

解 答 例

専攻名	物質化学専攻 (応用化学コース) (一般選抜 A 試験)	
試験科目名	専門科目 ①化学英語	P. 1/8

化学英語

1) 次の文章を読み、下線部(i)~(iii)を和訳せよ。

- (i) 例えば、水分子と水分子をつなぐ水素結合は非共有結合であり、絶えず切断・再形成することで、水の流体特性を生み出しています。
- (ii) 自己修復性ポリマーのほとんどは水素結合や金属-配位子間の配位を形成しているが、これらはイオン伝導体には不向きである。
- (iii) 高分子中の極性基とイオン性塩間のイオン-双極子相互作用によって、その高分子鎖は互いに結びつけられている。

2) 次の化学用語を英語で記せ。

- a) chlorine b) sodium c) sublimation d) oxidation e) fluorescence

3) 次の文章の意味になるように括弧内の単語をすべて使って並び替えよ

- a) Deuterium is an isotope of hydrogen and its atomic nucleus contains a neutron as well as a proton.
- b) A Lewis acid has an empty orbital and forms a Lewis acid–base adduct by accepting a lone pair of a Lewis base.

解 答 例

専攻名	物質化学専攻 (応用化学コース) (一般選抜 A 試験)	
試験科目名	専門科目 ②専門化学	P. 2/8

A-1

標準状態 (298K, 1atm) における種々の気体の 1 モルあたりのエントロピー (標準モルエントロピー: S°) の数値を, 表 1 に示している。これらのデータについて, 以下の間に答えなさい。解答に際し, 気体定数を $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ として計算しなさい。必要があれば $\ln 2 = 0.693$, $\ln 3 = 1.10$, $\ln 10 = 2.30$ を用い, 有効数字 3 桁で答えなさい。

各気体分子の標準モルエントロピー

	CO	N ₂	O ₂	F ₂
$S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	197.9	191.6	205.1	202.8

- 1) N₂ と F₂ を比較した場合, 標準モルエントロピーは F₂ の方が大きい。この理由を簡潔に説明しなさい。

F₂ の方が分子量が大きいため, 並進エントロピーが大きくなる。

- 2) N₂ と CO を比較した場合, 標準モルエントロピーは CO の方が大きい。この理由を簡潔に説明しなさい。

両者の分子量はほぼ等しいが, N₂ は同種元素からなる二原子分子であるため回転の対称性が高く, 異核二原子分子の CO と比較して回転エントロピーが小さくなる。

- 3) O₂ と F₂ を比較した場合, 標準モルエントロピーは O₂ の方が大きい。この理由を簡潔に説明しなさい。

F₂ の方が分子量が大きいため, 並進エントロピーは大きくなるが, O₂ 分子は基底状態で三重項の電子配置をとるため, 電子エントロピーが大きく, 結果として電子エントロピーの寄与が並進エントロピーよりもまさり, O₂ のエントロピーが F₂ より大きくなる。

- 4) 標準状態において, 体積分率として 80.0% の N₂ と 20.0% の O₂ から構成される 1 モルの混合気体が有するエントロピーを計算し, 単位とともに示しなさい。但し気体は理想気体であるとする。

$$\begin{aligned}
 \text{エントロピーの値} &= \text{各気体の標準エントロピーの寄与} + \text{混合エントロピー} \\
 &= 0.8 \times 191.6 + 0.2 \times 205.1 - 8.31 \times (0.8 \times \ln 0.8 + 0.2 \times \ln 0.2) \\
 &= 194.3 - 8.31 \times (0.8 \times (3 \times \ln 2 - \ln 10) + 0.2 \times (\ln 2 - \ln 10)) \\
 &= 194.3 + 4.14 = 198.44 = 198 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

- 5) 純粋な N_2 と O_2 から、問4と同じ条件の1モルの混合気体を作る際の Gibbs エネルギー変化を計算し、符号と単位を添えて示しなさい。

理想気体の混合なのでエンタルピー変化はゼロとなる。 $\Delta H(\text{mix}) = 0$

よって

$$\Delta G(\text{mix}) = -T\Delta S(\text{mix}) = -298 \times 4.14 = -1233.72 \text{ J mol}^{-1} = -1.23 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (-1.23 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} \text{ も可})$$

