

A

無機化学 (inorganic chemistry) に関する設問[1]～[3]に答えなさい。

[1] 分子の形と対称性に関する次の文章を読み、以下の問い（問 1～5）に答えなさい。

対称性 (symmetry) をもつ単純な分子の形は原子価殻電子対反発則 (valence shell electron pair repulsion rule) によって予測可能 (predictable) である。分子の対称性は、分子のもつ対称操作 (symmetry operation) を列挙することで表現することができる。対称操作とは、分子に対称操作を施した前後で分子の見かけが変わらない操作のことである。そして、対称操作は、以下の表の記号 (notation) であらわされる。

表

記号	対称操作
E	恒等操作する (identity)
C_n	$360 / n$ ° 回転させる (rotation)
σ	鏡像をつくる (reflection)
S_n	$360 / n$ ° 回転して回転軸で鏡像をつくる (improper rotation)
i	反転させる (inversion)

問 1 H_2O , BF_3 , PCl_5 の形を原子価殻電子対反発則により予測し、中心原子 (central atom) の孤立電子対 (lone pair) の数を答えなさい。また、各分子の構造を立体構造 (steric structure) がわかるように図示しなさい。

問 2 原子価殻電子対反発則から予測される CH_4 の構造について、 $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ の角度 (angle) をラジアン (rad) で有効数字 2 けた (2 significant figures) で求めなさい。導出過程も示しなさい。ただし、 $2\pi \text{ rad} = 360^\circ$ である。

問 3 H_2O 分子の $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ の角度は問 2 で求めた $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ の角度より小さい。その理由を原子価殻電子対反発則に基づいて説明しなさい。

(次ページに続く)

問4 分子のもつ対称性について述べている以下の(ア)～(カ)のうち、 BF_3 に当てはまる組み合わせを(1)～(6)から一つ選び答えなさい。

(ア) E の対称操作をもつ, (イ) C_2 の対称操作をもつ, (ウ) C_3 の対称操作をもつ,
(エ) i の対称操作をもつ, (オ) S_6 の対称操作をもつ, (カ) S_3 の対称操作をもつ

- (1) (ア) (イ) (オ)
- (2) (ア) (ウ) (エ)
- (3) (イ) (エ) (カ)
- (4) (ア) (イ) (ウ) (カ)
- (5) (イ) (エ) (オ) (カ)
- (6) (イ) (ウ) (エ) (オ)

問5 ある分子 X にはキラリティがないことがわかっている。X の対称性からキラリティがないことが判定できるが、その判定の理由となる対称操作をあげなさい。

(次ページに続く)

- [2] 酸・塩基 (acid, base) に関する以下の問い (問 1~3) に答えなさい。ただし、25 °Cにおける水の自己プロトリス定数 (autoprotolysis constant) K_w は 1.00×10^{-14} である。

問 1 水溶液中での酢酸 (acetic acid) の酸塩基平衡式 (acid-base equilibrium equation) をかきなさい。また、この反応におけるすべての共役塩基 (conjugate base) を化学種 (chemical species) で示し、どの化学種に対する共役塩基であるかを以下の例にならって示しなさい。

例 : A (B の共役塩基)

問 2 以下の問いにおけるそれぞれの水溶液の 25 °Cでの pH を小数第 1 位 (first decimal place) まで求めなさい。計算過程も示しなさい。

- (1) $1.50 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ の酢酸水溶液。ただし、酢酸の 25 °Cの水溶液中における酸性度定数 (acidity constant) K_a は 1.74×10^{-5} である。
- (2) $5.00 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ の塩酸 (hydrochloric acid)。

問 3 ブレンステッド酸 (Brønsted acid) の酸性プロトン (acidic proton) の酸強度について、以下の問いに答えなさい。

- (1) アクア酸 (aqua acid) の中心金属イオンの正電荷の大小が酸強度に与える影響について説明しなさい。
- (2) 硫酸 (sulfuric acid) が亜硫酸 (sulfurous acid) よりも強い酸となる理由を、共鳴 (resonance) を用いて説明しなさい。

(次ページに続く)

