

専門科目（午後）

22 大修

時間 13:30 ~ 16:00

物質電子化学専攻

物質科学創造専攻（化学系）

材料物理科学専攻（化学系）

「解答始め」の合図があるまでこの問題冊子を開いてはいけません。

注意事項

1. 次の9題の中から5題選んで解答せよ。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行をあけ、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に対応する解答をともに記入せよ。

1. 次の問い合わせ[1]～[3]に答えよ。必要に応じて以下の基本物理定数を用いよ。

光の速度 (真空中) $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

プランク定数 $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$

電気素量 $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$

電子の質量 $m = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$

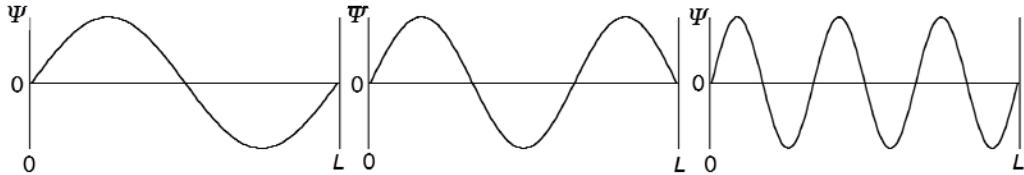
[1] 次の問い合わせ(1)、(2)に答えよ。

(1) 一酸化炭素のCO伸縮振動による赤外吸収は波数 2143 cm^{-1} に現れる。この波数に対応する電磁波の振動数はいくらか、Hzを単位として答えよ。また、光子1モルのもつエネルギーをJを単位として答えよ。

(2) 一酸化炭素の結合解離エネルギーは 1072 kJ mol^{-1} と報告されている。一酸化炭素分子が1光子のエネルギーを吸収してその結合が切れたとするとき、この電磁波はいくら以下の波長でなければならないか、nmを単位として答えよ。

(問題1は次のページに続く)

[2] 幅 $L = 1.0 \text{ nm}$ の一次元井戸型ポテンシャル（無限に高い壁）に閉じ込められた電子を考える。以下の図(a)～(c)に、その電子の波動関数 Ψ を 3 種類示した。以下の問い合わせ(1)～(4)に答えよ。



図(a)

図(b)

図(c)

- (1) 図(a)～(c)に示す波動関数のうち、エネルギー状態の最も高い波動関数に対応する図はどれか答えよ。
- (2) 図(b)、図(c)に示す波動関数の準位の間には、いくつの準位が存在するか答えよ。
- (3) この一次元井戸型ポテンシャルにおいて、許される波長 λ は

$$\lambda = \frac{2L}{n} \quad n = 1, 2, \dots \quad (\text{i})$$

であり、ド・ブロイの関係式によると、この波長に対応する運動量 p は、式(ii)で与えられる。

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (\text{ii})$$

粒子は運動エネルギーしか持たないから、許されるエネルギー E は

$$E = \frac{p^2}{2 \boxed{①}} = \frac{n^2 \boxed{③}^2}{8 \boxed{①} \boxed{②}^2} \quad n = 1, 2, \dots \quad (\text{iii})$$

となる。

空欄 $\boxed{①}$ ～ $\boxed{③}$ に入る定数または変数を、プランク定数 h 、電子の質量 m 、

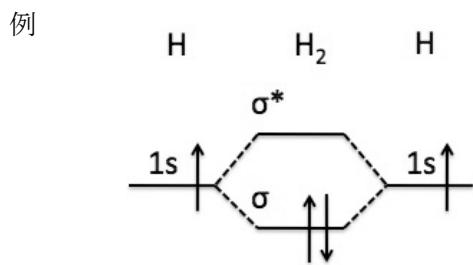
L から選べ。

- (4) 図(a)、図(b)に示す波動関数のエネルギー差を計算し、ジュール(J)及び電子ボルト(eV)を単位として答えよ。

(問題 1 は次のページに続く)

