

試験科目

化学 I

1 / 10

受験番号

問 1 化学反応速度論について、以下の問いに答えよ。

(100点)

- (1) 化学反応速度論は、化学反応の生成物の収量予測や、反応機構の推定に利用できる有用な学問分野である。均一系での 1 次の化学反応の反応速度は、反応物質を A、その濃度を $[A]$ 、反応速度定数を k 、時間を t とすると、 $d[A]/dt = \boxed{\text{ア}}$ と記述できる。これは微分型の反応速度式であるが、ある時間 t における A の濃度を知るためには、この式を積分する必要がある。積分型の反応速度式は $[A] = [A]_0 e^{-kt}$ となる。 $[A]_0$ は $t=0$ における A の濃度 (初期濃度) である。A の濃度が半分になる時間を半減期と呼び、この 1 次反応の半減期 $t_{1/2}$ は $t_{1/2} = \boxed{\text{イ}}$ である。一方、A の濃度が $1/e$ になる時間を $\boxed{\text{ウ}}$ と呼び、濃度が $1/e$ になる時間 τ は $\tau = \boxed{\text{エ}}$ である。反応物質 A と B による 2 次の化学反応の反応速度式は、B の濃度を $[B]$ とすると、 $d[A]/dt = -k[A][B]$ と書くことができ、 $t=0$ で B の濃度 $[B]_0$ が A の濃度 $[A]_0$ より十分大きいとき、 $[B]$ は定数と見なすことができ、積分型の反応速度式は $[A] = \boxed{\text{オ}}$ と書くことができる。この反応を $\boxed{\text{カ}}$ 反応と呼ぶ。

多くの反応で、反応速度定数 k の対数 $\ln k$ は温度 T の逆数に比例することが実験によりわかっており、温度 T と気体定数 R 、活性化エネルギー E_a 、温度無限大の時の反応速度定数 k_0 を使って、 $\ln k = \boxed{\text{キ}}$ と表される。この式は $\boxed{\text{ク}}$ の式と呼ばれ、反応速度の温度依存性から活性化エネルギーを見積もることができる。この式において、 k_0 は $\boxed{\text{ケ}}$ 因子と呼ばれる。

- (i) 空欄ウ、カ、ク、ケに、あてはまる適切な語句を、それ以外の空欄には、あてはまる適切な数式を解答欄に記入せよ。
- (ii) 式(1)、(2)の 1 次反応が同時に起こるとき、反応物質 A の時間 t における濃度 $[A]$ を反応速度定数 k_1 、 k_2 、A の初期濃度 $[A]_0$ を用いて表せ。導出過程も示せ。



- (iii) 式(3)の 2 次反応において、反応物質 A の時間 t における濃度 $[A]$ を反応速度定数 k 、A の初期濃度 $[A]_0$ を用いて表せ。導出過程も示せ。



- (iv) 式(4)の逐次反応において、中間物質 B の時間 t における濃度 $[B]$ は式(5)で表される。但し、A の初期濃度を $[A]_0$ 、B、C の初期濃度を 0、反応速度定数 k_1 、 k_2 は $k_1 \neq k_2$ であるとする。式(5)の α を k_1 、 k_2 を用いて表せ。導出過程も示せ。



$$[B] = \alpha(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})[A]_0 \quad (5)$$

- (v) 式(4)の逐次反応において、設問(iv)と同じ条件下で、中間物質 B の濃度が最大になる時間 t を求めよ。導出過程も示せ。
- (vi) 式(4)の逐次反応において、設問(iv)と同じ条件下で、生成物質 C の時間 t における濃度 $[C]$ を求めよ。設問(iv)中の α をそのまま用いてもよい。導出過程も示せ。
- (vii) 式(6)の 2 次反応において、反応物質 A、B の時間 t における濃度 $[A]$ 、 $[B]$ の比 $[B]/[A]$ を反応速度定数 k 、A の初期濃度 $[A]_0$ 、B の初期濃度 $[B]_0$ を用いて表せ。式(7)の積分公式を使ってもよい。導出過程も示せ。



$$\int \frac{1}{(a-x)(b-x)} dx = \frac{1}{b-a} \left(\ln \frac{1}{a-x} - \ln \frac{1}{b-x} \right) + \text{定数}$$

但し、 a 、 b は定数 (7)

試験科目	化学 I	3 / 1 0
------	------	---------

受験番号	
------	--

【解答欄続き】

(vii)	導出過程
	(答) $\frac{[B]}{[A]} =$

(2) 式(8)の反応の平衡定数 K を反応速度定数 k_1 、 k_2 を使って表せ。導出過程も記せ。



【解答欄】

導出過程
(答) $K =$

(3) 0 次反応はどのような化学反応であり、どのような条件下で起こりうるか説明せよ。

【解答欄】

--

試験科目	化学 I	4 / 10
------	------	--------

受験番号	
------	--

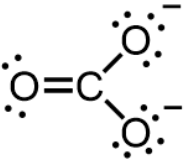
問2 第15族元素に関する次の文章を読み、以下の問いに答えよ。(1)の解答は次頁の解答欄に記入すること。
(100点)

(1) ① p ブロック元素である第15族元素には、窒素 N、リン P、ヒ素 As、アンチモン Sb などがあり、周期によって電子状態は異なる。これらの元素は② 様々な水素化物や酸化物を形成する。その中でも窒素の酸化物は、自然界においては雷あるいは土壌中の微生物により、また人工的には物質の燃焼などにより生じ、その組成に応じた性質を示す。例えば一酸化二窒素 N_2O は、固体の硝酸アンモニウムの熱分解により合成される無色の気体であり、麻酔剤として用いられる。 N_2O 分子は直線形構造を有している。③ その分子構造には、電荷分布の異なる共鳴構造の寄与が示唆されている。また一酸化窒素 NO は常温常圧で無色の気体であり、④ オストワルド法における第一段階の反応生成物である。これを酸化させることで得られる⑤ 二酸化窒素 NO_2 は常温常圧で赤褐色の気体であり、⑥ 圧縮により無色の四酸化二窒素 N_2O_4 に変化する。

- (i) (a) 下線部①に関して、P、As の基底状態の電子配置を解答欄の例にならって記せ。
(b) 第15族元素である N、P、As、および第16族元素である O を、第一イオン化エネルギーの大きい順に並べよ。またその理由について記載せよ。ただし、O の第一イオン化エネルギーは P のそれより大きいものとする。
- (ii) 下線部②に関して、水素化物である NH_3 、 PH_3 、 AsH_3 について最も沸点が低いものを答えよ。またその理由について記載せよ。
- (iii) 下線部③に関して、 N_2O を共鳴構造式で示せ。その際、寄与の大きい二種類の構造を、解答欄の例にならない **ルイス構造式** を用いて図示せよ。
- (iv) 下線部④について、オストワルド法における第一段階の反応式を記せ。またこの反応に工業的に用いられる触媒は何か、解答欄の矢印上の () 内に、元素記号を用いて答えよ。
- (v) (a) 下線部⑤に関して、二酸化窒素 NO_2 、およびその1電子酸化体であるニトロニウムイオン NO_2^+ 、1電子還元体である亜硝酸イオン NO_2^- は、折れ線形もしくは直線形のいずれかの構造を有する。それぞれの **ルイス構造式** を例にならって図示し、対応する分子の形 (折れ線形、直線形のいずれか) を丸で囲め。
(b) 上記3種の窒素化合物について、結合角の大きいものから順に並べよ。
- (vi) 窒素酸化物 N_2O 、 NO 、 NO_2 、 N_2O_4 のうち常磁性を示すものはどれか。該当するものを全て解答欄に記せ。
- (vii) 下線部⑥に関して以下の問いに答えよ。
(a) N_2O_4 の **ルイス構造式** を、例にならない図示せよ。
(b) $NO_2(g)$ の二量化による $N_2O_4(g)$ の生成について考える。この二量化の反応式を示せ。また、ある温度において、 $NO_2(g)$ および $N_2O_4(g)$ の標準生成エンタルピーをそれぞれ $+33 \text{ kJ/mol}$ 、 $+9 \text{ kJ/mol}$ とし、これらの値を用いて二量化反応の反応エンタルピーを求めよ。
(c) 密閉容器中に $NO_2(g)$ と $N_2O_4(g)$ がモル比 1:1 の平衡状態で存在する。つぎに、温度一定でその容器の容積を半分にした。 $NO_2(g)$ と $N_2O_4(g)$ を理想気体と仮定して、平衡に達した後のモル比を計算せよ。計算の過程も示すこと。

