

専門科目（午後）

19 大修

時間 午後 1 時 30 分～4 時

物質電子化学

物質科学創造 C

材料物理科学 D

注意事項

1. 次の 9 題の中から 5 題を選んで解答せよ。解答する問題は 5 題をこえてはならない。
5 題をこえて解答した場合は全て無効となる場合があるので注意すること。
2. 解答は 1 題ごとに別々の解答用紙に記入せよ。なお、解答用紙の最初の 2 行をあげ、
3 行目から記入すること。解答用紙の裏面を使用する場合は表面と同じ高さから記入
すること。
3. 解答用紙は 1 枚ごとに、問題番号および受験番号を必ず記入せよ。
4. 空欄を埋める形式の問題に解答する場合には、解答用紙に欄の番号または記号とそれ
ぞれに対応する解答をともに記入せよ。

1. 下記の表は、いろいろな分光法とそれに用いる電磁波、およびそれと相互作用する物質の自由度をまとめたものである。以下の(1)から(7)の問いに答えよ。

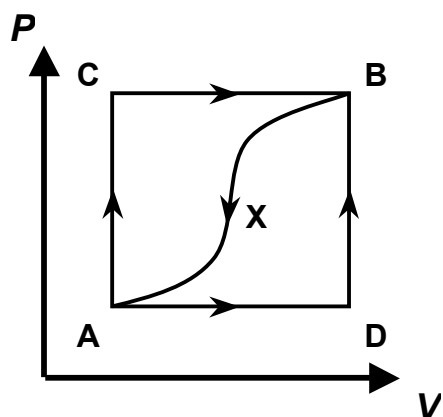
電磁波の 名称	用いる電磁波の 波長	相互作用する 物質中の自由度	分光法
①	~0.01 nm	⑤	メスバウアー
X 線	~0.1 nm	内殻電子	X線吸収
紫外・可視光	200~800 nm	⑥	⑨
②	2500~25000 nm	⑦	⑩
③	0.3~30 cm	電子スピン	電子スピン共鳴
④	3~3000 m	⑧	⑪

- (1) 表の①から⑪に適当な用語を記入せよ。
- (2) 波長 2500 nm は波数 (cm^{-1})ではいくつに相当するか。
- (3) 分光法では波長の異なる光を分けることが必要である。この目的のために、用いられる光学素子を一つ挙げよ。
- (4) 分光光学素子を用いない分光法の名称とその原理を簡単に説明せよ。
- (5) 2 原子分子 O_2^+ , O_2 , O_2^- の化学結合の強さは、 $\text{O}_2^+ > \text{O}_2 > \text{O}_2^-$ である。この理由を分子の電子配置に基づき説明せよ。
- (6) (5)の 3 つの分子の化学結合の強さを直接的に測定できる分光法を一つ挙げ、その理由を記せ。
- (7) 水素原子が吸収する光は、 $1/\lambda = R_H(1/n_1^2 - 1/n_2^2)$ 、というスペクトル系列で表される。ここで、 $n_2 = n_1+1, n_1+2, \dots$ 、 n_1 は 1 以上の整数、 λ は吸収の起こる光の波長、 R_H は Rydberg 定数である。これより水素原子のイオン化エネルギーを求め、それをプランク定数 (h)、光の速度 (c) と R_H を使って表せ。

2. 次の問い[1]、[2]に答えよ。

[1] 理想気体の圧力－体積図（ P - V 図）にいくつかの状態変化の経路を示した。系を経路 **ACB** に沿って状態 **A** から状態 **B** に変化させる場合、110 J の熱が系に流入し、系は外部に対して 40 J の仕事をなすことがわかっている。以下の問いに答えよ。

- (1) 経路 **ADB** の変化において、系が外部に対して 30 J の仕事をなす場合、系に流入した、あるいは系から流出した熱量を求めよ。
- (2) 経路 **BXA** の変化において、系から流出した熱量は 100 J である場合、系が外部になす、あるいは外部からなされた仕事を求めよ。
- (3) 状態 **A** と状態 **D** の内部エネルギーの差は 50 J である。経路 **AD** と経路 **DB** における系に流入した、あるいは系から流出した熱量を求めよ。