[3] 以下の問い合わせ(1)～(3)に答えよ。

- (1) 例にならって O_2 分子の分子軌道エネルギー準位図を描き、基底状態の電子配置を示せ。軌道の種類 ($1s$ 軌道、 $2s$ 軌道、 $2p$ 軌道、 σ 軌道、 π 軌道) とスピン状態を含めること。ただし、 s 軌道と p 軌道の混ざり合いを無視してよい。



- (2) 次の化学種 O_2^+ 、 O_2 、 O_2^- 、 O_2^{2-} について、結合距離の長いものから順に並べよ。
- (3) 化学種 O_2^+ 、 O_2 、 O_2^- 、 O_2^{2-} のうち、常磁性の化学種はどれか答えよ。また、反磁性の化学種はどれか答えよ。

2. 次の問い合わせ[1]、[2]に答えよ。

[1] 右図のように断熱壁で囲まれ、熱は通るが物質は移動できない固定壁（透熱固定壁）で隔てられた気体 A と気体 B が、それぞれ系 1 と系 2 に存在する。この二つの系の初期温度が異なり、それぞれ T_1 、 T_2 ($T_1 < T_2$) である場合、この二つの系が熱的に平衡状態に達するまでのエントロピー変化を以下に導出

する。ただし、 $T_1 \sim T_2$ の温度領域では定積熱容量は温度依存性がなく一定であるとし、気体 A および B の熱容量をそれぞれ C_{VA} 、 C_{VB} とする。

T_1 、 T_2 、 C_{VA} 、 C_{VB} あるいは数字を用いて以下の空欄ア～キをうめ、式を完成させよ。

熱 dQ_1 が準静的に（極めてゆっくり）系 2 から系 1 へと移動したとき、系 1 のエントロピーの変化 dS_1 は dQ_1/T と表すことができ、

$$dS_1 = \boxed{\alpha} dT$$

となる。同様に、系 2 のエントロピーの変化 dS_2 も求められ、

$$dS_2 = \boxed{\beta} dT$$

となる。

このように熱いものから冷たいものへと熱の微小な移動が連続的に起こり、最終的に二つの系の温度が等しくなり、 T_f になったとする。このとき、系 1 のエネルギー変化 ΔU_A は、

$$\Delta U_A = \int_{T_1}^{T_f} \boxed{\gamma} dT$$

(問題 2 は次のページに続く)

と表せ、系 2 のエネルギー変化 ΔU_B は、

$$\Delta U_B = \int_{T_2}^{T_f} \boxed{\square} dT$$

と表すことができる。エネルギー保存の法則から、初期の条件から温度 T_f になった平衡状態までの全系のエネルギー変化 ΔU は

$$\Delta U = \boxed{\square}$$

と表される。従って、 T_f は T_1 、 T_2 、 C_{VA} 、 C_{VB} のみで表すことができ、

$$T_f = \boxed{\square}$$

となる。初期の条件から温度 T_f になった平衡状態までの全系のエントロピー変化 ΔS は

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_f} \boxed{\square} dT + \int_{T_2}^{T_f} \boxed{\square} dT$$

で与えられる。 $\boxed{\square}$ を用いると、エントロピー変化は、

$$\Delta S = \boxed{\square}$$

となる。

(問題 2 は次のページに続く)

- [2] 多成分からなる系（混合系）の示量性状態量（示量性の量、示量性変数ともいいう） A は、それを構成している成分*i*のモル数 n_i との間に以下の関係を有する。

$$A = \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} n_i = \sum_i \bar{A}_i n_i$$

ここで、 \bar{A}_i は成分*i*の部分モル量である。

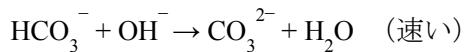
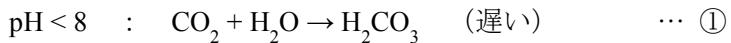
いま、25 °Cにおいて、ある物質Sを1.000 kgの水に溶かしていったときの溶液の全体積 V が、Sの質量モル濃度 m の関数として以下の実験式で与えられるものとする。水の分子量を18.00として、以下の問い合わせ(1)～(3)に答えよ。

$$V / \text{cm}^3 = 1000 + 10.00 m + 2.000 m^{3/2}$$

- (1) Sの部分モル体積 \bar{V}_s を表す式を導け。
- (2) 水の部分モル体積 \bar{V}_w を、 m を用いて表せ。
- (3) $m = 1.440$ のときにおける \bar{V}_s および \bar{V}_w をそれぞれ有効数字4桁で答えよ。