試験科目	化学 I	5 / 10
------	------	--------

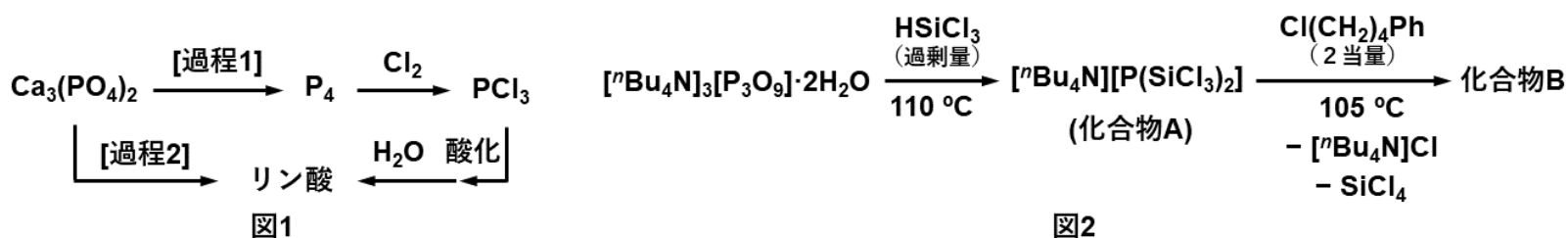
受験番号	
------	--

【解答欄】									
(i)	(a)	電子配置の例 $1s^2 2s^2 2p^1$	P				As		
	(b)	理由: 第一イオン化エネルギーの順: (> > >)							
(ii)	理由: 答: _____								
	ルイス構造式の例 		(iii)			$\longleftrightarrow$			
	(iv)	() $\longrightarrow$							
(v)	(a)	NO ₂		NO ₂ ⁺		NO ₂ ⁻			
		構造	折れ線形	直線形	構造	折れ線形	直線形	構造	折れ線形
	(b)	> >				(vi)			
(vii)	(a)			(b)	反応式				
	(c)			反応エンタルピー					
答: NO₂ のモル数 : N₂O₄ のモル数 = :									

試験科目	化学 I	6 / 10
------	------	--------

受験番号	
------	--

(2) リン酸三カルシウム $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ は、我々の生活を支える重要なリン鉱石の主成分であり、図 1 に示す過程を経てリン酸へと変換される。例えば、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ をケイ砂 SiO_2 、コークス C と共に $1500\text{ }^\circ\text{C}$ にて加熱すると、CO を含む副生成物を伴いながら白リン P_4 が生じる ([過程 1])。この際、リンの形式酸化数は (ア) から (イ) へ変化する。 P_4 を塩素と反応させることで、形式酸化数 (ウ) のリンを含む三塩化リン PCl_3 が生じる。 PCl_3 は酸化と続く加水分解によりリン酸へと変換される。一方、リン酸の製造法としては、エネルギーの消費量や副生成物がより少ない硫酸を用いる [過程 2] が最近の主流である。リン酸は多岐にわたり利用される重要な分子であり、三メタリン酸塩を経由して有機リン化合物 (C-P 結合を有する分子) へと変換できる。例えば図 2 に示す通り、三メタリン酸塩である $[\text{nBu}_4\text{N}]_3[\text{P}_3\text{O}_9]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と HSiCl_3 を $110\text{ }^\circ\text{C}$ にて反応させると $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{P}(\text{SiCl}_3)_2]$ (化合物 A) が生じる。化合物 A の加水分解により PH_3 が得られる結果をふまえると、化合物 A におけるリンの形式酸化数は (エ) である。また化合物 A は、2 当量の (4-クロロブチル) ベンゼン $\text{Cl}(\text{CH}_2)_4\text{Ph}$ と反応し、 $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{Cl}$ および SiCl_4 の副生を伴いながら有機リン化合物 B を与える。



- (i) (ア) ~ (エ) に入る適切な数値をかけ。ただし、各元素の電気陰性度として以下の数値を参照せよ。
[電気陰性度 : H 2.2、C 2.6、O 3.4、Si 1.9、P 2.2、Cl 3.2]
- (ii) 解答欄に記載されている [過程 1] および [過程 2] の反応式を完成させよ。
- (iii) 化合物 A 中の陰イオンがプロトン化されて生じる $\text{HP}(\text{SiCl}_3)_2$ の最安定構造を、P と Si の立体化学がわかるように解答欄の例にならい描け。ただし、Cl 上の非共有電子対は省略せよ。
- (iv) 化合物 B の構造を描け。
- (v) 化合物 A に含まれる P-Si 結合の長さは $2.13\text{ \AA}$ であり、各原子の共有結合半径の和である $2.27\text{ \AA}$ よりも短く、P と Si 間には多重結合性が示唆される。この理由を「反結合性軌道」という語句を用いて説明せよ。必要であれば図を用いてもよい。

【解答欄】

(i)	(ア)		(イ)		(ウ)		(エ)	
(ii)	過程 1 : 2 Ca ₃ (PO ₄) ₂ + [							

試験科目

化学 I

7 / 10

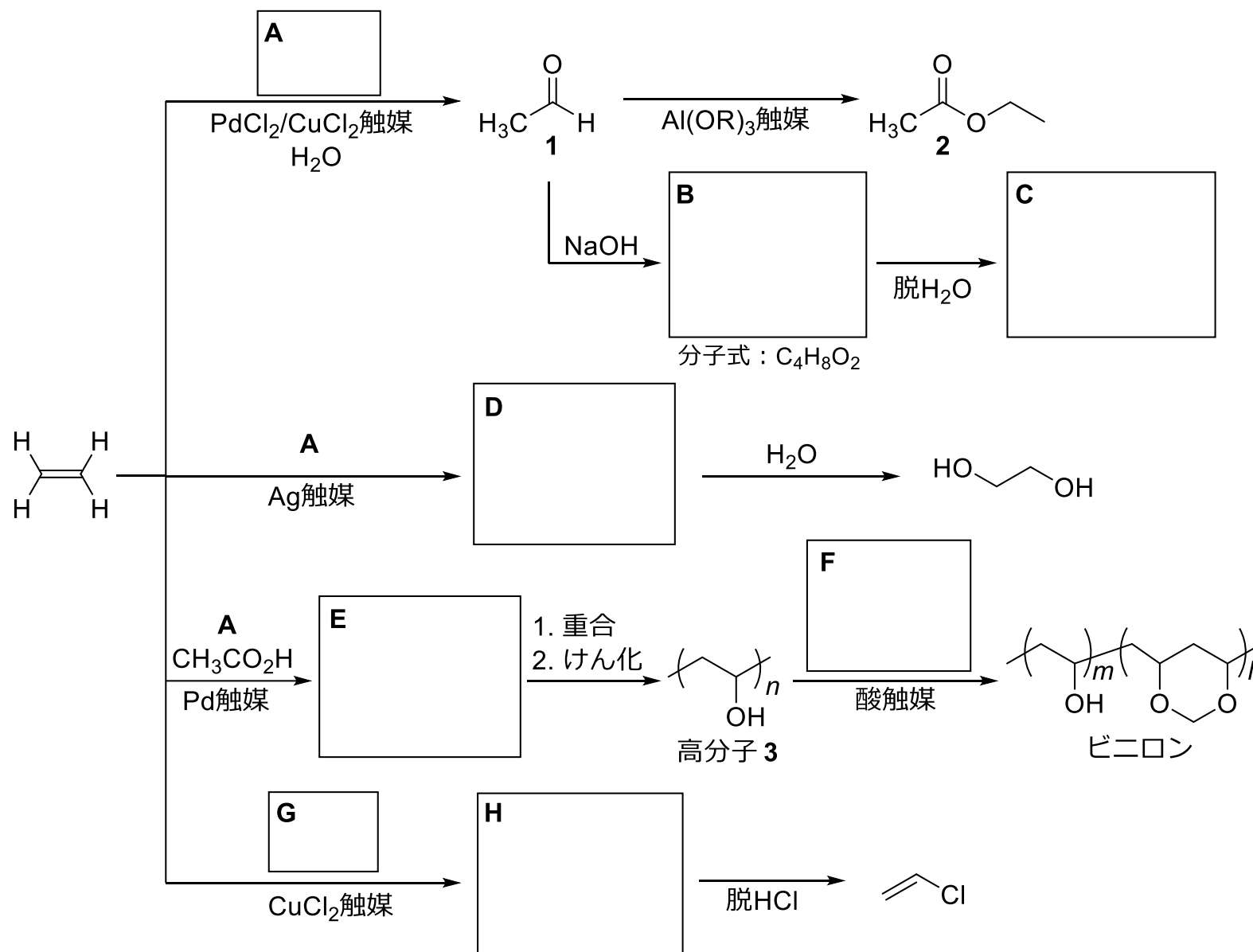
受験番号

問 3 以下の問いに答えよ。

(100点)

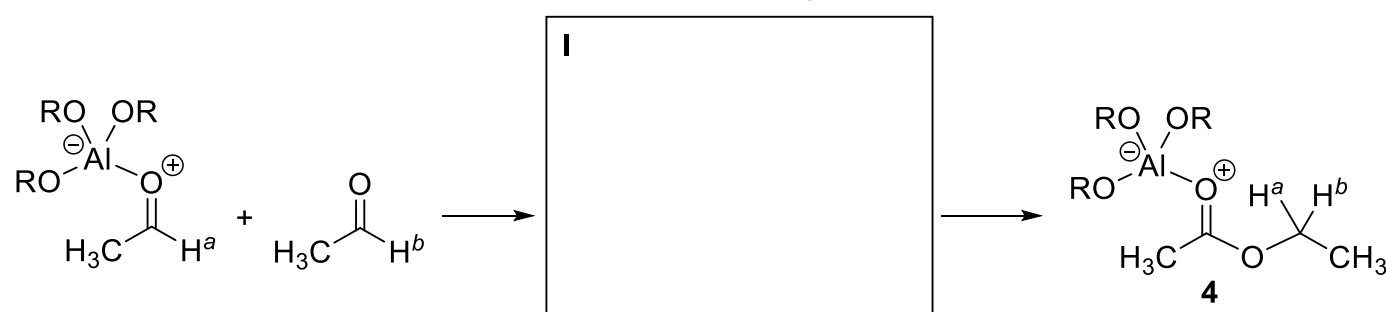
(1) エチレンを出発原料とした工業的な反応プロセスについて、以下の問いに答えよ。