[2] 以下の問い (1) から (3) に答えよ。

- (1) 一定圧力のもとでの化学反応 $A + B \rightarrow 2C + D$ について、 T_1 K における反応熱 ΔH_{T_1} をその温度における各物質の生成エンタルピーを用いて表せ。ただし、 T_1 K における A、B、C、D それぞれの生成エンタルピーを H_{A,T_1} 、 H_{B,T_1} 、 H_{C,T_1} 、 H_{D,T_1} と表すこととする。
- (2) (1)の化学反応について、 T_2 K における反応熱 ΔH_{T_2} を T_1 K における反応熱 ΔH_{T_1} および各物質の定圧モル熱容量を用いて表せ。ただし、A、B、C、D の定圧モル熱容量をそれぞれ $C_{p,A}$ 、 $C_{p,B}$ 、 $C_{p,C}$ 、 $C_{p,D}$ と表すこととする。
- (3) $Ag_2O(s) + H_2(g) \rightarrow 2Ag(s) + H_2O(l)$ の反応について 25°C および 100°C の定圧反応熱を求めよ。ただし、各物質の熱力学データは下表のものを用いよ。

表. 各物質の熱力学データ

物質	標準生成エンタルピー / kJ mol^{-1}	定圧モル熱容量 / $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$Ag_2O(s)$	-31.1	$55.5 + 29.5 \times 10^{-3} T$
$H_2(g)$	0	$27.3 + 3.26 \times 10^{-3} T + 5.00 \times 10^{-4} T^{-2}$
$Ag(s)$	0	25.7
$H_2O(l)$	-286	75.5

(s)は固体、(g)は気体、(l)は液体を表す。

3. 次の問い[1]、[2]に答えよ。

[1] $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{HI}(\text{g})$ の反応の速度式は

$$\frac{d[\text{HI}]}{dt} = k [\text{H}_2][\text{I}_2] \quad \text{①}$$

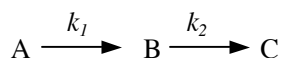
で表せる。この速度式から、この反応は長い間、代表的な素反応の例と考えられて来たが、実際には次のような 2 段階機構で進むことが明らかになった。



以下の問い (1) から (4) に答えよ。

- (1) ②式の反応が律速段階と仮定して、HI の生成速度の式を求めよ。ただし、②式の正反応の反応速度定数を k_1 とする。
- (2) ③式の反応が律速段階であり、②式の反応は前駆平衡にあると仮定して、HI の生成速度の式を求めよ。ただし、②式の平衡定数を K_1 、③式の正反応の反応速度定数を k_2 とする。
- (3) (1)、(2)の結果から、実際には律速段階は②、③のどちらの段階かを示せ。また、①式の速度定数 k の式を求めよ。
- (4) ある温度で、 H_2 と I_2 の気体を初濃度 $[\text{H}_2] = 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 、 $[\text{I}_2] = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ で反応させた。HI 生成の初速度は $8.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ と観測された。HI の生成速度定数 k を計算せよ。

[2] 次の反応では A の一次反応で B が生成し、さらに B が一次反応を起こして C が生成する。以下の問い (1) から (4) に答えよ。



- (1) A、B、C についての速度式をそれぞれ書け。A、B、C の濃度を、それぞれ、 $[\text{A}]$ 、 $[\text{B}]$ 、 $[\text{C}]$ とする。
- (2) 時間 t における $[\text{A}]$ の濃度を $[\text{A}]_0$ ($t=0$ における $[\text{A}]$ の濃度)、 k_1 を用いて表せ。
- (3) $k_1 \neq k_2$ の場合、上記で得た速度式を解くと、時間 t における $[\text{B}]$ の濃度は、

$$[\text{B}] = \frac{[\text{A}]_0 k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)]$$

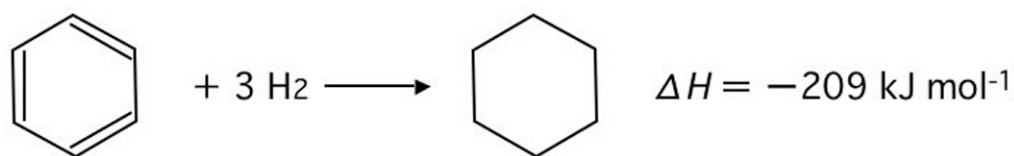
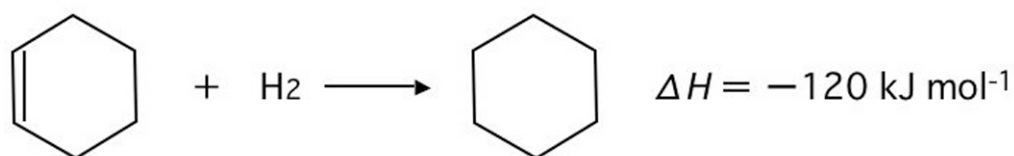
となる。 $[\text{B}]$ が最大値をとる時間 t_m を k_1 、 k_2 の関数として表せ。