3. 次の問い合わせ[1]、[2]に答えよ。

[1] 水溶液中での二酸化炭素によるアルカリの中和反応は、他の弱酸による場合と比べて反応が遅いことが知られている。この反応は、水溶液のpHの違いによって、以下のように異なる経路で進行する。



いずれの反応経路においても、①および②式で表される二酸化炭素気体の水への溶解反応が律速段階となる。上記の反応経路に関する以下の問い合わせ(1)～(3)に答えよ。

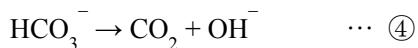
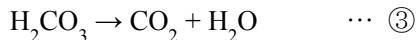
- (1) ①式の反応は、1次反応によって進行する。そのときの反応速度式は次式で表される。

$$-\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = k_1[\text{CO}_2]$$

一方、②式の反応は、2次反応によって進行する。上式にならって反応速度式を表せ。このとき、反応速度定数を k_2 とする。

- (2) 濃度を mol dm^{-3} 、時間を s の単位でそれぞれ表すとき、反応速度定数 k_1 および k_2 の単位をそれぞれ導け。

- (3) ①および②式の反応は、それぞれ次の逆反応を伴う。

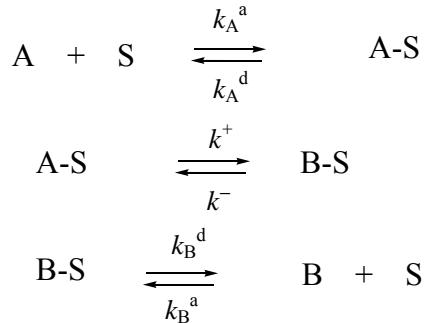


1次反応によって進行する③および④式の反応の速度定数をそれぞれ k_3 および k_4 とするとき、正反応の速度定数 k_1 、 k_2 、および以下に定義する平衡定数 K 、 K_a 、 K_w を用いて、速度定数 k_3 および k_4 を導け。

$$K = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

(問題3は次のページに続く)

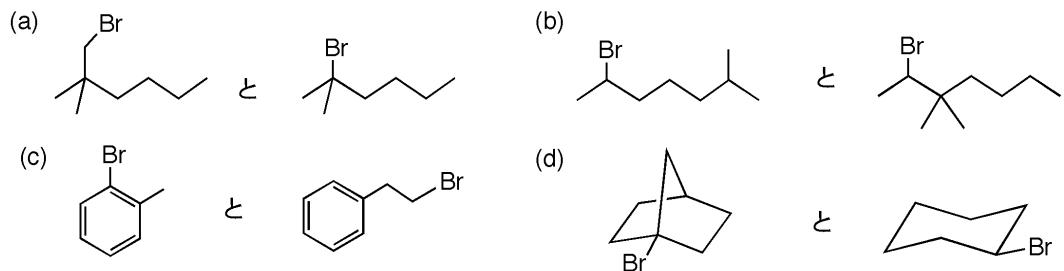
- [2] 気体 A と気体 B の間の $A \rightleftharpoons B$ なる单分子反応が、下記のように固体の表面 (S と表記する) 上で起こるものとする。A-S, B-S は、分子 A, B が表面 S 上の活性点に吸着した状態をそれぞれ表す。次の問い合わせ(1)～(4)に答えよ。