(i) 下に示す概略図において、**A** に適切な酸化剤、**G** に適切な試薬の化学式および **B**、**C**、**D**、**E**、**F**、**H** に適切な化合物の構造式を枠内に記せ。



(ii) 高分子 **3** はビニルアルコールを原料にして重合を行った場合にも得られると考えられるが、実際にはそのプロセスは難しい。その理由を説明せよ。

(iii) 上記の化合物 **1** から化合物 **2** に至る反応機構の一部を以下のスキームに示す。鍵となる反応中間体 **I** の構造式を、水素原子 (H^a , H^b) を明記しながらスキーム中の枠内に記せ。また、中間体 **I** から中間体 **4** への反応における電子の流れを表す曲がった矢印も併せて記入せよ。



試験科目

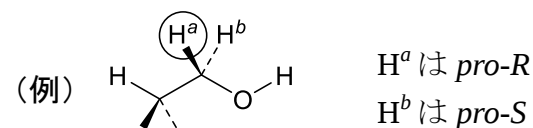
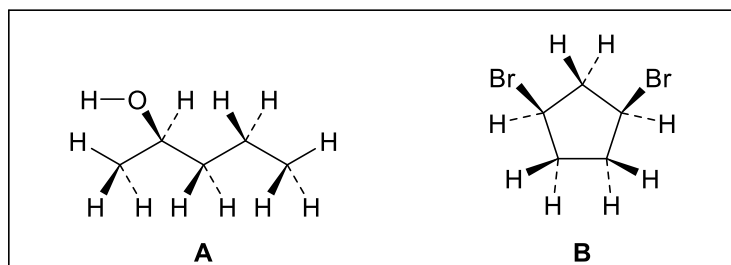
化学 I

8 / 10

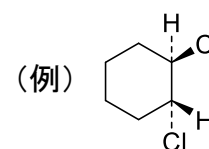
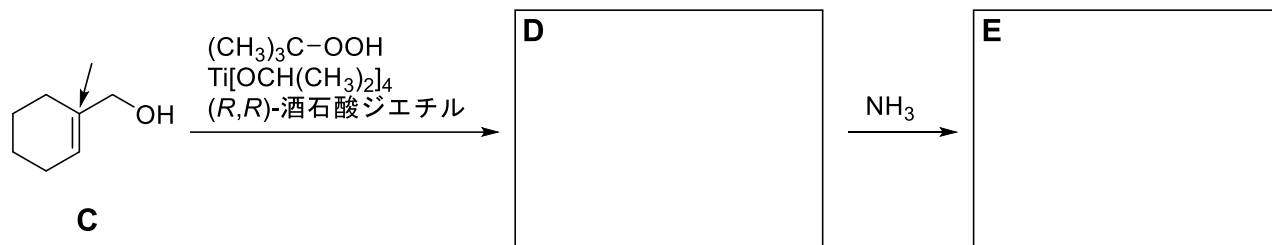
受験番号

(2) プロキラリティーについて、以下の問いに答えよ。

- (i) 以下の枠内にある化合物 **A**、**B** について、*pro-R* の水素をすべて丸で囲め。なお、枠の右にある例を参考にせよ。

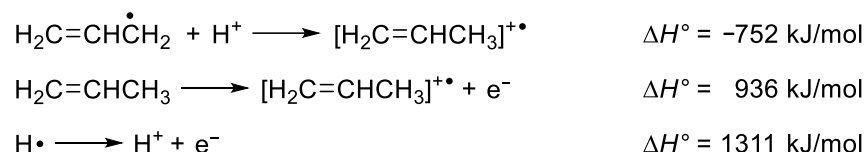


- (ii) 以下に示すスキーム中の化合物 **C** のエナンチオ選択的エポキシ化により化合物 **D** が 95% の鏡像体過剰率で得られた。この反応では **C** の矢印で示した炭素の *Re* 面から酸素原子が導入された。続いて **D** とアンモニアとの反応により化合物 **E** が位置および立体選択的に生成した。**D** と **E** の構造式を、スキームの右にある例にならい、立体化学がわかるように枠内にそれぞれ記せ。

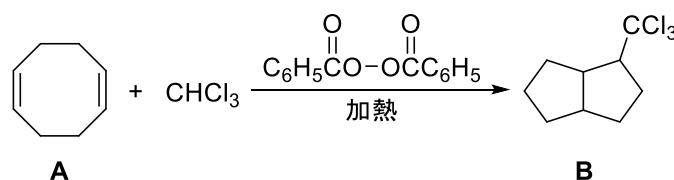


(3) ラジカル反応について、以下の問いに答えよ。

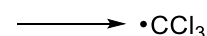
- (i) 以下に記した各反応の標準エンタルピー変化をもとに、プロペンのメチル基の炭素-水素結合の結合解離エネルギーを求めて枠内に記せ。



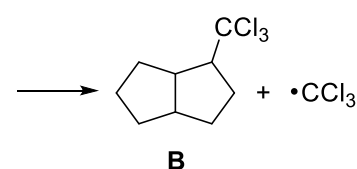
- (ii) 以下に示すラジカル連鎖反応の機構を、(a) クロロホルムと過酸化ベンゾイルからトリクロロメチルラジカル ($\cdot\text{CCl}_3$) が生成する開始段階、(b) トリクロロメチルラジカルと化合物 **A** とクロロホルムから化合物 **B** が生成する成長段階に分け、それぞれを電子の流れを表す曲がった矢印を用いて枠内に記せ。なお、**B** の立体化学は考慮しなくてよい。



(a) 開始段階



(b) 成長段階

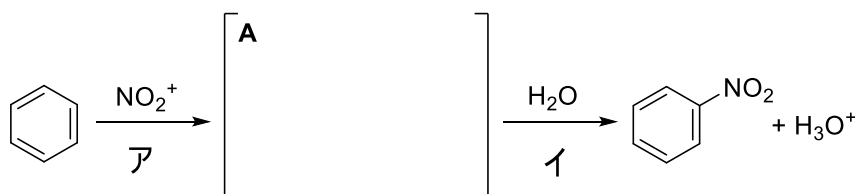


試験科目	化学 I	9 / 10
------	------	--------

受験番号	
------	--

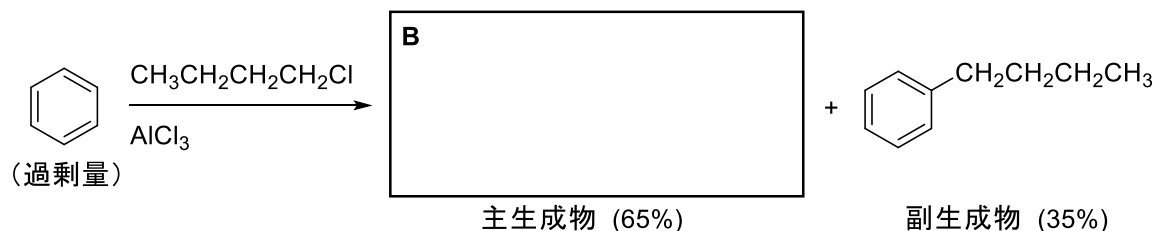
(4) 芳香族化合物について、以下の問いに答えよ。

- (i) ベンゼンに濃硝酸と濃硫酸を作用させると、ニトロニウムイオン (NO_2^+) を反応性求電子試薬とする反応が進行し、ニトロベンゼンが生成する。反応中間体 **A** の共鳴構造の一つを以下の括弧内に記せ。また、ベンゼンの代わりに重水素化ベンゼン (C_6D_6) を用いても、反応速度にほとんど差は見られなかった。この結果から考えられる反応の律速段階として、ア、イのどちらが適切であるかを右の枠内に記せ。



律速段階

- (ii) 以下に示すベンゼンのアルキル化反応では、*n*-ブチルベンゼンは副生成物として得られた。主生成物 **B** の構造式を枠内に示し、**B** が得られた理由を簡潔に記せ。また、この反応でベンゼンを過剰量用いる理由を簡潔に記せ。さらに、ベンゼンを出発原料として、3 段階以内で選択的に *n*-ブチルベンゼンを得る合成ルートを反応試薬も含めて記せ。

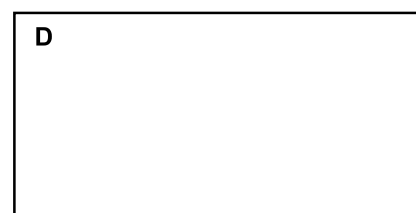
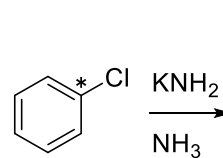
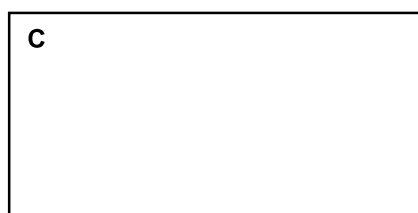
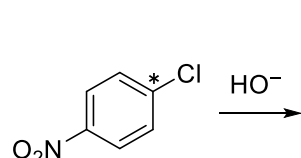