解 答 例

専攻名	物質化学専攻 (応用化学コース) (一般選抜 A 試験)	
試験科目名	専門科目 ②専門化学	P. 3/8

A - 2

1) ${}_{27}\text{Co}: [\text{Ar}]4s^23d^7$ 。遷移元素は電子で満たされつつある原子軌道とは異なる原子軌道から、先に電子を失う傾向があるため、最外殻となる 4s 軌道から電子が抜ける。よって、 $n=4, l=0, m=0$

2) $\text{Co}^{3+} + e^- = \text{Co}^{2+}$

両辺のギブズエネルギーは等しいから、

$$134000 - FE = -54400 \quad E = 188400/96500 = +1.95 \text{ V vs SHE}$$

$$\text{Ag}|\text{AgCl} \text{ 電極基準に直すと } 1.95 - 0.2 = \underline{+1.75 \text{ V vs Ag}|\text{AgCl}}$$

3) a) 水の酸化だから、 $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$

b) ネルンスト式より pH 2 の時の酸素発生電位は

$$E = +1.23 \text{ V} + (RT/4F) \ln(p_{\text{O}_2} \cdot [\text{H}^+]^4)$$

$$= 1.23 + 0.06 \log_{10}[\text{H}^+]$$

$$= 1.23 - 0.06\text{pH} = 1.11 \text{ V}$$

この電位が $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ の標準電位より、貴になれば良いことから $1.95 - 1.11 = 0.840 \text{ V}$

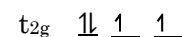
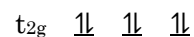
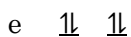
よって、過電圧が 0.840 V より大きい電極材料であれば、 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ を酸化できる。

c) 電極反応では水の酸化過電圧の大きな材料を用いれば、コバルトイオンの酸化が可能となるが、溶液中では $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ の標準電位に比べ、水の酸素発生電位が充分卑側にある。そのため、 Co^{3+} は水によって還元され、 Co^{2+} に戻る。 $2\text{Co}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Co}^{2+} + 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$

$$(\Delta G = 2F(1.11 - 1.95) = -RT \ln K \quad \log_{10} K = 1.68/0.06 = 28 \text{ より } K = 10^{28} \gg 1)$$

4) a) $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ は四面体、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ および $[\text{CoF}_6]^{3-}$ は八面体構造を考えれば良い。

Co^{3+} は d^6 電子配置だから磁性をもつには不対電子が存在する。



b) 磁性が異なることから、高スピン配置と低スピン配置を考えれば良い。 NH_3 のつくる結晶場は分裂幅が大きく、6つの電子は構成原理に従って3つの t_{2g} 軌道に配置され、不対電子は存在しない。 F^- のつくる結晶場は分裂幅が小さく、高スピン配置となる為、 e_g, t_{2g} 合わせた5つの軌道にはフントの規則に従って配置される。この配置になると4つの不対電子が存在するため、磁性が発生する。

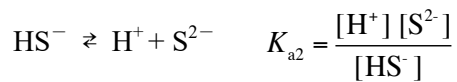
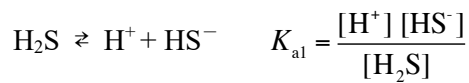
解答例

専攻名	物質化学専攻 (応用化学コース) (一般選抜 A 試験)	
試験科目名	専門科目 ②専門化学	P. 4/8

A-3

(解答例)

1)



2)

i) α -ZnS が沈殿し始める条件

$$[\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] > K_{sp} \quad \text{かつ} \quad [\text{Zn}^{2+}] = 1.6 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)}$$

$$\therefore [\text{S}^{2-}] > (1.6 \times 10^{-24}) / (1.6 \times 10^{-5}) = \underline{1.0 \times 10^{-19} \text{ (mol/L)}}$$

ii) α -ZnS の 99.9%が沈殿する条件

$$[\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] > K_{sp} \quad \text{かつ} \quad [\text{Zn}^{2+}] = (1.6 \times 10^{-5}) \times \{(100-99.9)/100\} = 1.6 \times 10^{-8} \text{ (mol/L)}$$

$$\therefore [\text{S}^{2-}] > (1.6 \times 10^{-24}) / (1.6 \times 10^{-8}) = \underline{1.0 \times 10^{-16} \text{ (mol/L)}}$$