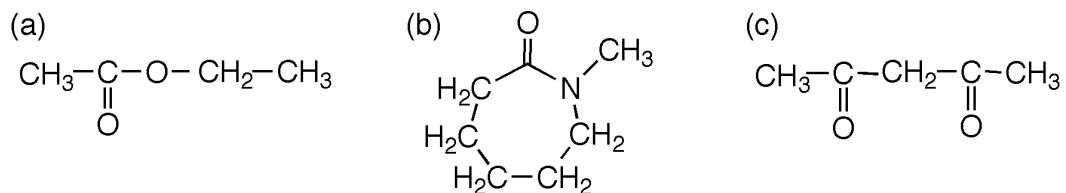
- (1) A の正味の吸着速度 v_A 、B の正味の脱離速度 $-v_B$ 、正味の表面反応速度 r を表せ。
 ただし、S 上の全活性点の数を N 、A の吸着速度定数を k_A^a 、A の脱離速度定数を k_A^d 、A の分圧を P_A 、A の被覆率を θ_A (全活性点のうち、吸着分子に占められている活性点の割合を被覆率といい、 $0 \leq \theta_A \leq 1$) と定義し、B についても同様に k_B^a 、 k_B^d 、 P_B 、 θ_B を定義するものとする。簡単のために A と B は同じ活性点に同時に吸着できるものとする。また、表面反応の正方向、逆方向の反応速度定数を k^+ 、 k^- とする。
 なお、吸着速度は分圧と空いている活性点の数に比例し、脱離速度は吸着分子数 (すなわち吸着分子に占められている活性点の数) に比例する。前者の比例定数が吸着速度定数、後者の比例定数が脱離速度定数である。また、表面反応速度は吸着分子数に比例し、その比例定数が反応速度定数である。
- (2) 吸着は十分に速い平衡状態にあり、表面反応が律速段階であると仮定して、 θ_A 、 θ_B を $K_A (= k_A^a/k_A^d)$ 、 $K_B (= k_B^a/k_B^d)$ 、 P_A 、 P_B を用いて表せ。
- (3) (2) に記述した仮定が成立するとき、表面反応速度 r を N 、 k^+ 、 k^- 、 K_A 、 K_B 、 P_A 、 P_B を用いて表せ。
- (4) (3) で求めた反応速度 r において、 $P_B = 0$ とすると反応の初速度 r_i が求められる。こうして求めた r_i に基づいて、初速度の P_A に対する依存性 (次数) が、 P_A の高低、 K_A の大小に応じてどのように変わるかを述べよ。

4. 以下の問い合わせ[1]～[3]に答えよ。

[1] 化合物の以下の組み合わせ(a)～(d)のそれぞれにおいて、どちらの化合物が S_N2 機構で求核試薬と反応しやすいかを、その理由とともに述べよ。



[2] 次の分子(a)～(c)のそれぞれにおいて、どの部位の水素が最も酸性度が高いか答えよ。また、それぞれの分子からプロトンが脱離して生じるアニオンについて、主要な共鳴構造式を描け。