B が得られた理由

ベンゼンを過剰量用いる理由

ベンゼンから選択的に *n*-ブチルベンゼンを得る合成ルート

- (iii) 以下の反応で得られる生成物 **C** と **D** の構造式を枠内に記せ。生成物が複数存在する場合はすべて記せ。なお、出発物質の構造式の*印は ^{14}C で標識したことを示している。構造式には*印の位置も併せて記せ。また、生成物 **C** と **D** が得られる反応機構を、それぞれ鍵となる反応中間体の構造を示して簡潔に説明せよ。



生成物 **C** が得られる反応機構の説明

生成物 **D** が得られる反応機構の説明

試験科目

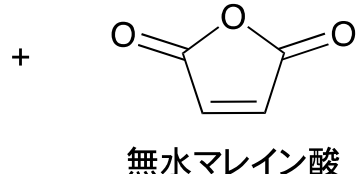
化学 I

10 / 10

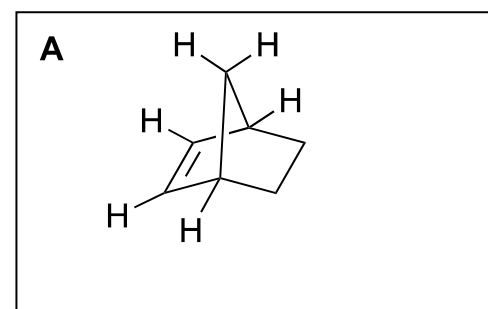
受験番号

(5) ペリ環状反応について、以下の問いに答えよ。

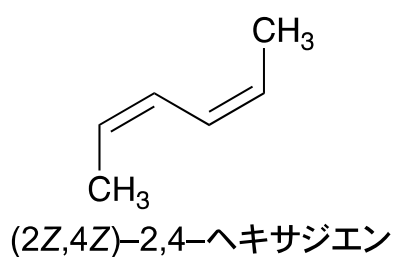
- (i) 1,3-シクロペンタジエンは無水マレイン酸と Diels-Alder 反応を起こして化合物 **A** を与える。**A** の構造式の一部を以下の枠内に示している。適切な原子・原子団および結合を書き加えて **A** の構造式を立体化学がわかるように完成させよ。



加熱



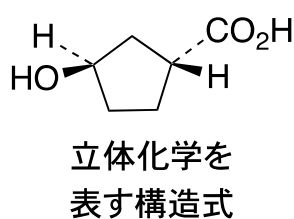
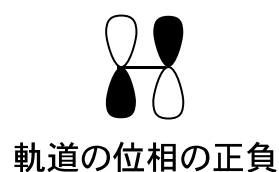
- (ii) 上記(i)に示した Diels-Alder 反応において 1,3-シクロペンタジエンの代わりに、(2Z,4Z)-2,4-ヘキサジエンを用いても、反応は進行しない。(2Z,4Z)-2,4-ヘキサジエンが Diels-Alder 反応に適していない理由を以下の枠内に記せ。



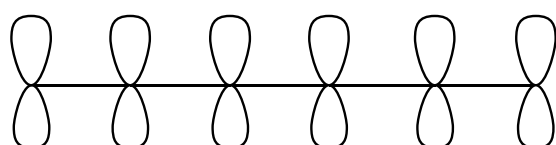
(2Z,4Z)-2,4-ヘキサジエンが Diels-Alder 反応に適していない理由

- (iii) (2E,4Z,6E)-2,4,6-オクタトリエンは熱的条件でも光化学的条件でも電子環状反応が進行する。それぞれの反応条件において、反応に関わる(2E,4Z,6E)-2,4,6-オクタトリエンのπ軌道の位相の正負、および生成物の構造式を立体化学がわかるように左の例にならって以下の枠内に記せ。

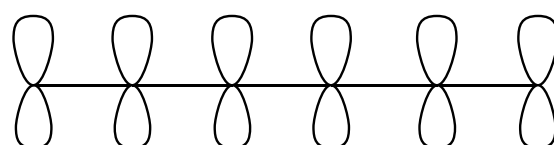
(例)



熱的条件におけるπ軌道の位相の正負



光化学的条件におけるπ軌道の位相の正負



熱的条件における生成物の構造式

光化学的条件における生成物の構造式

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)

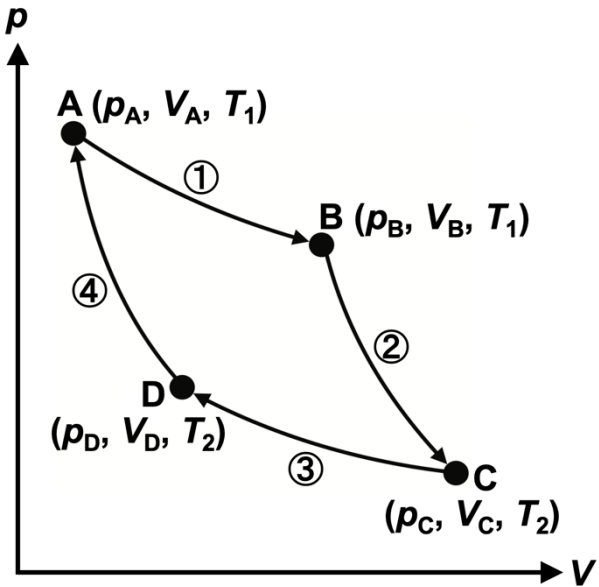
試験科目化学 II (物理化学 1 - 1)

受験番号

問1 状態A~Dと可逆過程①~④から成るカルノーサイクル(右下図)について、(1)~(8)の問いに答えよ。(2)~(8)の解答欄には解答の根拠や導出過程も記せ。なお、系は単原子分子の完全気体により構成され、 $U=3/2 nRT$ の関係が成立する。圧力 p 、体積 V 、温度 T 、内部エネルギー U 、エントロピー S 、熱 Q 、仕事 W 、物質量 n 、気体定数 R で表記する。 Q と W は、エネルギーが系に移るときは正、系から失われるときは負とする。

(50点)

- (1) ①~④に対応する語句を、次の語句一覧から選び解答欄に記せ。
- 【語句一覧】発熱膨張、吸熱圧縮、断熱圧縮、等圧膨張、断熱膨張
等圧圧縮、等温圧縮、等積圧縮、等積吸熱、等温膨張
- (2) AからBへの過程①で系が行う仕事 $W_①$ を V_A, V_B, T_1, n, R を含む式で表せ。
- (3) BからCへの過程②で系がやり取りする熱 $Q_②$ の値を求めよ。
- (4) CからDへの過程③で系がやり取りする熱 $Q_③$ を V_C, V_D, T_2, n, R を含む式で表せ。
- (5) DからAへの過程④で系が行う仕事 $W_④$ を T_1, T_2, n, R を含む式で表せ。



【解答欄】

(1)	①	②
	③	④
(2)	(答) $W_① =$	
(3)	(答) $Q_② =$	
(4)	(答) $Q_③ =$	
(5)	(答) $W_④ =$	

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 (物理化学 1 - 2)
------	--------------------

受験番号	
------	--

- (6) 熱機関のエネルギー効率 η は、系が吸収した熱の大きさ $|Q_{\text{in}}|$ に対して系が成した仕事の大きさ $|W_{\text{out}}|$ の比、すなわち、 $\eta = |W_{\text{out}}| / |Q_{\text{in}}|$ で定義できる。本カルノーサイクルにおける η を、 T_1 と T_2 のみを用いた式で表せ。なお、単原子分子の完全気体では、断熱過程において、ポアソンの法則「 $VT^{3/2} = \text{一定}$ 」の関係が成り立つ。
- (7) 本カルノーサイクルを 1 周したときの全エントロピー変化 ΔS_{all} の値を導け。
- (8) 今、 $|Q_{\text{in}}|$ が 200 J、 $Q_{\text{③}}$ が -100 J、 T_2 が 200 K のとき、エネルギー効率 η の値と、可逆過程①におけるエントロピー変化 $\Delta S_{\text{①}}$ の値を、有効数字 3 桁で求めよ。

【解答欄】

(6)	(答) $\eta =$
(7)	(答) $\Delta S_{\text{all}} =$
(8)	(答) $\eta =$ (答) $\Delta S_{\text{①}} =$

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 電気化学反応に関する以下の問いに答えよ。有効数字3桁で解答し、必要ならば以下の定数を利用すること。
ファラデー定数 $F = 96500\text{ C mol}^{-1}$ 気体定数 $R = 8.314\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ (50点)

(1) エンタルピーやギブズエネルギー等の物理量は、しばしば電気化学を利用して求められる。例えば、図1に示す亜鉛と銅を用いた電池の **ア** を測定することで、
a 銅と亜鉛が関係する化学反応のギブズエネルギーを求めることが可能である。反応に関わるイオン種の **イ** がすべて **ウ** に等しい状態を標準状態とよぶ。この状態において、回路に流れる電流が **エ** であるときに電圧計が示す値を、標準 **ア** とよぶ。298 K の環境下において、スイッチを開放した状態で、図1の向きに測定端子を接続した電圧計は+1.10 Vを示した。これは、亜鉛電極よりも銅電極の方が **オ** 電位で反応することを示している。