3)

物質収支式より, $[\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}] = 0.10 \quad \dots \quad \textcircled{1}$

$$1) \text{ の酸解離定数を示す式より, } [\text{HS}^-] = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{K_{a2}} \quad [\text{H}_2\text{S}] = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{K_{a1}K_{a2}}$$

①に代入すると, $[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}] / K_{a1}K_{a2} + [\text{H}^+][\text{S}^{2-}] / K_{a2} + [\text{S}^{2-}] = 0.10$

$$\begin{aligned} \therefore [\text{S}^{2-}] &= 0.10 K_{a1}K_{a2} / \{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}\} \\ &= \underline{10^{-22.0} / \{10^{-2\text{pH}} + 10^{-(\text{pH}+7.0)} + 10^{-21.0}\}} \end{aligned}$$

4)

α -ZnS の 99.9%が沈殿する条件においても①式の濃度は一定と見なすことができるため, 3) の解答式を適用可能である。2) 3) より題意の濃度範囲は以下の式で求めることができる。

$$1.0 \times 10^{-19} < [\text{S}^{2-}] < 1.0 \times 10^{-16}$$

$$\therefore 1.0 \times 10^{-19} < 10^{-22.0} / \{10^{-2\text{pH}} + 10^{-(\text{pH}+7.0)} + 10^{-21.0}\} < 1.0 \times 10^{-16}$$

$$\therefore 1.0 \times 10^{-19} < 10^{-22.0} / 10^{-2\text{pH}} < 1.0 \times 10^{-16} \quad (\because \text{低 pH において } 10^{-2\text{pH}} \gg 10^{-(\text{pH}+7.0)}, 10^{-21.0})$$

$$\therefore \underline{1.5 < \text{pH} < 3.0}$$

5)

前処理法：乾燥試料を 5.0 M 硝酸に溶解して，亜鉛水溶液を得る。

Zn の定量分析法：ICP 発光分析法（他に，フレイム原子吸光分析法，ICP 質量分析法など）

ICP 発光分析法の原理と特徴：高周波で誘起されたアルゴンガスのプラズマ炎において，試料水中の元素が高効率で熱励起されて発光する。ICP から放出される発光スペクトルを分光器で波長毎に分けて，各元素の発光線の強度から元素濃度を定量する。ICP 発光分析は，一部の非金属を除いたほとんどの元素に適用することができ，多元素同時分析が可能で，検量線の直線範囲が広い。また化学干渉やイオン化干渉が低く共存物質や元素の化学形の影響が少ない。