- (4) $k_1 = 2 k_2$ の時、 $[\text{B}]$ の最大収量を $[\text{A}]_0$ に対する百分率で表せ。

4. 次の問い[1]、[2]に答えよ。

[1] 以下の文章中の(a)から(i)に適した言葉や数値、あるいは式を記入せよ。

ベンゼンは形式的に二重結合と一重結合が交互に並んだ環構造を有している。これらの結合は (a) しており、これにより安定化したエネルギーを (b) エネルギー、または (c) エネルギーという。例えば、ベンゼンの (b) または (c) エネルギーは、水素化熱から実験的に求めることができる。シクロヘキセンとベンゼンの水素化熱を下式に示す。



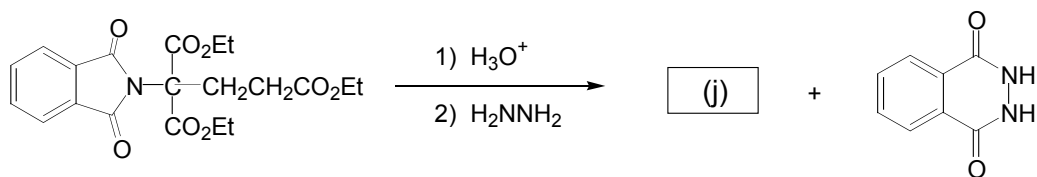
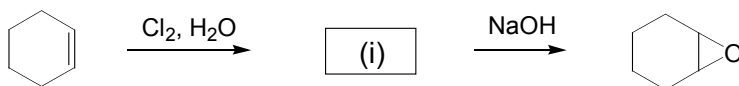
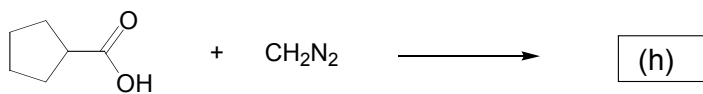
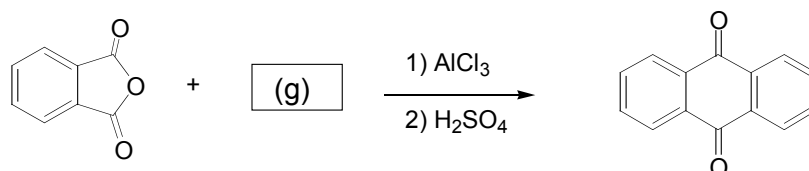
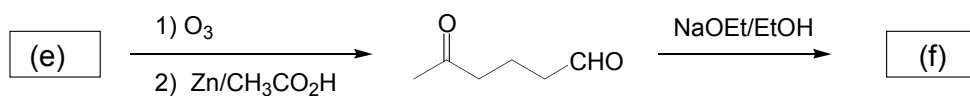
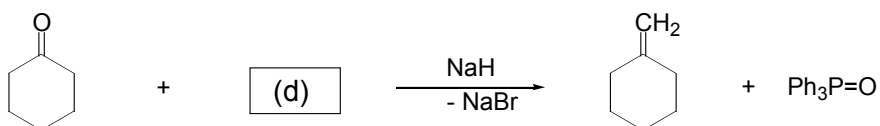
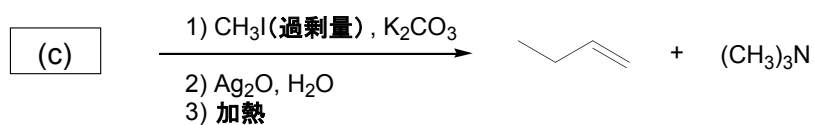
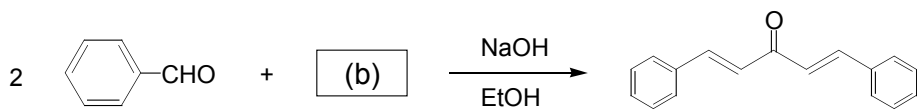
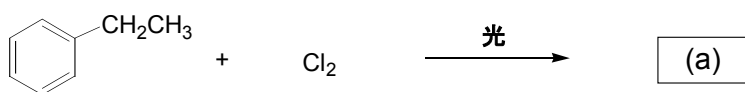
ベンゼンの場合に (b) 安定化がないと仮定すると、シクロヘキセンの (d) 倍の水素化熱が発生するはずである。従って、ベンゼンの (b) 安定化エネルギーは (e) kJ mol⁻¹と求められる。

このように大きな (b) 安定化エネルギーをもち、著しく安定化された環状 (a) 系では、その (f) 結合を切断するような反応は起こりにくい。この性質を (g) 性という。ただし、環全体が (a) 系であっても、必ずしも (g) 性を示すとは限らない。(g) 性をもつためには、(a) 系に含まれる (f) 電子の数が (h) 個あることが必要である。この条件は (i) 則と呼ばれる。