(i) 文中の空欄 **ア** から **オ** に当てはまる語句を一覧から選び、最も適切なものを解答欄に記入せよ。

【語句一覧】電池電位（起電力）、出力ワット数、高い、低い、同じ、物質量、活量、電極電位、溶解度積、1、0、-1

(ii) 図1の電池を構成する部品Aは、高濃度の塩（えん）を含むゲルである。この部品Aの名称を記し、「イオン」および「液間電位差」という言葉を用いてその機能について簡潔に述べよ。

(iii) 表1に示すイオンの中から、部品Aに含まれる塩を構成するカチオン、アニオンとして、電極反応の電圧を最も正しく測定できる組み合わせを選び、それを選択した理由を簡潔に述べよ。

(iv) 文中の下線aに相当する化学反応式を、反応の進行方向がわかるように記せ。また、部品Aにおける液間電位差が無視できるほどに小さいとき、この反応の標準ギブズエネルギーを求めよ。

(v) 図1の回路のスイッチを入れると、電気抵抗から 5.89 W の発熱が生じた。6 分が経過した後、亜鉛電極の重量はどのように変化しているか、計算過程も含めて示せ。ただし、亜鉛の原子量は 65.4 であり、この間電圧計は常に+1.10 Vを示し、導線の抵抗は無視できるとする。

(vi) さらに長い時間スイッチを入れた状態にしておくと、時間とともに電池の電圧は低下し、スイッチを開放しても元に戻らなかった。以下に示すネルンストの式を用い、電圧が低下した理由を述べよ。

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\ominus} - \frac{RT}{\nu F} \ln \left(\frac{\text{生成物の活量の積}}{\text{反応物の活量の積}} \right)$$

ここで、 E_{cell} 、 $E_{\text{cell}}^{\ominus}$ 、 ν 、 T はそれぞれ電池電位、標準電池電位、反応電子数、絶対温度を示す。

【解答欄】

(i)	ア	イ	ウ
	エ	オ	
(ii)	名称： 機能：		
(iii)	カチオン： アニオン： 理由：		
(iv)	反応式： 標準ギブズエネルギー：		

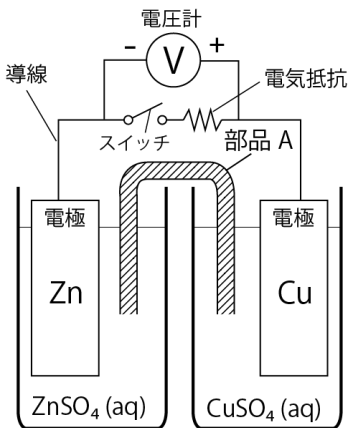


図1. 亜鉛板および銅板を使用した電池の模式図

表1. 298 Kにおけるイオンの移動度/ $10^{-8}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}\text{ V}^{-1}$

H^+	36.23
Li^+	4.01
Na^+	5.19
K^+	7.62
OH^-	20.64
Cl^-	7.91
Br^-	8.09

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	
------	--

(v)	
(vi)	

- (2) ハーンド電池 $\text{Pt(s)} | \text{H}_2(\text{g}) | \text{HCl(aq)} | \text{AgCl(s)} | \text{Ag(s)}$ に関する以下の問いに答えよ。
- (i) この電池の白金電極と銀電極上で起こる反応、ならびに電池の全反応を記せ。ただし、 $\text{AgCl} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$ の標準電極電位は、 $E_{\text{AgCl/Ag}}^\ominus = +0.2222 \text{ V vs. SHE}$ (標準水素電極を基準として+0.2222 V) である。
- (ii) 全圧 $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$ であるとき、イオンの活量 a_{H^+} 、 a_{Cl^-} 、気体定数 R 、絶対温度 T 、ファラデー定数 F を用いてこの電池の電池電位 (起電力) を表せ。
- (iii) 298 K かつ全圧 $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$ であり、 HCl(aq) の質量モル濃度が $0.100 \text{ mol kg}^{-1}$ であるとき、電池電位は 0.3521 V であった。この温度、濃度における HCl の平均活量係数 ($\gamma_{\pm}$) を求めよ。ただし、カチオン、アニオンの活量係数をそれぞれ γ_+ 、 γ_- としたとき、 $\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \gamma_-)^{1/2}$ である。計算過程も含めて解答せよ。
- (iv) 標準電池電位 $E_{\text{cell}}^\ominus$ の温度依存性を利用すれば、熱分析を行わずに反応のエンタルピーを求めることが可能である。定圧条件において $(\partial G / \partial T)_p = -S$ (ここで、 G 、 T 、 S はそれぞれギブズエネルギー、絶対温度、エントロピー) の関係が成り立つことを利用し、電池の全反応式の反応電子数が ν であるときの標準電池電位 $E_{\text{cell}}^\ominus$ と標準反応エンタルピー $\Delta_r H^\ominus$ の関係を記せ。導出過程も含めて解答せよ。
- (v) この電池の標準電池電位は、298 K において 0.2222 V であり、308 K において 0.2157 V であった。両温度の間で標準反応エントロピーが一定であると考え、(i) で解答した電池反応の標準反応エンタルピーを求めよ。計算過程も含めて解答せよ。

【解答欄】

(i)	白金電極	銀電極
	全反応	
(ii)		
(iii)	(答) $\gamma_{\pm} =$	
(iv)		
(v)	(答) $\Delta_r H^\ominus =$	

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 - 1)

受験番号

問3 半導体と金属に関する次の文章を読み、以下の問いに答えよ。解答はすべて次頁の解答欄に記入すること。(50点)

ZnS の多くは、一般的なダイヤモンドと等構造的な (ア) 晶系の閃亜鉛鉱として、一部は (イ) 晶系のウルツ鉱として存在する。このように、ある物質に複数の結晶相がある場合、それらを (ウ) という。閃亜鉛鉱とウルツ鉱は、いずれも比較的大きなバンドギャップをもつ[Ⓐ]真性半導体である。また、それらの構造は多くの化合物半導体においてみられ、例えば、重要な III-V (13-15) 族半導体である GaAs は閃亜鉛鉱型構造である。GaAs は同じく閃亜鉛鉱型構造の GaP と全率 (エ) し、三元半導体 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ を形成する。[Ⓑ] $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ は発光ダイオード材料として用いられ、工業的には (オ) 法により (カ) 成長させることで製造される。(カ) 成長は、下地の基板の結晶面にそろえて目的物質の結晶を成長させる技術である。

半導体と金属では、一般に半導体の電気伝導率のほうが金属の電気伝導率よりも低い。しかし、半導体と金属を区別する基準は電気伝導率の大きさではなく、その温度依存性である。すなわち、金属では温度の上昇とともに電気伝導率が (キ) するのに対し、半導体ではそれとは逆の挙動がみられる。金属における異なるエネルギー状態への電子の熱分布は、(ク) の排他原理を考慮に入れて (ケ) 分布を改定した、(コ) 分布 $f(E)$ で説明される。電子がエネルギー E の状態を占有する確率である $f(E)$ は、化学ポテンシャル μ 、ボルツマン定数 k 、絶対温度 T を用いて式①のように表され、[Ⓒ]任意の温度で $f(E) = 1/2$ となるエネルギーを (サ) エネルギーと呼ぶ。

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/kT} + 1} \quad \text{①}$$

(1) 空欄 (ア) ~ (サ) にあてはまる最も適切な語句を、以下の語群から選べ。

【語群】 立方、六方、斜方、双晶、多形、同素体、固溶、混合、熔融、CVD、FVP、ゾルーゲル、粒、エピタキシャル、ドメイン、減少、増加、パウリ、ボルツマン、ガウス、ファラデー、フェルミ・ディラック、ボーズ・アインシュタイン、フェルミ、ボーア

(2) 下線部[Ⓐ]に関する以下の問い (i)、(ii) に答えよ。

- (i) 閃亜鉛鉱型構造をとる Si、Ge、Sn は、いずれも真性半導体である。これらの半導体のうち、原子間の結合一つあたりのエンタルピーが最も大きいもの、およびバンドギャップが最も小さいものを答えよ。
- (ii) 真性半導体にドーパントを添加して作製される不純物半導体には、p 型と n 型のものがある。ドーパントの添加によって p 型半導体、n 型半導体に新たに生じる狭いバンドを模式図に描き加えよ。電子が満たされているバンドには斜線を入れること。また、それらのバンドの名称を図中に記せ。バンドの名称には、p 型半導体と n 型半導体で異なる名称を用いること。

(3) 下線部[Ⓑ]に関し、 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ の発光波長は x が 0 から 1 に大きくなるに伴ってどうなるか。解答欄の選択肢から選んで○で囲め。

(4) 下線部[Ⓒ]に関する以下の問い (i)、(ii) に答えよ。

- (i) 任意の温度で $f(E) = 1/2$ となるのは、電子のエネルギーがどのような値をとる場合か。
- (ii) $T = 0$ のとき、(サ) エネルギーより高いエネルギー準位と低いエネルギー準位における電子の占有確率は、それぞれどのようなようになるか説明せよ。式①に基づく導出過程も記せ。