解 答 例

専攻名	物質化学専攻 (応用化学コース) (一般選抜 A 試験)	
試験科目名	専門科目 ②専門化学	P. 5/8

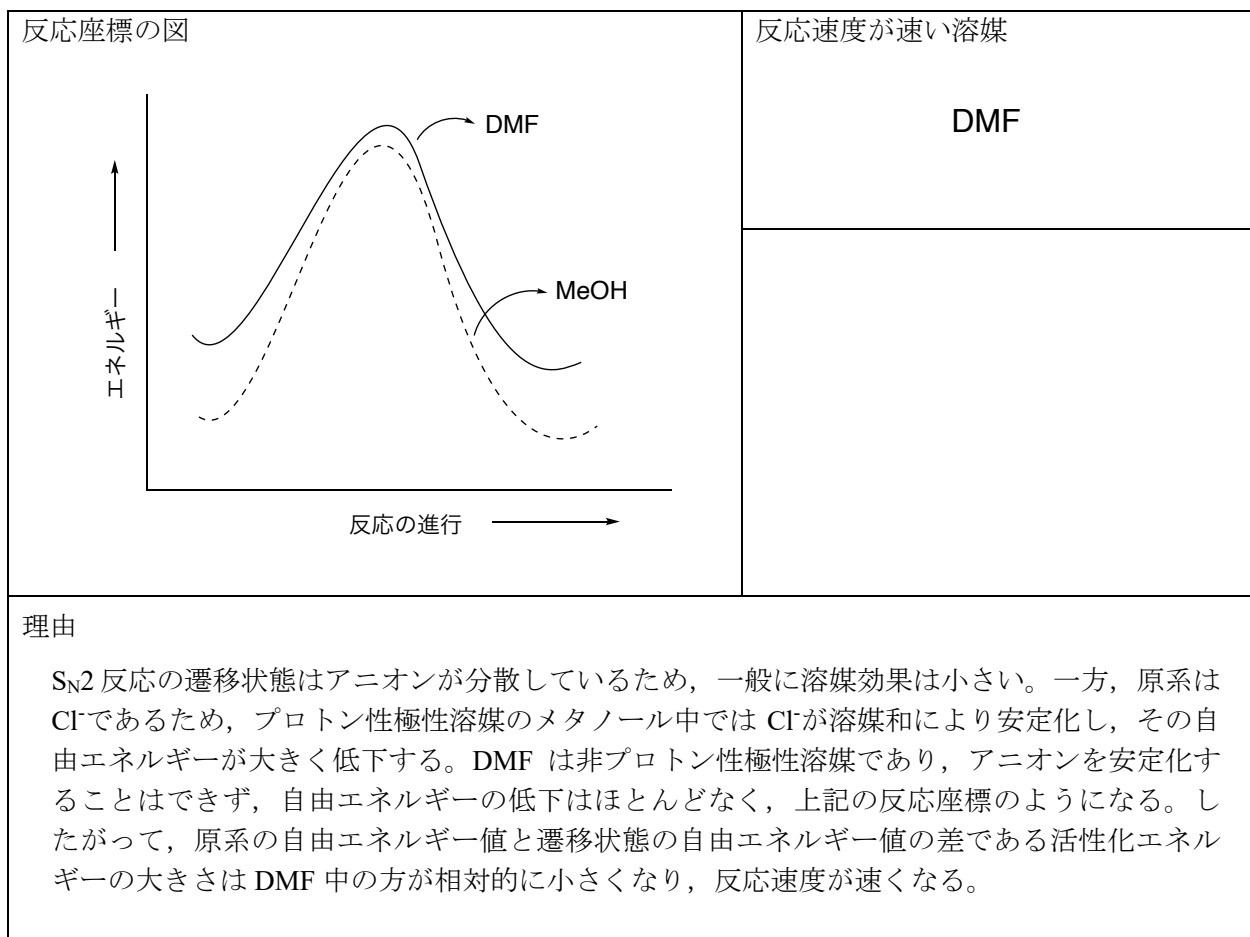
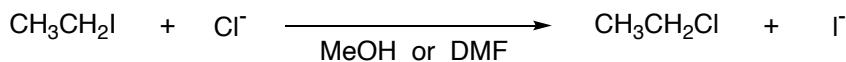
A - 4

以下の問に答えよ。(必要であれば、解答用紙の裏面を使用してもよい)

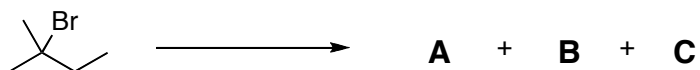
- 1) ハロアルカン(RX)と求核剤(Nu⁻)との S_N1 反応および S_N2 反応それぞれについて、以下の a)~c)に答えよ。
- a) 反応次数を数字で答えよ。
- b) キラルなハロアルカンを用いた場合の生成物の立体構造について記述せよ。
- c) ハロアルカンとして MeBr, EtBr, *i*-PrBr, *t*-BuBr の4つのブロモアルカンを用いた反応の反応性の序列を不等号記号(>)を使って並べよ。また、その序列の理由を説明せよ。