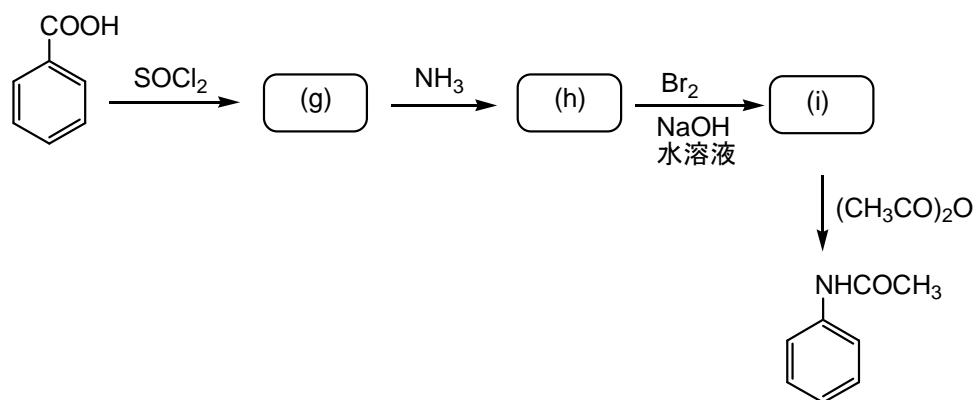
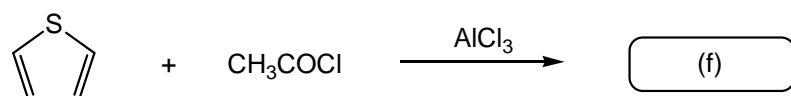
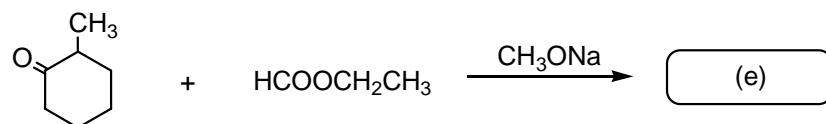
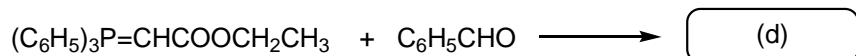
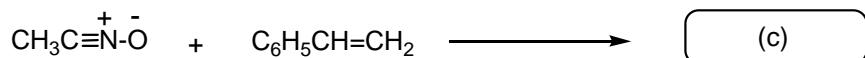
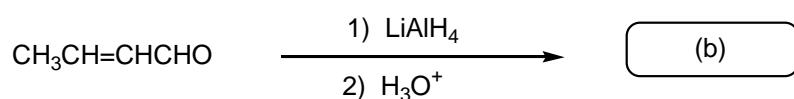
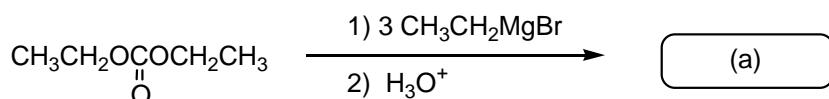


[3] 次の語句(a)～(d)のそれぞれについて、化学反応式、化学構造式、あるいは図などを必要に応じて用い、簡潔に説明せよ。

- | | |
|--------------------------|------------------------------------|
| (a) Saytzeff (Zaitsev) 則 | (b) 配座異性体 (ブタンを例に説明せよ) |
| (c) 1,3-ジアキシアル相互作用 | (d) 鏡像異性体過剰率 (enantiomeric excess) |

5. 以下の問い合わせ[1]、[2]に答えよ。

[1] 以下の反応における主生成物(a)～(i)の構造式を示せ。なお、生成物(d)については、主として生成する幾何異性体の構造式を描くとともに、その構造がE体またはZ体のいずれであるかも答えよ。



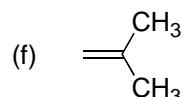
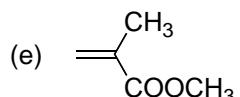
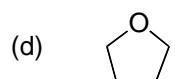
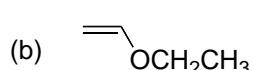
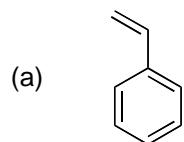
(問題5は次のページに続く)

[2] 工業的に重要な以下の合成プロセス(a)～(e)の中から3つを選択し、化学反応式を示して簡潔に説明せよ。

- (a) *p*-キシレンを原料に用いるテレフタル酸の合成
- (b) ベンゼンを原料に用いるフェノールの合成
- (c) アセトンを原料に用いるメタクリル酸メチルの合成
- (d) アクリロニトリルを原料に用いアジポニトリルを経由するヘキサメチレンジアミンの合成
- (e) プロピレンとアンモニアを原料に用いるアクリロニトリルの合成

6. 次の問い合わせ[1]～[3]に答えよ。

[1] (a)～(f)に示す化合物について、以下の問い合わせ(1)～(3)に答えよ。



- (1) アニオン重合の条件で高分子を与える化合物を全て選び、記号で答えよ。
- (2) カチオン重合の条件で高分子を与える化合物を全て選び、記号で答えよ。
- (3) 化合物(e)から得られるイソタクチックな高分子の構造を、モノマー単位が4個つながった部分構造で、立体配置がわかるように示せ。