[2] エーテルに関する次の問いに答えよ。

- (1) 対称および非対称エーテルの合成法について反応式を用いて簡単に説明せよ。
- (2) エーテルは一般にヨウ化水素と加熱するとエーテル結合が開裂し、生成物を与える。
反応中間体を含め、反応機構を一般式で示せ。
- (3) 1つの酸素原子を有する3員環状および5員環状エーテル ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ および $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$)
について、それぞれ構造式で示すとともに化合物名を記せ。
- (4) 上記(3)の化合物でアンモニアに対し、どちらがより高い反応性を有するかを示し、
その理由を簡単に述べよ。

5. (a)から(j)に入る有機化合物の構造式を示し、次の反応式を完成させよ。

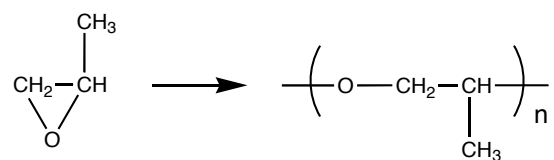


6. 次の問い[1]から[3]に答えよ。

[1] 例に従って、以下の高分子の合成法を反応式で示せ。

例) プロピレンオキシドの開環重合

(答)



- (1) ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸ジクロリドの界面重縮合
- (2) シクロオクテンの開環メタセシス重合
- (3) 酢酸ビニルのラジカル重合、およびその反応から得られる高分子のけん化
- (4) ポリビニルアルコールとホルムアルデヒドの反応 (ビニロンの合成)

[2] 以下に示す2種類のモノマー単位 (M_1 および M_2) から構成される高分子の一般名称を例にならって答えよ。

例) $\cdots - M_1 - M_1 - M_1 - M_2 - M_2 - M_1 - M_2 - M_2 - M_1 - \cdots$ (規則性無し)

(答) ランダム共重合体

(1) $\cdots - M_1 - M_2 - M_1 - M_2 - M_1 - M_2 - M_1 - M_2 - \cdots$ (2) $\cdots - M_1 - M_1 - M_1 - M_1 - M_2 - M_2 - M_2 - M_2 - \cdots$

(3) $\cdots - M_1 - M_1 - M_1 - M_1 - M_1 - M_1 - M_1 - M_1 - \cdots$

M_2	M_2	M_2
M_2	M_2	M_2
M_2	M_2	M_2
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$

[3] 有機工業化学に関する以下の問い(1)から(3)に対し、例にならって答えよ。

例) エチレンを原料の一つとして用いて、アセトアルデヒドを合成する反応を化学反応式で示せ。また、触媒に用いられる元素のうち 10 族に属する金属を元素記号で示せ。

(答) $2 \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{CHO}$ 金属名 : Pd

- (1) ナトリウムフェノキシドを原料の一つとして用いて、サリチル酸ナトリウムを合成する反応を化学反応式で示せ。
- (2) プロピレンを原料の一つとして用いて、フェノールとアセトンを合成する過程を、化学反応式で示せ。
- (3) プロピレンを原料の一つとして用いて、ブチルアルデヒドを合成する反応を化学反応式で示せ。また、触媒に用いられる元素のうち 9 族に属する金属を元素記号で示せ。

7. 次の問い[1]から[3]に答えよ。

[1] 元素 Li、K、N、O、F について以下の問いに答えよ。

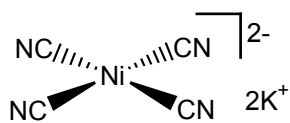
- (1) それぞれの元素の電子配置を例にならって示せ。
例) $\text{H}: (1s)^1$
- (2) 第一イオン化エネルギーの大きさの順に、例にならって全て並べよ。
例) $\text{H} < \text{He}$
- (3) 原子半径の最も小さな元素と、最も大きな元素を示せ。
- (4) 電気陰性度の最も小さな元素と、最も大きな元素を示せ。
- (5) 単体で常温常圧において気体の元素のうち、化学的反応性が最も高い元素と、最も低い元素を示せ。

[2] 結晶構造について以下の問いに答えよ。

- (1) 立方最密充填と六方最密充填の違いを述べよ。
- (2) イオンが立方最密充填を形成する場合、4 配位四面体位置と 6 配位八面体位置が隙間に存在する。それらの位置を図示せよ。

[3] CrCl_3 について以下の問いに答えよ。

- (1) 次の例にならって、 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ に可能な構造異性体と幾何異性体をすべて図示せよ。
例)