	S _N 1 反応	S _N 2 反応
a) 反応次数	1	2
b) 生成物の 立体構造	ラセミ体	立体配置の反転
c) 反応性の 序列	<i>t</i> -BuBr > <i>i</i> -PrBr > EtBr > MeBr	MeBr > EtBr > <i>i</i> -PrBr > <i>t</i> -BuBr
c) 上記序列の 理由	S _N 1 反応ではカルボカチオン中間体が生成し、その生成段階が律速段階となるため、カルボカチオンの安定性の序列が反応性の序列となる。したがって、第3級、第2級、第1級のカルボカチオンの順に反応性は減少し、MeBr が最も低くなる。	S _N 2 反応の遷移状態は5配位炭素の構造に近いため、立体的込み合いが反応性を支配することになる。そのため、立体障害の少ない第1級、特にMeBrが最も反応性が高く、以下第2級、第3級となるにつれて反応性が減少する。

- 2) 次の S_N2 反応をメタノール(MeOH)あるいはジメチルホルムアミド(DMF)中で行った場合の反応座標の図(縦軸はエネルギー、横軸は反応の進行)を二つ重ねて書け。ただし、メタノール中での反応は点線、DMF 中での反応は実線で示すこと。また、この反応の速度が速いのはどちらの溶媒を用いた方であるかを示し、その理由を反応座標図に基づき説明せよ。



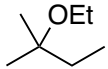
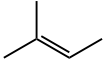
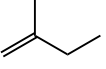
- 3) 置換反応と脱離反応は一般に競合する。下記の第3級臭化物を3つの条件(x), (y), (z)で処理すると、置換生成物 **A** と脱離生成物 **B**, **C** が異なった割合で得られた。以下の a) と b) に答えよ。



条件 (x) : EtOH 中 加熱	64	:	30	:	6
条件 (y) : EtOH 中 EtONa	1	:	70	:	29
条件 (z) : <i>t</i> -BuOH 中 <i>t</i> -BuOK	0	:	27	:	73

- a) 生成物 **A**, **B**, **C** の構造式を書け。

b) 条件(y)と(z)で生成する脱離生成物 **B** と **C** の割合が逆になっている。この理由をそれぞれの条件毎に説明せよ。

(a) A 	(a) B 	(a) C 
(b) 条件(y)で B が優先する理由 <p>EtO⁻は強塩基であり、また原料は第3級臭化物であるため E2 脱離が起こる。この際、Br 原子は脱離能が大きいため遷移状態は生成するアルケンの構造に近い。したがって、熱力学的に安定な多置換アルケンを生成する反応の活性化エネルギーの方が相対的に小さくなり、結果として多置換アルケンが優先的に生成する。</p>		
(b) 条件(z)で C が優先する理由 <p>この条件の場合も E2 脱離が起こるが、塩基の <i>t</i>-BuO⁻ はかさ高い <i>t</i>-Bu 基を持っているため、内側の水素原子に近づきにくくなり、より近づきやすい末端水素原子を引き抜いた結果、末端アルケンが優先的に生成する。</p>		

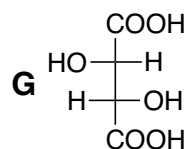
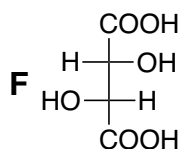
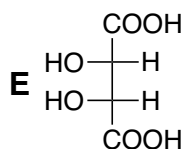
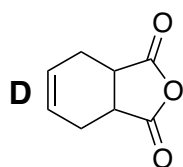
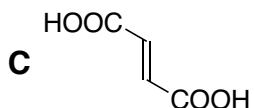
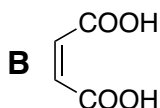
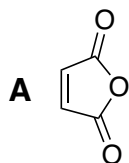
解 答 例

専攻名	物質化学専攻 (応用化学コース) (一般選抜 A 試験)	
試験科目名	専門科目 ②専門化学	P. 6/8

A-5

1)

a)



