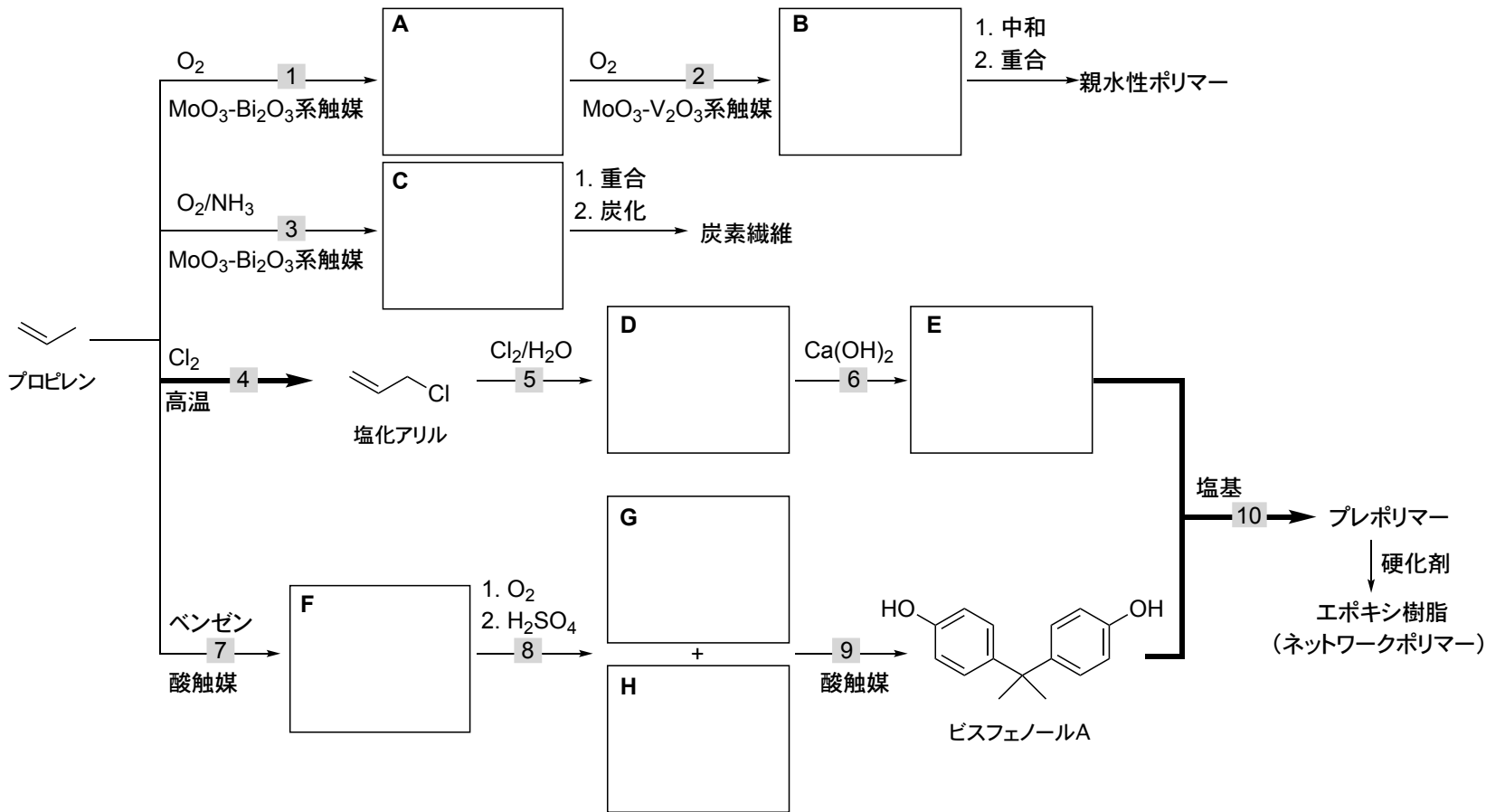
試験科目

化学 II (有機化学 2 - 1)

受験番号

問 6 以下の問いに答えよ。 (50 点)

- (1) プロピレンを出発原料とした工業的な反応プロセスについて、以下の問いに答えよ。
- (i) 下に示す工業プロセスの概略図において、**A**~**H** に入る適切な化合物の構造式を枠内に記せ。なお、図中のビスフェノール A は、酸触媒存在下において化合物 **G** と **H** が 2:1 のモル比で縮合した化合物である。



- (ii) 図中のプロピレンと Cl_2 から塩化アリルが得られる過程 (反応 4) はラジカル置換反応である。この反応の開始、成長、停止の三つの段階の反応式を記せ。

開始段階	停止段階
成長段階	

- (iii) 図中の反応 10 において、**E** とビスフェノール A から得られるプレポリマーは両末端にエポキシ基を有する。その構造式を例にならって記せ。

ポリマーの構造式の表記例 	エポキシ樹脂のプレポリマーの構造式
------------------	-------------------

- (iv) 反応 1 ~ 10 のうち、「有機化合物が酸化された」反応形式に分類されないものをすべて挙げよ。解答には、その反応の番号 (1~10) を用いて記せ。