- (2) CrCl_3 を水に溶解したとき Cr^{3+} に 6 つの水分子が配位して八面体錯体を形成し、この水溶液は酸性($\text{p}K_a = 3.95$)を示す。この理由を簡潔に述べよ。

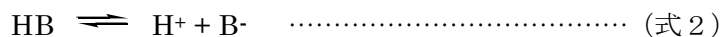
8. 次の問い[1]、[2]に答えよ。

- [1] 次の文章では、安息香酸 HB が溶けているジエチルエーテルと水との混合物から安息香酸 HB を抽出することが述べられている。空欄 ① から ⑥ に適当な数値、式、または語句を入れよ。

平衡状態で、エーテル層には $[\text{HB}]_{\text{エーテル}}$ と水層には $[\text{HB}]_{\text{水}}$ の濃度の安息香酸が存在する場合を考える。このときの濃度の比 K_D は、分配係数と呼ばれ、式 1 で表わされる。

$$K_D = [\text{HB}]_{\text{エーテル}} / [\text{HB}]_{\text{水}} \quad \cdots \cdots \cdots \text{(式 1)}$$

安息香酸は水層で式 2 のように解離し、解離定数 K_a は式 3 で示される。



$$K_a = \text{①} \quad \cdots \cdots \cdots \text{(式 3)}$$

エーテル層に存在する安息香酸の化学種が単体の安息香酸だけであるとすれば、エーテル層中の HB に係わる化学種の全濃度は $[\text{HB}]_{\text{エーテル}}$ となるが、水層中には解離した化学種も存在するので、水中の HB に係わる化学種の全濃度は、② となる。全濃度の比 D は、分配比と呼ばれ、式 4 で表わされる。

$$D = [\text{HB}]_{\text{エーテル}} / \text{②} \quad \cdots \cdots \cdots \text{(式 4)}$$

式 3 を用いて、全濃度比 D を K_a と K_D で整理して表わすと、全濃度比 D は、式 5 で表わすことができる。

$$D = \text{③} \quad \cdots \cdots \cdots \text{(式 5)}$$

ここで、 $K_D = 120$, $K_a = 5.75 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ としたとき、pH 4 を示す酸性の水を用いた場合では、 $D = \text{④}$ となり、pH 7 の中性の水を用いた場合では、 $D = \text{⑤}$ となり、⑥ の水を用いた方が効率よくエーテルで安息香酸 HB を抽出できる。

- [2] 有機化合物であるか、無機化合物であるか、わからない化学物質がある。この化学物質を構成する元素と構成比率を決定するための機器分析による手法を 3 つ答えよ。さらに、解答した 3 つの手法の中から 1 つ選び、その定量分析の原理を 200 字程度で記述せよ。

9. 次の問い[1]、[2]に答えよ。

[1] 酸性電解質を用いる水素・酸素燃料電池について以下の問いに答えよ。

- (1) 水素極（負極）および酸素極（正極）における電極反応式を①式、②式として示せ。

水素極： ①式

酸素極： ②式

- (2) 全電池反応式を③式として示せ。

③式

- (3) ①式および②式に対するそれぞれのネルンスト式を④式および⑤式として示せ。

ただし、 E_1^0 は①式の標準電極電位、 E_2^0 は②式の標準電極電位、 $p(\text{H}_2)$ は水素の分圧、 $p(\text{O}_2)$ は酸素の分圧、 $a(\text{H}_2\text{O})$ は H_2O の活量、そして $a(\text{H}^+)$ は H^+ イオンの活量を表わす。

④式

⑤式

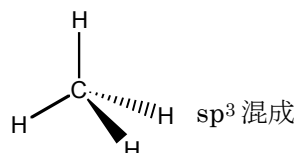
- (4) この燃料電池の標準状態での標準起電力 (E^0) を求めよ。ただし、 H_2O （液体）の標準生成ギブズ自由エネルギーは -237 kJ mol^{-1} である。また、ファラデー定数は $96,500 \text{ C mol}^{-1}$ あるいは $96,500 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。

- (5) この燃料電池で実際に取り出せる起電力は、(4)で求めた標準起電力よりも小さい。その理由を 1 つ挙げ、200 字以内で簡潔に述べよ。

[2] 以下の問いに答えよ。

- (1) 例にならって、三フッ化ホウ素 (BF_3) とアンモニア (NH_3) の分子構造を図示せよ。

例)



- (2) BF_3 と NH_3 の反応生成物の分子構造を(1)の例にならって図示せよ。また、ルイスの定義によれば、酸として働くのはどちらか示せ。

- (3) ブレンステッドローリーの定義に従って、次式の左辺における酸を示せ。