[2] 以下の文章は液状ビニル化合物のラジカル重合の3つの方法について述べたものである。 (a)～(f)にあてはまる適当な語句を下の語群より選べ。

ビニル化合物のラジカル重合の方法のうち、溶媒を用いずに開始剤とビニル化合物だけを用いて行う(a)重合では、比較的高重合度の高分子が生成しやすく、例えばメタクリル酸メチルの場合にはガラス状の高分子材料を直接得ることができる。この方法では、反応熱の制御が難しく、また、重合後期に系の粘性が高くなるに従い重合成長種の運動性がビニル化合物の運動性と比較してより低くなるために、停止反応が成長反応よりも顕著に遅くなる。その結果、重合が(b)する場合がある。この現象を(c)効果とよぶ。

これに対し、一般の有機合成と同様に溶媒中に開始剤とビニル化合物を溶解させて行う(d)重合では、反応熱の制御は比較的容易であるが、生成する高分子の重合度が小さくなる傾向にあり、また高分子を(e)などの操作によって溶媒から分離する工程が必要となる。

(問題6は次のページに続く)

開始剤、ビニル化合物、および生成する高分子が溶解しない媒体中で強く攪拌しながら不均一系で行う(f)重合では、比較的高重合度の高分子が生成し、また高分子の分離も簡単であり、ラジカル重合の反応熱を効率よく除去できるため、大規模な工業生産に適した重合法として用いられている。

語群： 逐次、再沈殿、減速、ゲル、溶液、懸濁、けん化、コットン、イオン、昇華、塊状、開環、異性化、酸化、加速、蒸留、縮合、レドックス

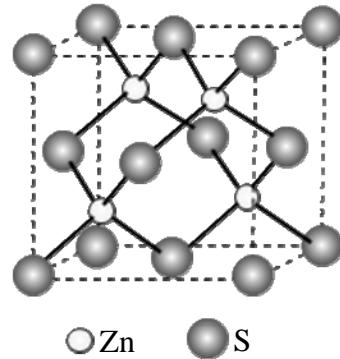
[3] 以下の化学用語(a)～(h)から3つを選び、それぞれの意味を簡潔に説明せよ。

- | | |
|-------------|----------------|
| (a) デンドリマー | (b) 天井温度 |
| (c) マクロモノマー | (d) 感光性樹脂 |
| (e) 相間移動触媒 | (f) グリーンケミストリー |
| (g) イオン液体 | (h) クラッキング |

7. 以下の問い合わせ[1]、[2]に答えよ。

[1] 図に硫化亜鉛の^{ゼン}閃亜鉛鉱型結晶構造を示した。この結晶構造に関して、以下の問い合わせ(1)～(6)に答えよ。

- (1) 単位格子中に陰イオンと陽イオンはそれぞれいくつあるか答えよ。
- (2) 立方晶系であるこの結晶の格子定数は $a = 0.54 \text{ nm}$ である。この結晶の密度を計算し、有効数字2桁で答えよ。ただし、原子量は Zn = 65、S = 32 とせよ。
- (3) 陰イオンと陽イオンの配位数はそれぞれいくつか答えよ。
- (4) 陰イオンと陽イオンの配位数が閃亜鉛鉱型と同じである別の結晶構造の名称を記せ。
- (5) 図に示した硫化亜鉛以外で、閃亜鉛鉱型結晶構造をとる化合物の化学式をひとつ記せ。
- (6) 下記の文章を読んで空欄 **a** と **b** に適切な語句を入れよ。
イオン結合性物質の構造を予測するパラメータのひとつに **a** がある。これは、大きいイオンの半径と小さいイオンの半径の比で表わされ、この値から **b** を推定でき、結晶構造を予測することができる。

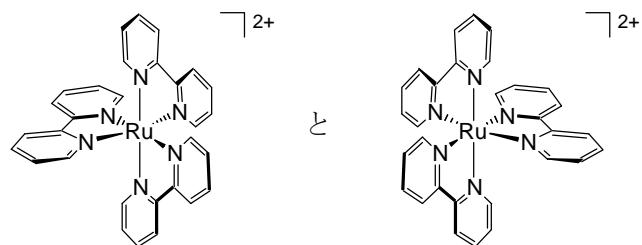


(問題7は次のページに続く)