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（無機化学 1－2）

受験番号

【解答欄】

(1)	(ア)	(イ)	(ウ)	(エ)
	(オ)	(カ)	(キ)	(ク)
	(ケ)	(コ)	(サ)	

(2)

(i)

結合エンタルピーが最も大きいもの：
バンドギャップが最も小さいもの：

(ii)

p 型半導体：

↑

エネルギー

← 伝導バンド

← 価電子バンド

n 型半導体：

↑

エネルギー

← 伝導バンド

← 価電子バンド

(3)

発光波長は、
選択肢：全領域で長波長化する・一部の領域で長波長化する・全領域で短波長化する・変わらない

(4)

(i)

(ii)

式①からの導出：

占有確率の説明：

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

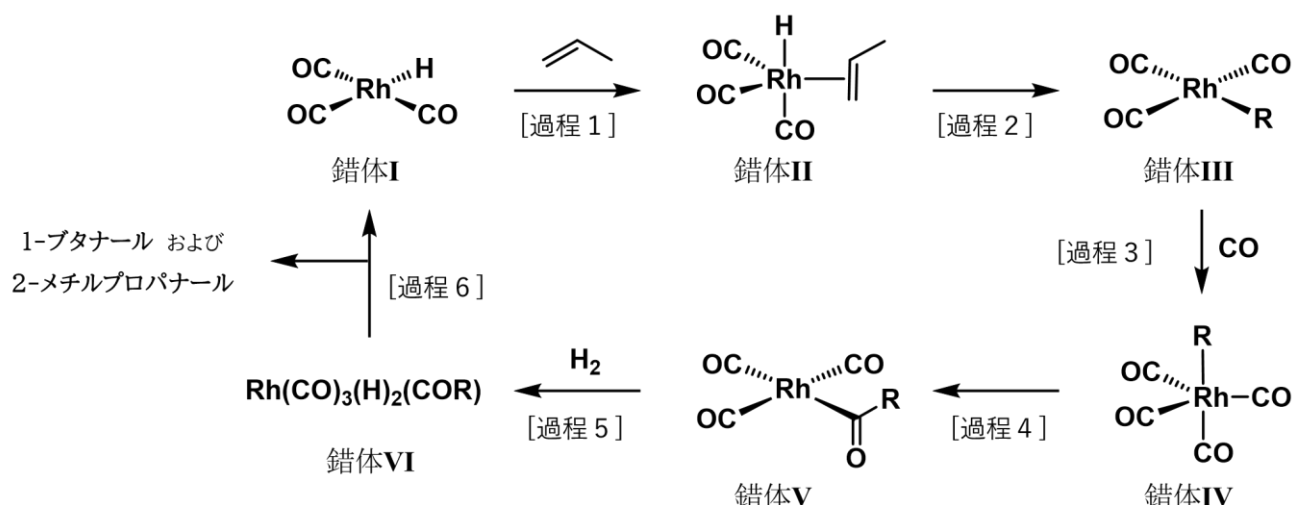
化学 II (無機化学 2 - 1)

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)

以下に、プロペンを基質としたヒドロホルミル化反応の機構を示している。この反応では CO 配位子を持つロジウム (Rh) 錯体を用いて、合成ガス (H₂ と CO の混合ガス) との反応によって、1-ブタナールおよび2-メチルプロパナールが生成物として得られる。



(1) 錯体 I と錯体 II、および下記の CO 配位子を持つ錯体 (a) ~ (d) それぞれについて、金属の形式酸化数と 18 電子則の計算方法に基づく価電子数 (金属の d 電子数と配位子から供与される電子数の合計) を答えよ。

(a) V(CO)₆ (b) [NH₄][Ru(I)₃(CO)₂] (c) Cr(η⁶-C₆H₆)(CO)₃ (d) Mn(η³-C₃H₅)(CO)₄

(2) (i) 図中の過程 3 ~ 6 について、それぞれの素反応の名称を答えよ。

(ii) 生成物として 1-ブタナールを与える錯体 III の構造、および 2-メチルプロパナールを与える錯体 III の構造を、それぞれ置換基 R の具体的な構造を含めて描け。

(3) ヒドロホルミル化反応の触媒前駆体として工業的に使用される Rh(H)(CO)(PPh₃)₃ は、化学的に等価な 3 つの PPh₃ 配位子を持つ。Rh(H)(CO)(PPh₃)₃ の構造を Rh の立体化学が分かるように描け。

(4) 錯体 V と H₂ との反応により六配位八面体形の錯体 VI が得られる。錯体 VI の最安定構造を立体化学が分かるように描け。また、その構造となる理由を説明せよ。

(5) (i) 錯体 II について、① Rh の 4d_{x²-y²} 軌道とプロペン配位子の最高被占軌道との結合性相互作用、② Rh の 4d_{xy} 軌道とプロペン配位子の最低空軌道との結合性相互作用を、解答欄に示す例にならいそれぞれ図示せよ。Rh は解答欄中の直交座標系の原点に位置し、C-C はアルケン部位を示す。軌道における位相の正負は、ローブの白黒で表現すること。

(ii) 等電子構造である四面体形錯体 Ni(CO)₄、Na[Co(CO)₄]、Na₂[Fe(CO)₄] について、赤外吸収スペクトルにおける C-O 伸縮振動の波数 $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ (cm⁻¹) が大きい順に並べると以下のとおりになる。



この順番となる理由を説明せよ。ただし、対カチオンが C-O 伸縮振動に与える影響は無視してよい。

(6) 下図に示すマンガン錯体 A に対し、CO を反応させるとアセチル錯体 B が生成する。錯体 A に対して ¹³CO を反応させた場合に得られる錯体 C の構造を、¹³C の位置を明確に示して描け。また、その構造となる理由を説明せよ。ただし、錯体 A の CO 配位子は ¹³CO と配位子置換反応を起こさないものとする。



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。

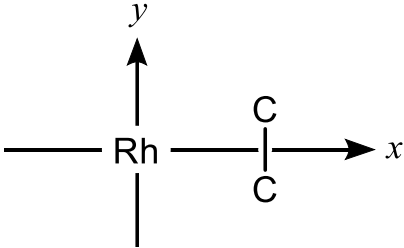
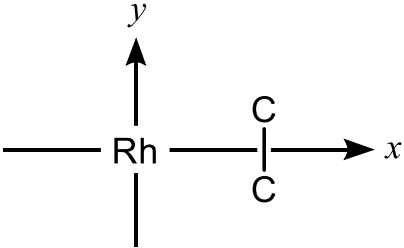
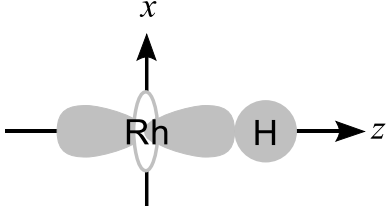
名前は書かない (Do NOT write your name)

試験科目

化学 II（無機化学 2－2）

受験番号

【解答欄】

(1)	錯体Ⅰ： 酸化数 価電子数		錯体Ⅱ： 酸化数 価電子数		
	(a)： 酸化数 価電子数		(b)： 酸化数 価電子数		
	(c)： 酸化数 価電子数		(d)： 酸化数 価電子数		
(2)	(i)	過程 3	過程 4	過程 5	過程 6
	(ii)	生成物として 1-ブタナールを与える錯体Ⅲの構造		生成物として 2-メチルプロパナールを与える錯体Ⅲの構造	
(3)					
(4)		錯体Ⅵの構造	左の構造となる理由		
(5)	(i)	①の結合性相互作用 	②の結合性相互作用 	【例】Rh 4d _z ² 軌道と H 1s 軌道の結合性相互作用 	
	(ii)	理由			
(6)		錯体Ⅶの構造	左の構造となる理由		

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)