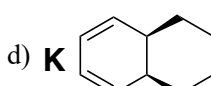
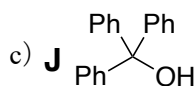
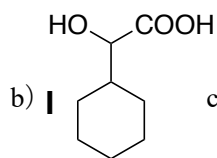
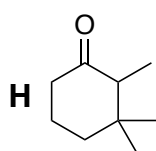
b) Diels-Alder 反応

c) 化合物 **C** は、2つのカルボキシ基が離れているから。(24 字)

d) 化合物 **E** : 0, 化合物 **G** : -12.3

2)

a)



e) Hofmann 転位

f) Sandmeyer 反応

g) (混合) Claisen 縮合

解答例

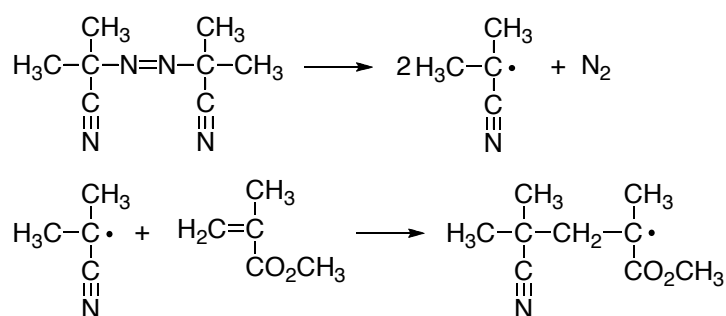
専攻名	物質化学専攻 (応用化学コース) (一般選抜 A 試験)	
試験科目名	専門科目 ②専門化学	P. 7/8

A-6

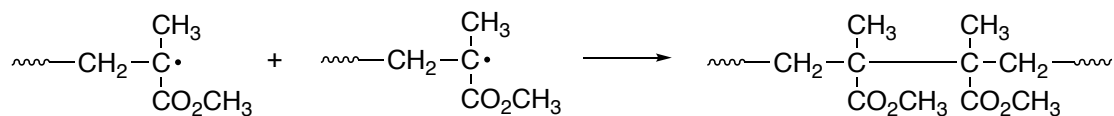
【解答例】

1)

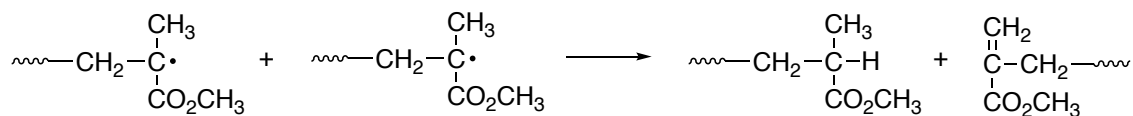
(a) 開始反応



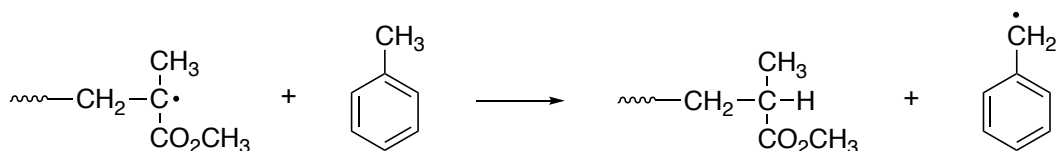
(b) 再結合停止反応

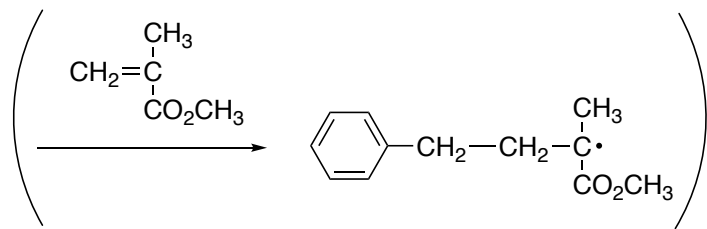


(c) 不均化停止反応



(d) 溶媒への連鎖移動反応





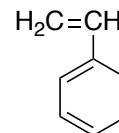
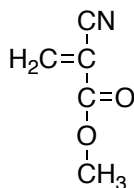
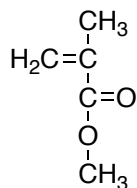
括弧内は記載していなくても正解とする

2)