[3] 第 14 族元素に関する次の文章を読み、以下の問い（問 1～4）に答えなさい。

第 14 族元素（group 14 element）である炭素（carbon）の単体（simple substance）には、複数の同素体（allotrope）が存在する。それらのうち、グラフェン（graphene）は ① 混成軌道（hybrid orbital）によって、炭素の 6 員環（6-membered ring）が二次元的に連なった構造をとる。グラファイト（graphite）はグラフェンの層が ② 力（force）によって幾重にも重なった構造（structure）をとっている。ダイヤモンド（diamond）は ③ 混成軌道からなり、ダイヤモンド中の C-C 結合（bond）の距離（distance）は、グラフェン中の C-C 結合の距離よりも長い。ダイヤモンドの結晶（crystal）では、炭素からなる面心立方格子（face-centered cubic lattice）における四面体（4 配位）位置（tetrahedral sites）の 1/2 を同じく炭素原子が占有している。陽イオン（cation）からなる面心立方格子における四面体（4 配位）位置の 1/2 を陰イオン（anion）が占有している結晶構造（crystal structure）は、④ 型構造とよばれ、ダイヤモンド型構造をこの構造に含めることも多い。第 14 族元素のケイ素（silicon）の単体も標準状態（standard condition）ではダイヤモンドと同じ構造をとり、半導体（semiconductor）として多用されている。ケイ素単体の結晶のように、熱的励起（thermal excitation）によって電気伝導（electrical conduction）が可能となる半導体は、⑤ 半導体とよばれる。また、⑦極めて高純度（high purity）のケイ素の単結晶（single crystal）では微量の不純物（impurity）を添加（dope）することで新たなエネルギー準位（energy level）が生じ、その電気伝導を担う担体（carrier）の種類と濃度を制御できる。この際、不純物元素としてリン（phosphorus）やヒ素（arsenic）を加えた場合は電子（electron）が担体に、ホウ素（boron）やアルミニウム（aluminum）を加えた場合は正孔（hole）が担体となる。ケイ素の酸化物は様々な結晶構造をとるが、⑧ナトリウム（sodium）やホウ素を加えることでアモルファス（amorphous）としたガラス（glass）の需要も大きい。

問 1 文章中の空欄 ① ～ ⑤ に当てはまる適切な語句をそれぞれ答えなさい。

問 2 陽イオンが面心立方格子をとり、その四面体（4 配位）位置のすべてを陰イオンが占めている結晶構造の名称を答えなさい。また、その構造の単位格子（unit cell）中に含まれる陽イオンと陰イオンの数をそれぞれ答えなさい。

問 3 下線部⑦に関して、伝導帯（conduction band）と価電子帯（valence band）を明記したうえで、不純物の添加によって電子が電気伝導を担う際に新たに生じる準位の名称と位置をかきなさい。

（次ページに続く）

問 4 下線部④に関して以下の問いに答えなさい。

- (1) アモルファスと結晶の違いを、その構造の観点から説明 (explain from the perspective of its structure) しなさい。説明には必ず「秩序 (order)」という用語を用いなさい。
- (2) 下図は融液 (melt) を十分にゆっくりと冷却し、融点 (melting point) (凝固点 (freezing point)) において結晶性の固体となる場合の体積変化 (volume change) を示した図である。解答用紙の図中に、同じ融液を冷却した際に結晶化せず、アモルファス固体となる際の典型的 (typical) な体積変化をかきいれなさい。また、図中には過冷却状態 (supercooled state) とガラス転移点 (glass transition point) も示しなさい。

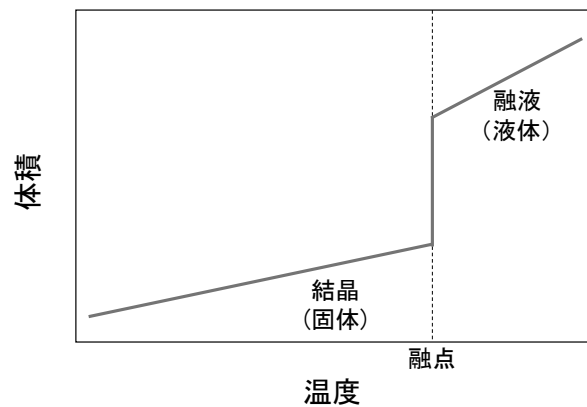


図 温度に対する液体 (融液) - 結晶間の相転移と体積変化の関係

B

物理化学 (physical chemistry) に関する設問[1]～[4]に答えなさい。計算問題 (numerical calculation)

は単位 (unit) も含めて答えなさい。必要ならば、次の数値を用いなさい。気体定数 (gas constant) : $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, アボガドロ定数 (Avogadro constant) : $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, ボルツマン定数 (Boltzmann constant) : $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$, ファラデー定数 (Faraday constant) : $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