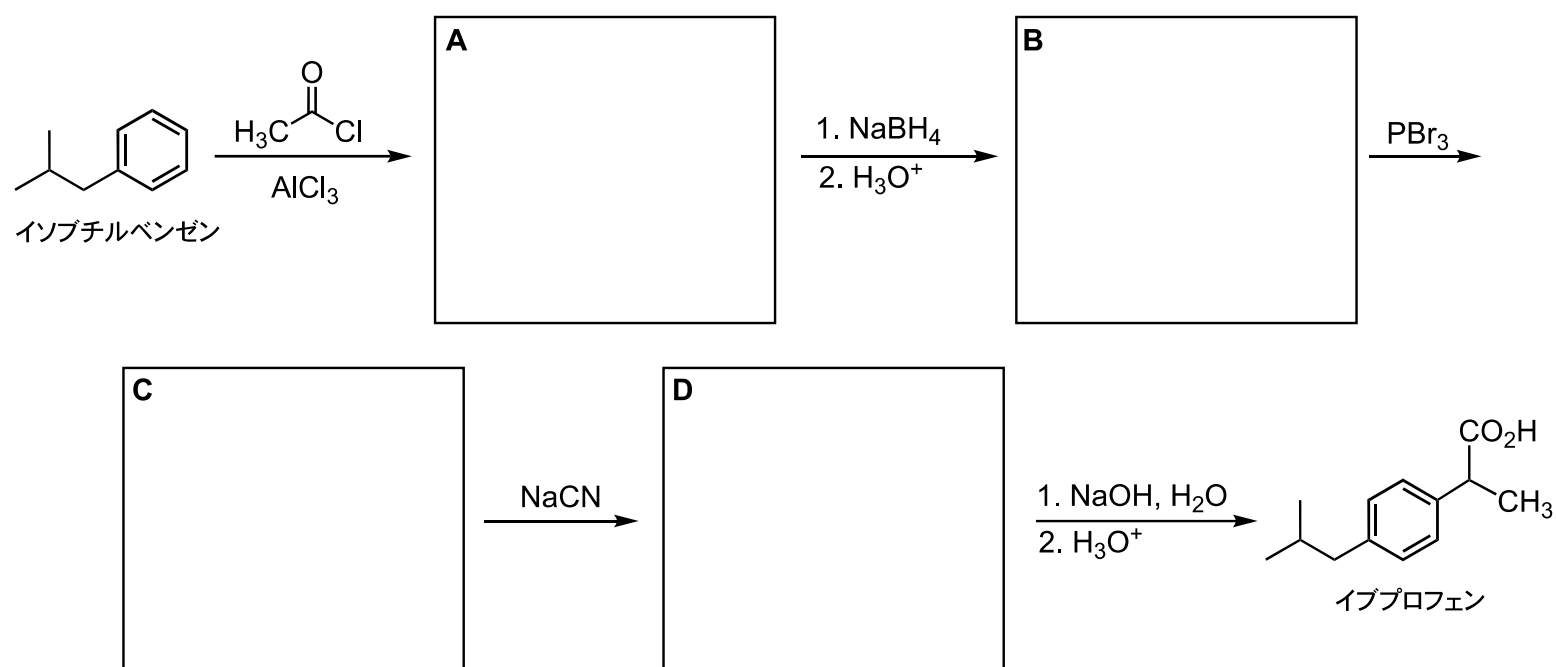
試験科目	化学 II (有機化学 1 - 1)
------	--------------------

受験番号	
------	--

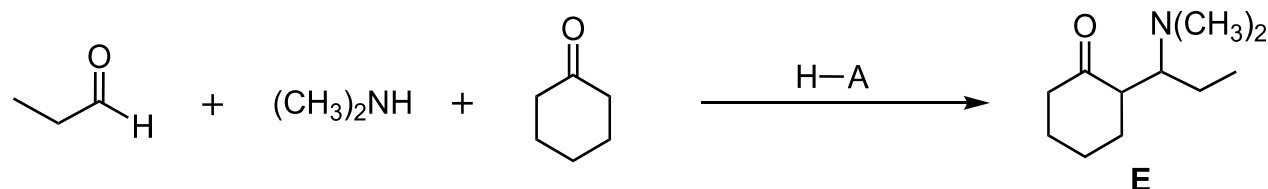
問5 以下の問いに答えよ。

(50点)

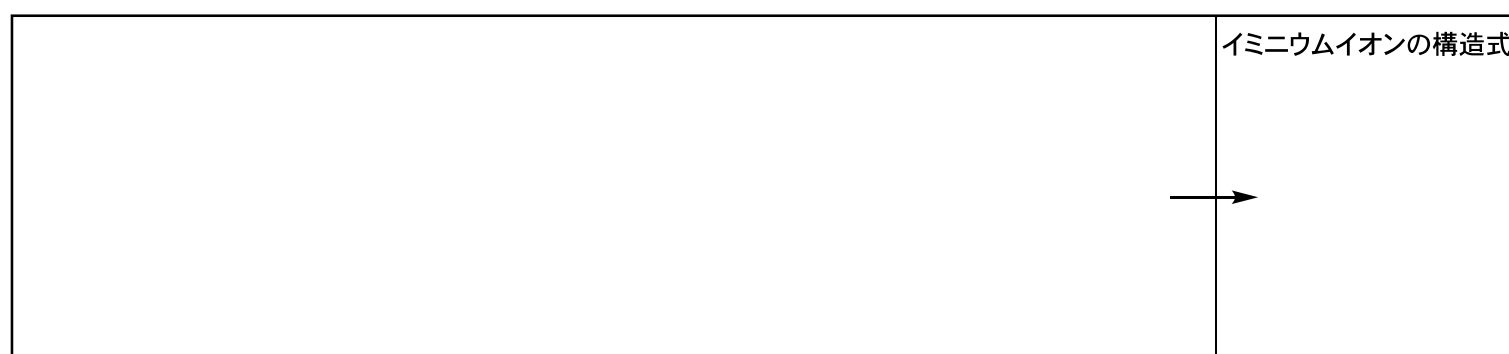
(1) イソブチルベンゼンから抗炎症薬であるイブプロフェンを合成するスキームを以下に示す。A~Dに適切な化合物の構造式をそれぞれの枠内に記せ。



(2) ブレンステッド酸触媒 (H-A) 存在下で、以下に示すアルデヒド、アミンおよびケトンの3成分反応により化合物 **E** を与える。この反応は2段階で進行する。



(i) 第一段階では、アルデヒドとアミンの反応によりイミニウムイオンが生じる。その構造式と反応機構を電子の流れを表す曲がった矢印を用いて以下の枠内に記せ。



(ii) 第二段階では、ケトンと(i)で生じたイミニウムイオンとの反応で **E** が得られる。その反応機構を電子の流れを表す曲がった矢印を用いて以下の枠内に記せ。



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)

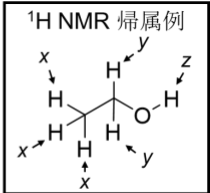
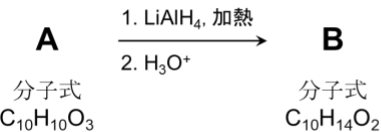
試験科目

化学 II (有機化学 1 - 2)

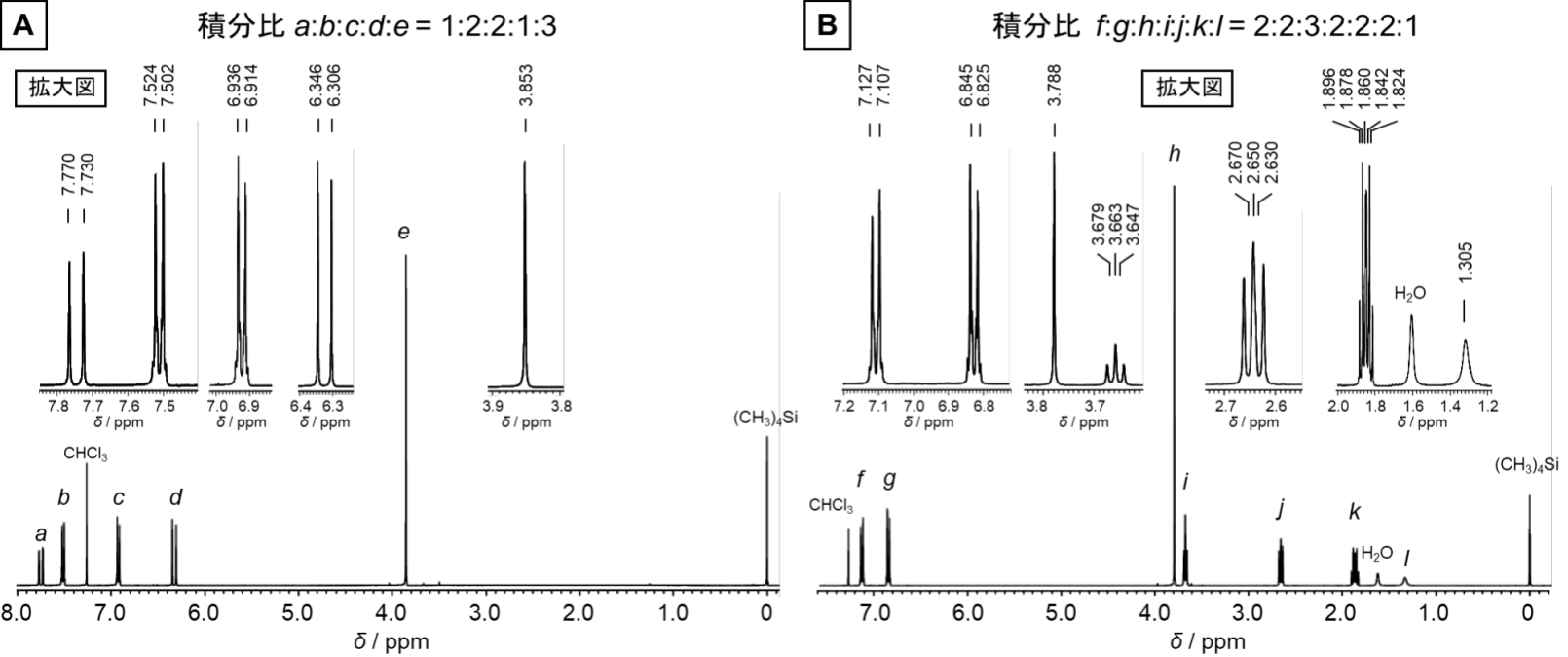
受験番号

(3) ^1H NMR スペクトルについて、以下の問いに答えよ。

- (i) カルボン酸 **A** を LiAlH_4 と反応させると、化合物 **B** が得られた。化合物 **A** と **B** の分子式はそれぞれ $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$ と $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ である。化合物 **A** と **B** の ^1H NMR スペクトル (標準物質 $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$; $\delta = 0$ ppm) を以下に示す。化合物 **A** および **B** の構造式を示し、NMR シグナル **a-l** の帰属を右の例にならって解答欄に記せ。ただし、化合物 **A** のカルボキシ基のプロトンに由来する NMR シグナルは観測されないため、帰属は不要である。