メタクリル酸メチル

α -シアノアクリル酸メチル

スチレン



アニオン重合性の高い順番：

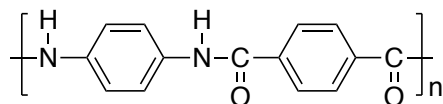
α -シアノアクリル酸メチル > メタクリル酸メチル > スチレン

理由：

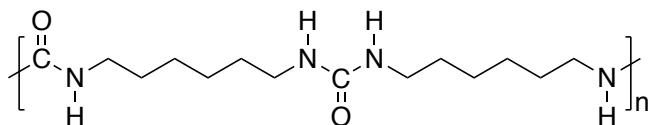
C=C に結合した置換基の電子吸引効果の大きいものほどアニオン重合反応性が高くなるため。

3)

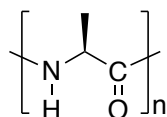
(A)



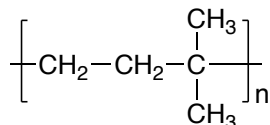
(B)



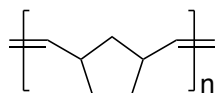
(C)



(D)



(E)



解答例

専攻名	物質化学専攻 (応用化学コース) (一般選抜 A 試験)	
試験科目名	専門科目 ②専門化学	P. 8/8

A-7

- 1) a) ア: 結晶化度 イ: 無定型高分子 (アモルファスポリマー) ウ: 屈折率 エ: 結晶
 オ: ポテンシャルエネルギー カ: 密度 キ: ミクロブラウン運動 ク: ゴム ケ: ゴム弾性
 コ: ガラス転移温度

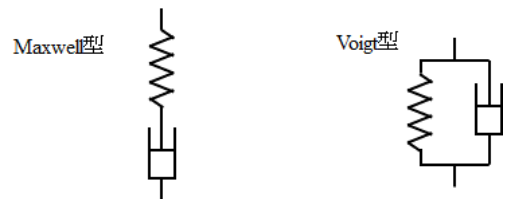
b) 主鎖にかさ高く、多重結合の多い、ベンゼン環が結合し、主鎖の柔軟性が減少するため。

c) 上昇させる方法: 分子間架橋によりネットワーク化し、高分子鎖の運動を抑制する。

低下させる方法: 可塑剤を添加し、分子間相互作用を減少させて、高分子鎖を動きやすくする。

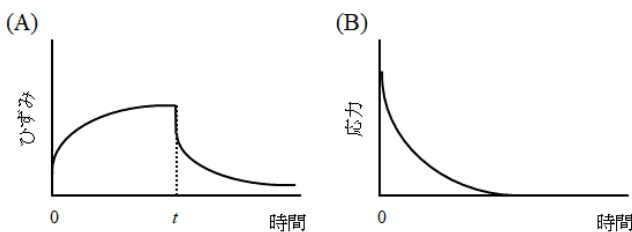
2) a) フック弾性体の要素を「ばね」、ニュートン粘性体の要素を「ダッシュポット」としてそれぞれの力学模型を表すと図の通りになる。

Maxwell型は、各要素が直列につながれたもので、どちらの要素にも同じ時間に同じ応力が加わる。そのため、各要素の時間に対する応力の変化、すなわち応力緩和をよく表す。



Voigt型は、各要素が並列につながれたもので、どちらの要素にも同じ時間で同じひずみが加わる。そのため、各要素の時間に対するひずみの変化、すなわち遷移クリープをよく表す。

b) それぞれの変化を加えたときの変化は次のようになる。



(A) 瞬間的に一定の応力を与えると、すぐに変形する弾性成分と時間経過とともに変形する粘性成分が応答する。そのため、弾性成分により変形したひずみから、時間経過とともにひずみが一定に近づくグラフになる。その後応力を取り去ると、粘性成分によりひずみが残留するため、0にはならない。

(B) 一定のひずみを与えると、すぐに応力がかかり短時間維持される。しかし、ひずみによる分子運動が起こり、応力は徐々に減少してゆく。無定型高分子では架橋点がないため、最終的には0になる。

c) 定常クリープは、一定の応力に対してひずみの変化量が一定の状態をさす。時間とともに直線的にひずみが増大するニュートン粘性体と同様のため、ダッシュポットのみのも力学モデルである。