[1] 熱力学 (thermodynamics) に関する次の文章を読み、以下の問い (問 1～4) に答えなさい。

完全気体 (perfect gas) の状態方程式 (equation of state), $pV = nRT$, に従う $n \text{ mol}$ の気体を考える。ここで, p は圧力 (pressure), V は体積 (volume), R は気体定数 (gas constant), T は温度 (temperature) を表す。また, この気体のモル定容熱容量 (molar heat capacity at constant volume) は C_V であり, 温度に依存しない (temperature-independent) 定数であるとする。この気体を状態 **A** (T_1, p_1, V_1) から状態 **B** (T_2, p_1, V_2) を経由 (pass through) して状態 **C** (T_2, p_2, V_3) へと可逆的 (reversibly) に変化 (reversible change) させた。

問 1 この気体のモル定圧熱容量 (molar heat capacity at constant pressure) C_p を C_V , R を用いてかきなさい。

問 2 状態 **A** から状態 **B** への変化について, エントロピー変化 (entropy change) ΔS_{AB} を n , C_V , R , T_1 , T_2 を用いてかきなさい。導出過程 (derivation process) もかきなさい。

問 3 状態 **B** から状態 **C** への変化について, エントロピー変化 ΔS_{BC} を n , R , p_1 , p_2 を用いてかきなさい。導出過程もかきなさい。

問 4 この気体を状態 **A** から状態 **B** を経由せず, 状態 **C** へと不可逆的 (irreversibly) に変化させた。このときのエントロピー変化 ΔS_{AC} を n , C_V , R , T_1 , T_2 , p_1 , p_2 を用いてかきなさい。導出過程もかきなさい。

(次ページに続く)

[2] 反応速度論 (chemical kinetics) に関する次の文章を読み、以下の問い (問 1~3) に答えなさい。

問1 ヒドロキシ酸 (hydroxy acid) (HO-R-COOH) の逐次重合 (stepwise polymerization) によるポリエステル (polyester) の生成反応について以下の(1)~(3)に答えなさい。

- (1) ヒドロキシ酸の-COOH 基 (これを A とする) と-OH 基 (B) とが 1 対 1 で反応し、縮合した。この反応の時間 (time) t における A の濃度 (concentration) C_A と B の濃度 C_B は等しいものとする。また、触媒 (catalyst) の非存在下 (in the absence) において反応全体 (whole reaction) が 2 次 (second order) で進行 (proceed) し、この反応の反応速度定数 (reaction rate constant) を k_1 とする。A の消費速度 (disappearance rate) ($-\frac{dC_A}{dt}$) を k_1 , C_A を用いて表しなさい。
- (2) 時間 $t = 0$ において C_A の初濃度 (initial concentration) を C_{A0} とし、(1)の微分方程式を解き、 C_A を k_1 , t , C_{A0} を用いて表しなさい。導出過程もかきなさい。
- (3) ヒドロキシ酸の初濃度 C_{A0} が 4.0 mmol dm^{-3} のとき、この逐次重合で生成される高分子 (polymer) の時間 $t = 1.0 \text{ h}$ における重合度 (degree of polymerization) $\langle N \rangle$ を有効数字 2 けた (2 significant figures) で求めなさい。計算過程 (calculation process) もかきなさい。なお、 $k_1 = 1.0 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ とする。 $\langle N \rangle$ は、縮合分率 (fraction of converted monomer) p を用いて $\langle N \rangle = \frac{1}{1-p}$ で定義でき、 $p = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}}$ で表すことができるものとする。

問2 ある化合物 C が反応し、別の化合物 D に変化した時、反応次数 (order of reaction) a , 反応速度定数 k_r , 時間 t における C の濃度 C_C を用いると、反応速度式は $v = k_r C_C^a$ と表せる。初速度の方法 (method of initial rate) により、この速度式から反応次数 a を実験的に求める方法を初濃度 C_{C0} および初速度 v_0 を用いて説明しなさい。なお、C 以外の化合物の濃度変化は無視 (ignore) できるものとする。

問3 ある化合物 E の 2 次の分解反応 (decomposition reaction) の速度を $600 \sim 900 \text{ K}$ の範囲の複数の温度 T (K) で測定し、反応速度定数 k_r ($\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) を得た。さらに、横軸 $1/T$ に対して縦軸 $\ln k_r$ をプロットすると直線になり、勾配 -2.20×10^4 と切片 27.7 を得た。このとき、見かけの活性化エネルギー (activation energy) E_a を有効数字 3 けたで求めなさい。計算過程 (calculation process) もかきなさい。