^1H NMR スペクトル (400 MHz, CDCl_3)



- (ii) 次の文章を読み、空欄 **ア** ~ **エ** 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。

^1H NMR スペクトルにおいて、あるプロトンの近傍に化学的に非等価なプロトンが存在した場合、それらは互いに相互作用 (カップリング) してシグナルが分裂する。これを **ア** と呼ぶ。近傍に存在するプロトンのスピンによって生じる **イ** の影響を受け、共鳴するラジオ波の **ウ** が変化した結果、NMR シグナルが分裂する。一般的に、観測するプロトンの近傍に n 個の等価なプロトンが存在した場合、そのスピンの配向に応じて **エ** 個に NMR シグナルが分裂する。

【語群】ラーモア歳差運動、周波数、振幅、吸収強度、ゼーマン分裂、スピン-スピン分裂、スピン軌道分裂、微小磁場、微小電場、 n 、 $2n$ 、 $3n$ 、 $n+1$ 、 $n+2$ 、 $n+3$

- (iii) 化合物 **B** の NMR シグナル **i** は三重線 (結合定数 $J = 6.4$ Hz) に分裂しており、プロトン H_i に帰属される。 H_i とカップリングし、この分裂に起因するプロトンのスピン配向を、解答欄中の例にならってすべて記せ。

(i) 化合物 A の構造式と帰属	ア イ	(iii) 外部磁場
(ii) 化合物 B の構造式と帰属	(ii) ウ エ	

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

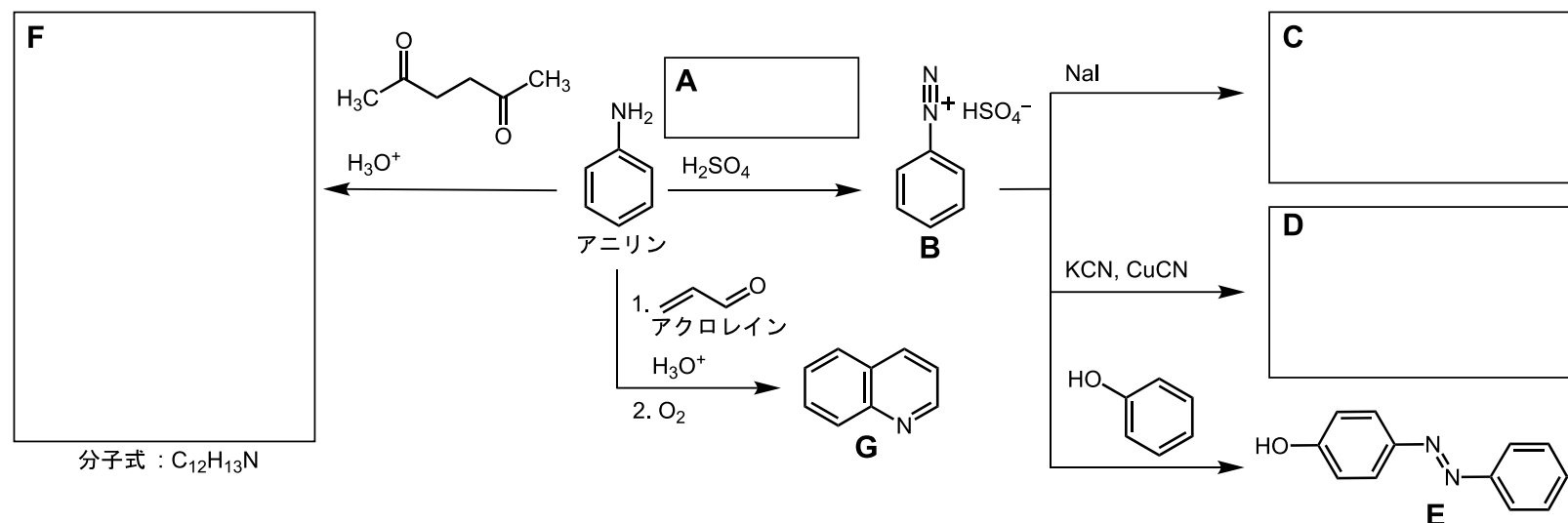
受験番号	
------	--

問 6 以下の問いに答えよ。

(50 点)

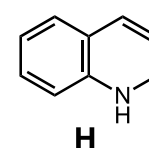
(1) アニリンを出発物とする反応について、以下の問いに答えよ。

(i) 以下の合成スキームの **A** に適切な試薬の化学式を、**C**、**D**、**F** に適切な化合物の構造式をそれぞれ以下の枠内に記せ。ただし、**F** の分子式は $C_{12}H_{13}N$ である。



(ii) 化合物 **B** から **E** 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以下の枠内に記せ。

(iii) アニリンから化合物 **G** が生成する反応は右に示す中間体 **H** を経由する。酸性条件下でアニリンとアクロレインから **H** 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以下の枠内に記せ。



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。

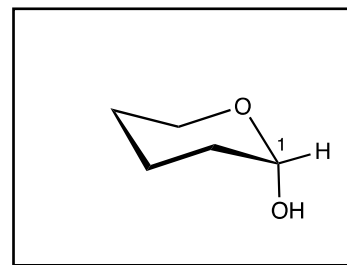
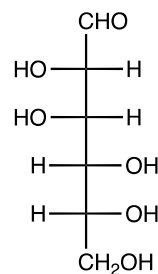
名前は書かない (Do NOT write your name)

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

受験番号	
------	--

(2) 糖について、以下の問いに答えよ。

- (i) D-マンノースの Fischer 投影式は右のように表される。α-D-マンノピラノースの最も安定なす形構造の一部を右の枠内に示している。適切な原子・原子団および結合を書き加えて枠内の構造式を完成させよ。
- (ii) D-グルコピラノースの α-アノマーと β-アノマーのそれぞれの比旋光度は $[\alpha]_D = +112^\circ$ と $[\alpha]_D = +19^\circ$ であるが、いずれのアノマーも水に溶解させ平衡に達した際の溶液の比旋光度は $[\alpha]_D = +53^\circ$ となる。この結果から、平衡時における各アノマーの存在割合(%)を右の枠内に示せ。

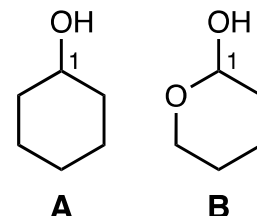


α-アノマー: %, β-アノマー: %

- (iii) シクロヘキサノールのヒドロキシ基 (OH 基) とグルコピラノースに代表される糖のアノマー中心 (1 位炭素: C1) に結合する OH 基の位置に着目した安定な配座異性体の割合の相違は、アノマー効果として考察される。アノマー効果に関する以下の文章中の [①] ~ [⑧] に適切な語句または数字を語群から選択して下の枠内に記入せよ。

「シクロヘキサノール (化合物 **A**: 右下) の場合、C1 に結合する OH 基が [①] を占めるいす形配座異性体は、OH 基が [②] を占めるいす形配座異性体に比べて 4 kJ/mol 程度不安定である。これは [①] を占める C1 に結合する OH 基と [③] 位および [④] 位の炭素に結合する水素原子との [⑤] 相互作用とよばれる [⑥] ひずみに起因している。一方、化合物 **B** (右下) の場合、C1 に結合する OH 基が [①] を占めるいす形配座異性体は、OH 基が [②] を占めるいす形配座異性体に比べて、同様の [⑥] ひずみが存在するにもかかわらず 0.4 kJ/mol 程度安定となる。この違いの理由の一つは、化合物 **B** の環内のエーテル酸素の非共有電子対と、C1 と OH 基の C-O 結合の [⑦] 軌道との相互作用に基づいた [⑧] に由来する。」

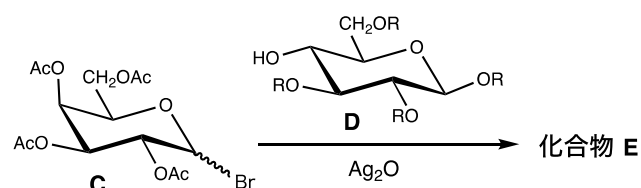
語群: 1,2-ジアキシアル、1,3-ジアキシアル、1,4-ジアキシアル、角、立体、ねじれ、アキシアル位、エクアトリアル位、疎水性相互作用、水素結合、超共役、静電反発、σ、π、σ*、π*、1、2、3、4、5、6、シス、トランス



①	②	③	④
⑤	⑥	⑦	⑧

- (iv) 右の反応式は、ラクトース誘導体 (化合物 **E**) の合成法の一

例を示す。出発物質の化合物 **C** が α-アノマーと β-アノマーの混合物でも、化合物 **D** と反応し、選択的に β(1→4) 結合を持った化合物 **E** が生成する。化合物 **E** の構造式を枠内右側に明記すると共に、この β-グリコシドが生成する理由を説明する反応機構を、電子の流れを表す曲がった矢印を用いて枠内左側に記せ。但し、R はヒドロキシ基の保護基である。



	化合物 E
-------------	---------------------------------