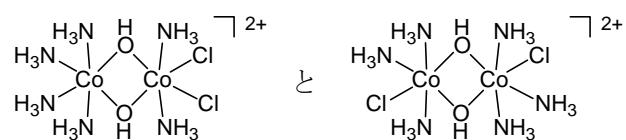
[2] 白金錯体 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ をアンモニアと反応させると、*cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ (A) が生成する。これに対し、 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ を塩化物イオンと反応させると、*trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ (B) が得られる。以下の問い合わせ(1)～(3)に答えよ。

- (1) (A) および (B) は平面四配位構造を有している。(A)、(B) の構造式をそれぞれ記せ。
- (2) (A) と (B) は互いに異性体の関係にある。それぞれの錯体の生成反応経路を中間体を含めて反応式で示し、これらの錯体を作り分けできる理由を 5 行程度で説明せよ。
- (3) 金属錯体の異性現象には、上記の幾何異性（シーストランジス異性）の他にもいくつか知られている。次の(a)～(d)の各組の異性現象について当てはまる名称を語群より選べ。

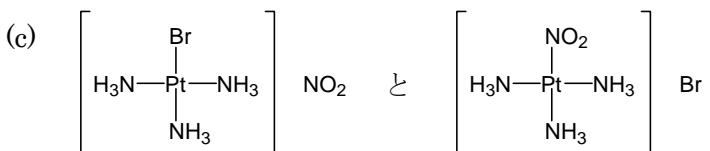
(a)



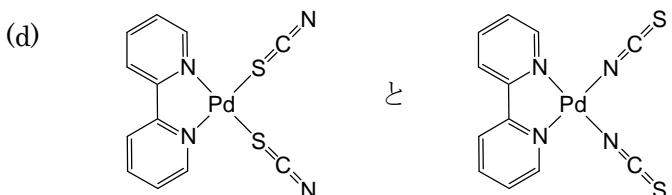
(b)



(c)



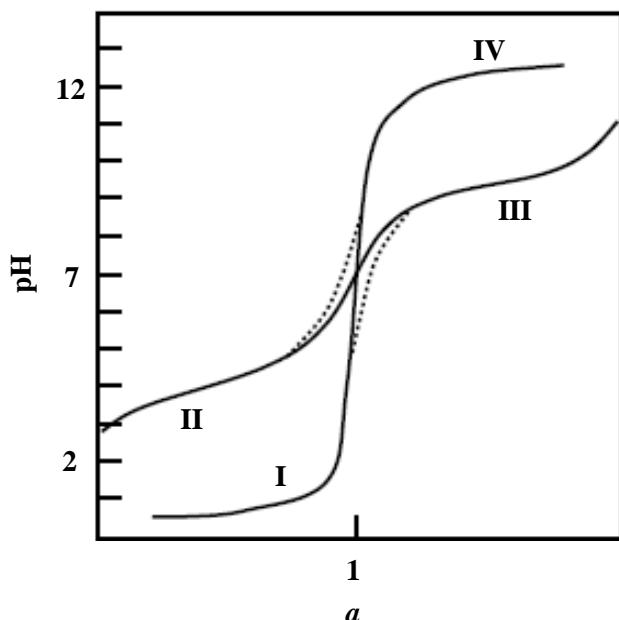
(d)



語群：イオン化異性、結合異性、光学異性、互変異性、配位座異性、配位多面体異性、配座異性

8. 次の問い合わせ[1]、[2]に答えよ。

[1] 中和反応において、成分 A の溶液に成分 B の溶液を加えて両者を反応させると A の濃度は加えた B の溶液の体積と関数関係にあり、この関係を示す中和滴定曲線が得られる。下図は一価の酸性成分 A に一価の塩基性成分 B を加えて滴定を行なった際の中和滴定曲線を示したものであり、 I→III または II→IV をたどる場合には点線を通るものとする。図において、縦軸は pH を表し、横軸は加える塩基性成分 B の相対量 a (= 1 モルの A に対して加えた B のモル数) を表す。以下の問い合わせ(1)、(2)に答えよ。