(次ページに続く)

[3] 統計熱力学 (statistical thermodynamics) に関する以下の問い (問 1~3) に答えなさい。

問1 分配関数 (partition function) に関する次の文章を読み、以下の(1)および(2)に答えなさい。
分配関数は、統計力学的な状態 (state) をすべて足し合わせた関数である。 i 番目の準位 (level) のエネルギー (energy) を ε_i とし、温度 (temperature) T における分配関数 q はボルツマン定数 k_B を用いて以下のように表される。ここでは縮退 (degeneracy) がなく、 $i = 0$ を基底状態 (ground state) とし、このときのエネルギーを 0 とする。

$$q = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}$$

- (1) エネルギー準位差が ε の二準位系 (two level system) および三準位系 (three level system) の温度 T におけるそれぞれの分配関数 q を ε , T , k_B を用いてかきなさい。
- (2) エネルギー準位差が 5.0 kJ mol^{-1} の二準位系とした場合、 400 K における励起状態 (excitation state) にある粒子の占有率 (occupancy) p を有効数字 2 けた (2 significant figures) で求めなさい。計算過程もかきなさい。

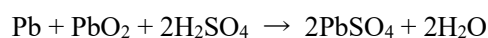
問2 直線形の 3 原子分子 (triatomic molecule) について、並進 (translation), 回転 (rotation), 振動 (vibration) のそれぞれの自由度 (degree of freedom) を数字で答えなさい。

問3 ある粒子の並進, 回転, 振動の分配関数を、それぞれ q^T , q^R , q^V とする。これらを独立 (independence) なものとし、この粒子の分配関数 q を q^T , q^R , q^V を用いて表しなさい。導出過程もかきなさい。ただし、電子状態 (electronic state) の寄与 (contribution) はないものとする。

(次ページに続く)

[4] 電気化学 (electrochemistry) に関する以下の問い (問 1~3) について答えなさい。

鉛蓄電池 (lead acid battery) の放電 (discharge) は以下のような反応である。



また、各物質 (each substance) の標準生成ギブズエネルギー (standard Gibbs energy of formation) $\Delta_f G^\circ$ を以下の表に示す。

	Pb	PbO ₂	PbSO ₄	H ₂ O	SO ₄ ²⁻	H ⁺
$\Delta_f G^\circ \text{ kJ mol}^{-1} (25^\circ\text{C})$	0	-217.4	-813.1	-237.2	-744.5	0

問1 放電におけるアノード (anode) およびカソード (cathode) の半反応式 (equation of half reaction) をそれぞれかきなさい。

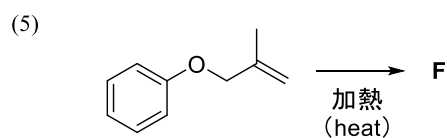
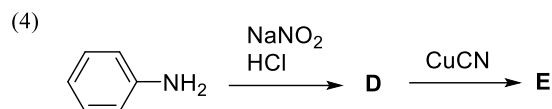
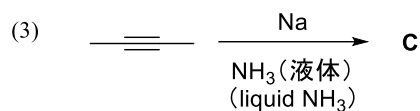
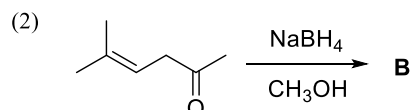
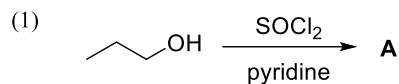
問2 25°C における放電の化学反応の標準反応ギブズエネルギー (standard Gibbs energy of reaction) $\Delta_r G^\circ$ を求めなさい。

問3 アノードおよびカソードの反応の平衡 (equilibrium) における 25°C の標準電極電位 (standard potential) E° を有効数字 3 けた (3 significant figures) で求めなさい。計算過程もかきなさい。

C

有機化学 (organic chemistry) に関する設問[1]～[4]に答えなさい。

- [1] 有機化合物の合成反応 (1)～(5) に関して、主生成物 (major product) **A**～**F** の構造式 (constitutional formula) をかきなさい。立体化学 (stereochemistry) が決定するものは、立体化学がわかるようにかきなさい。なお、エナンチオマー (enantiomer) の混合物が得られる場合は、一方のみをかきなさい。



(次ページに続く)

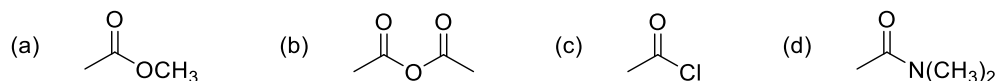
- [2] 求核的アシル置換反応 (nucleophilic acyl substitution reaction) に関する以下の問い (問 1~3) に答えなさい。

求核的アシル置換反応は、第一段階 (first step) では求核剤 (nucleophile) が ア の炭素原子 (carbon atom) を攻撃する。出発物 (starting material) と生成物 (product) の ア の炭素原子は イ 混成であるが、求核剤が付加した中間体 (intermediate) の同じ炭素原子は ウ 混成である。この中間体はその構造に基づいて エ 中間体と呼ばれる。

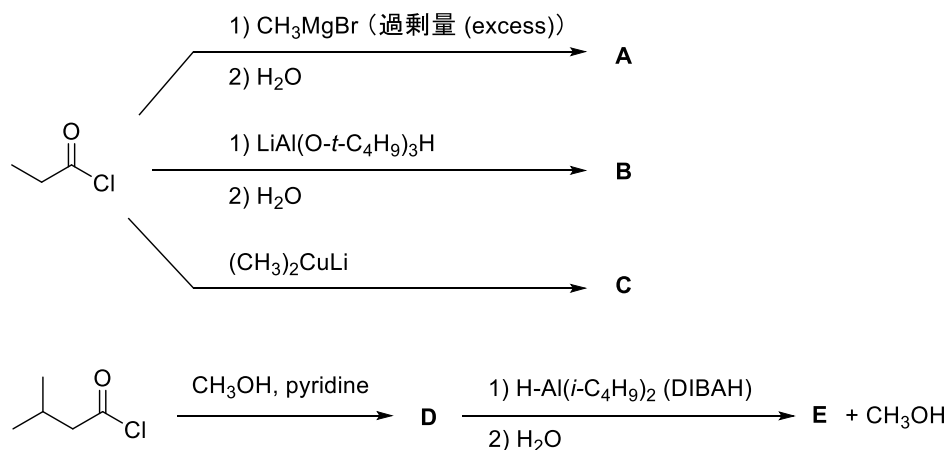
第二段階 (second step) で、脱離 (elimination) により ア が再生する。この反応の強力な駆動力 (driving force) は ア の再生に伴う化合物の安定化であり、脱離能の低い脱離基 (poor leaving group) でも反応条件 (reaction conditions) によっては脱離が進行する。

問1 文章中の空欄 ア ~ エ に当てはまる適切な語句をかきなさい。

問2 次の化合物を求核剤による反応性 (reactivity) が高い順に左から並ぶように、空欄に記号を記入しなさい。

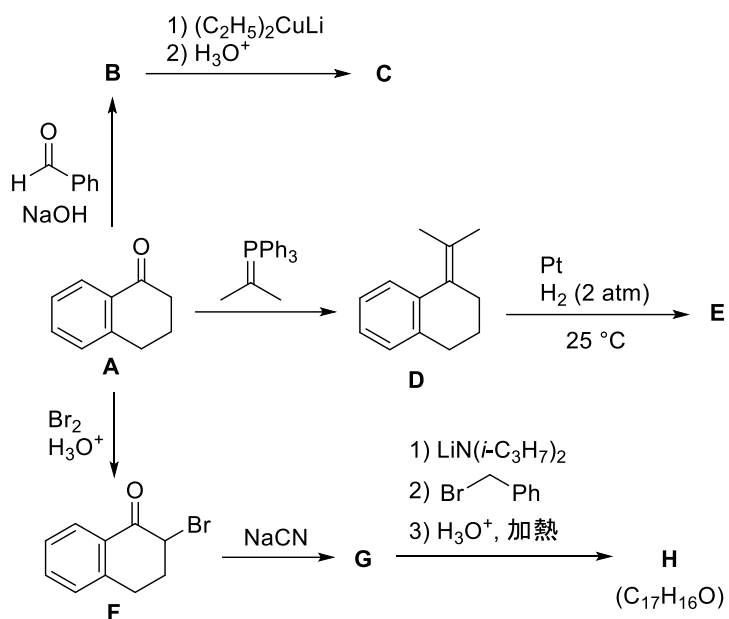


問3 以下の反応の主生成物 **A**~**E** の構造式をかきなさい。



(次ページに続く)