(1) 次の酸—塩基の組み合わせ 1)~4) に対して当てはまる中和滴定曲線を選択肢から選べ。

- 1) 強酸—強塩基 2) 弱酸—弱塩基 3) 強酸—弱塩基 4) 弱酸—強塩基

[選択肢] a) II→III b) II→IV c) I→III d) I→IV

(2) 問い(1)の 2)~4) の組み合わせそれぞれについて、具体的な酸と塩基の例をひとつずつ挙げ、その中和反応の化学反応式を示せ。

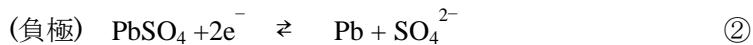
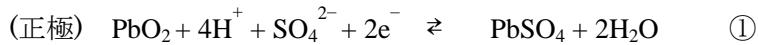
(問題8は次のページに続く)

[2] 塩酸とリン酸の混合溶液がある。これを、メチルレッドおよびプロムチモールブルーを指示薬として用い、 0.100 mol L^{-1} の NaOH 水溶液によって滴定を行った。最初の終点は 40.0 mL のところにあり、2 番目の終点は総滴定量 70.0 mL のところにあった。以下の問い合わせ(1)～(3)に答えよ。

- (1) メチルレッドおよびプロムチモールブルーの pH 変色域はそれぞれおよそ 4～6 および 6～8 である。縦軸を pH、横軸を NaOH 水溶液の体積(mL)としたときの、滴定曲線の概形を図示せよ。
- (2) 最初の終点および 2 番目の終点における中和反応の化学反応式をそれぞれ記せ。
- (3) この混合溶液中の塩酸およびリン酸のモル数を計算せよ。

9. 鉛蓄電池に関する次の文章について、以下の問い合わせ(1)～(9)に答えよ。

鉛蓄電池は、正極に二酸化鉛 (PbO_2)、負極に鉛 (Pb)、そして電解液に希硫酸を用いる (A) 次電池である。正極および負極での電池反応はそれぞれ以下のように表される。



ここで、①式および②式の標準酸化還元電位 E^0 は標準水素電極に対してそれぞれ 1.682 V および -0.358 V である。

①式の E^0 値は、酸性水溶液中での (a) 水の電解酸化反応 の E^0 値 (1.23 V) よりも十分に正であり、熱力学的には③式の反応により酸素発生が起こりうる。



また、②式の E^0 値は、水素発生反応 (④式) のそれより負であり、熱力学的には⑤式の反応によって水素発生が起こりうる。



③式および⑤式のような反応は自己放電といわれ、電池のエネルギーが失われる原因となる。しかしながら、実際には、(b) 鉛蓄電池は水溶液系電池としては高い起電力を保ったまま用いることができる。

- (1) (A) に入る適当な数字を書け。
- (2) ①式および②式の電池反応式において、左から右の方向への反応は充電反応か放電反応かをそれぞれ示せ。
- (3) この電池の全反応式を書け。
- (4) 標準状態における標準起電力を求めよ。

(問題9は次のページに続く)

- (5) 標準反応ギブズエネルギーを求めよ。ただし、ファラデー定数 F を $9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ とせよ。
- (6) ②式の反応に対するネルンスト式を書け。ただし、 Pb 、 SO_4^{2-} 、および PbSO_4 の活量をそれぞれ $a(\text{Pb})$ 、 $a(\text{SO}_4^{2-})$ 、および $a(\text{PbSO}_4)$ とし、また、気体定数、ファラデー定数、および温度をそれぞれ R 、 F 、および T とする。
- (7) この電池の起電力は硫酸の濃度に依存する。放電すると希硫酸の濃度はどういうに変化するかを 50 字以内で説明せよ。
- (8) 下線(a)の反応式を書け。
- (9) 下線(b)の理由を 200 字以内で説明せよ。