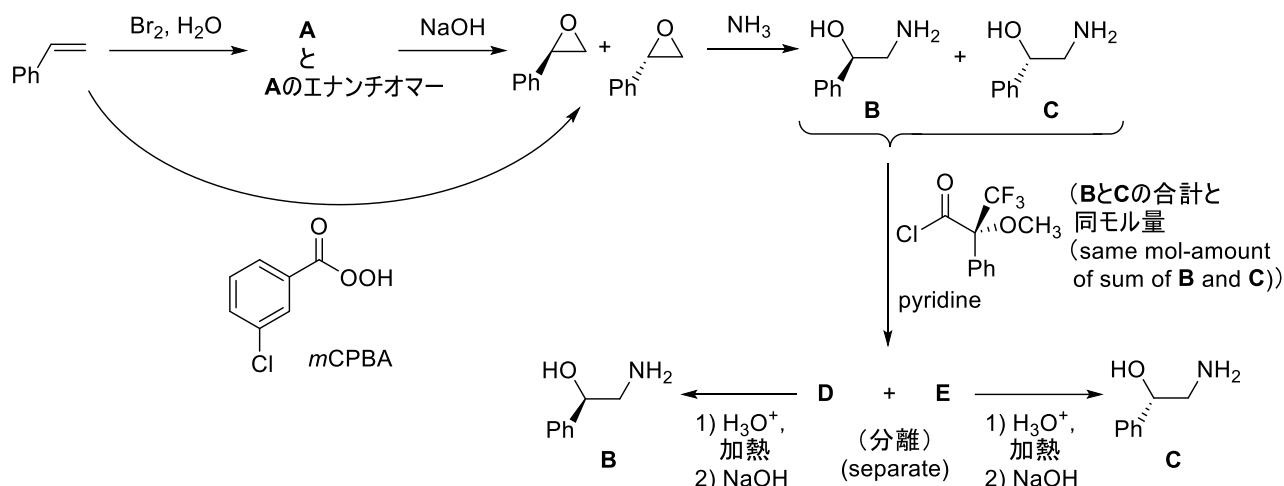
- [3] ケトン (ketone) **A** を出発原料 (starting material) とする変換反応 (conversion reaction) に関する以下の問い (問 1~3) に答えなさい。



- 問1 化合物 **B**, **C**, **E**, **G**, **H** にあてはまる主生成物の構造式をかきなさい。化合物 **B** 以外の立体化学については考慮しなくてよい (no consideration about stereochemistry except for compound **B**)。
- 問2 化合物 **A** から化合物 **F** が生成する反応機構 (reaction mechanism) を電子の動きを示す巻き矢印 (curved arrow, \curvearrowright) を用いてかきなさい。
- 問3 化合物 **A** から化合物 **F** を得る反応は、塩基性条件 (basic conditions) で行くとジブロモ体 (dibromo compound) が主に得られる。その理由を 80 字以内で答えなさい。

(次ページに続く)

[4] 官能基 (functional group) の反応に関する以下の問い (問 1~4) に答えなさい。



- 問1 化合物 **A** および **D** の構造式を、立体化学がわかるようにくさびー破線表記法 (dashed-wedged line drawing) を用いてかきなさい。化合物 **A** は、絶対配置 (absolute configuration) が *R* となる構造式をかきなさい。
- 問2 スチレン (styrene) と *m*CPBA (*m*-chloroperbenzoic acid) による反応の反応機構を電子の動きを示す巻き矢印を用いてかきなさい。立体化学については考慮しなくてよい。
- 問3 化合物 **B** と **C** は通常のシリカゲルカラムクロマトグラフィー (silica-gel column chromatography) では分離不可能 (inseparable) であるが、化合物 **D** と **E** は分離可能 (separable) であった。その理由を、化合物 **D** と **E** の関係を示す化学用語 (chemical term) を用いて 80 字以内で答えなさい。
- 問4 最終的に得られた化合物 **C** の比旋光度 (specific rotation) をエタノール中で測定したところ (measured in ethanol), $+47.90$ であった。同条件下 (under same conditions) で化合物 **B** と **C** のみからなる混合物 (mixture) の比旋光度をエタノール中で測定したところ, $+33.53$ であった。このとき、この混合物中の化合物 **B** と **C** の比率を百分率で答えなさい (answer the ratio of compounds **B** and **C** by percentage)。なお、エタノール中で化合物 **B** や **C** には、化合物 **B** や **C** に働く分子間相互作用 (intermolecular interaction) はないものとする。