

関西学院大学大学院理工学研究科

2025 年度入学試験

(一次：2024 年 8 月 2 日実施)

専門科目

環境応用化学専攻

環境分析・地球化学系(I～III)

(13:50-15:50 120 分)

【試験にあたっての注意】

1. 筆記用具以外はカバンに入れ、カバンは床の上に置くこと。
2. 携帯電話、スマートフォン、ウェアラブル端末、音楽プレーヤー等の音の出る機器の電源を切ること。
なお、アラームを設定している人は解除してから電源を切り、カバンにしまうこと。
3. 時計のアラームは解除すること。携帯電話を時計として使用することは認めない。
4. 試験の途中退出は認めない。ただし、やむを得ない場合は挙手し監督者に知らせること。
5. 不審な言動は慎むこと。不正行為が発覚した場合、全科目を0点とする。
6. 試験用紙は以下の構成となっている。
 - ① 問題冊子1冊
 - ② 選択問題調査書、解答用紙
7. 指示があるまで問題冊子および解答用紙を開かないこと。
8. 解答用紙のホチキスは、はずさないこと（提出時もホチキス留めのまま提出すること）。
9. 各問題は、所定の解答用紙に解答すること。
10. 解答にあたっては、問題冊子および解答用紙に書かれた注意に従うこと。
11. 解答用紙には、氏名は記入せず、受験番号のみを記入すること。
12. 原則、解答用紙の裏面使用は不可。やむを得ず解答欄が不足する場合は<裏面に続く>と記載することで、裏面への記載を認める。
13. 試験終了後、問題冊子は各自持ち帰ること。

以上

[環境応用化学専攻（専門科目）]

解答用紙および添付された選択問題調査書の所定欄に、問題番号および受験番号を必ず記入すること。
問題 1 題につき解答用紙 1 枚を使用すること。

【 I 】 (環境分析・地球化学系)

10族元素であるニッケルについて、以下の問いに答えよ。

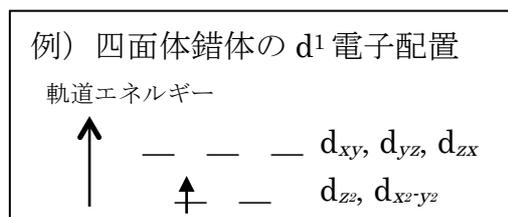
問1. ニッケルの電子配置について、以下の問いに答えよ。

(1) ニッケル原子、およびニッケル(II)イオンの基底状態電子配置を以下のアルゴンの例にならって答えよ。ただし、内殻の電子配置も省略せずに記述すること。

例) $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6$

(2) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ は八面体型錯体である。

この錯体の d 電子配置を例に倣って図示し
そのような電子配置になる理由を説明せよ。



(3) d⁸ 電子系のニッケル四配位錯体のうち $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ は常磁性で不対電子が 2 個であるのに対し、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ は反磁性である。両錯体の構造の違いを d 電子配置から説明せよ。

問2. 鉄鋼中のニッケルの定量は、EDTA(エチレンジアミン四酢酸)を用いた容量分析で行うことができる。具体的な化学操作は沈殿分離と EDTA 滴定の 2 つにわけられる。まず、試料を強酸により溶解し、酒石酸を添加した後、弱塩基性の pH 下でジメチルグリオキシムを添加し、Ni(II)を沈殿させる。沈殿を濾別し酸で溶解したあと、弱酸性の pH 下で亜鉛溶液を用いた EDTA 逆滴定法により容量分析を行う。この実験について以下の問いに答えよ。

(1) 酒石酸はマスクング剤として添加される。本実験での働きについて具体的に説明せよ。

(2) 本実験で逆滴定法を用いる理由を説明せよ。

(3) EDTA 滴定では、pH 緩衝液が利用される。酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液を利用する場合、この緩衝液に酸または塩基を添加したときの pH 変化について、弱酸とその共役塩基の解離平衡式を用いてそれぞれ説明せよ。

(4) 酢酸の pKa は 4.8 である。(3)の緩衝液の pH 緩衝作用が働く pH 範囲について数字で示し、理由を説明せよ。

(5) EDTA は四塩基酸であり、pH が上昇すると電離度が上がり錯形成には有利であるが、実際の EDTA 滴定は多くの場合、弱酸性から中性の pH で行われる。その理由について説明せよ。

【Ⅱ】（環境分析・地球化学系）

岩石中の主成分元素濃度を求めるために、以下のような手順でフッ酸分解により得た塩酸酸性溶液から Fe と Al 濃度を別々に沈殿として濾別し、重量分析により決定する実験計画を策定した。各問に答えよ。ただし、温度は標準状態とし、特に記述がない場合は、理想希薄溶液として計算してよい。なお、 $\sqrt{2} = 1.41$ とし、原子量は $\text{Al} = 27.0$, $\text{O} = 16.0$ とする。

問. 両元素の水酸化物沈殿の溶解度積 K_1 と K_2 は、



で表される。同様に両元素の錯陰イオンとしての溶解度は、



K_{A1} と K_{A2} を用いて表される。

(1) K_1 , K_2 と各化学種の濃度 $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$, $[\text{Al}(\text{OH})_3]$, $[\text{Fe}^{3+}]$, $[\text{Al}^{3+}]$, $[\text{OH}^-]$ との間の関係式をそれぞれ示し、pH と $\log[\text{Fe}^{3+}]$ および $\log[\text{Al}^{3+}]$ との間の関係式をそれぞれ等式として導け。

(2) K_{A1} , K_{A2} と各化学種の濃度 $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$, $[\text{Al}(\text{OH})_3]$, $[\text{Fe}(\text{OH})_4^-]$, $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$, $[\text{OH}^-]$ との間の関係式をそれぞれ示し、pH と $\log[\text{Fe}(\text{OH})_4^-]$ および $\log[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$ との間の関係式をそれぞれ等式として導け。

(3) $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}(\text{OH})_4^-]$, $[\text{Al}^{3+}] = [\text{Al}(\text{OH})_4^-]$ になる pH をそれぞれ求めよ。

(4) pH が 0 から 14 の範囲において、(1)と(2)で得た関係式を、横軸を pH、縦軸を両元素の対数濃度として作図せよ。また、溶液中濃度が $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Al}^{3+}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ と仮定すると、溶液の pH を酸性から徐々に中性まで上げていくとある時点で沈殿が生成し始める。それぞれの元素が沈殿を生成し始める pH を計算せよ。

(5) (1)から(4)までの結果から、両元素を高い純度で分別沈殿させたい場合、どのような手法で両者を分けたいか、具体的な pH の数値を用いて説明せよ。

(6) 溶解する岩石粉末を 100 mg, Al の含有割合を 10%(質量%)とする。天秤の不確かさを 0.01 mg, 使用するろつぼの規格値を 10 g とするとき、恒量操作によって得られた秤量値から計算された、Al 含有量に付随する不確かさの大きさを評価せよ。なお不確かさの確率分布は自由に仮定してよい。

【Ⅲ】（環境分析・地球化学系）

鉱物と相平衡に関して、以下の問いに答えよ。

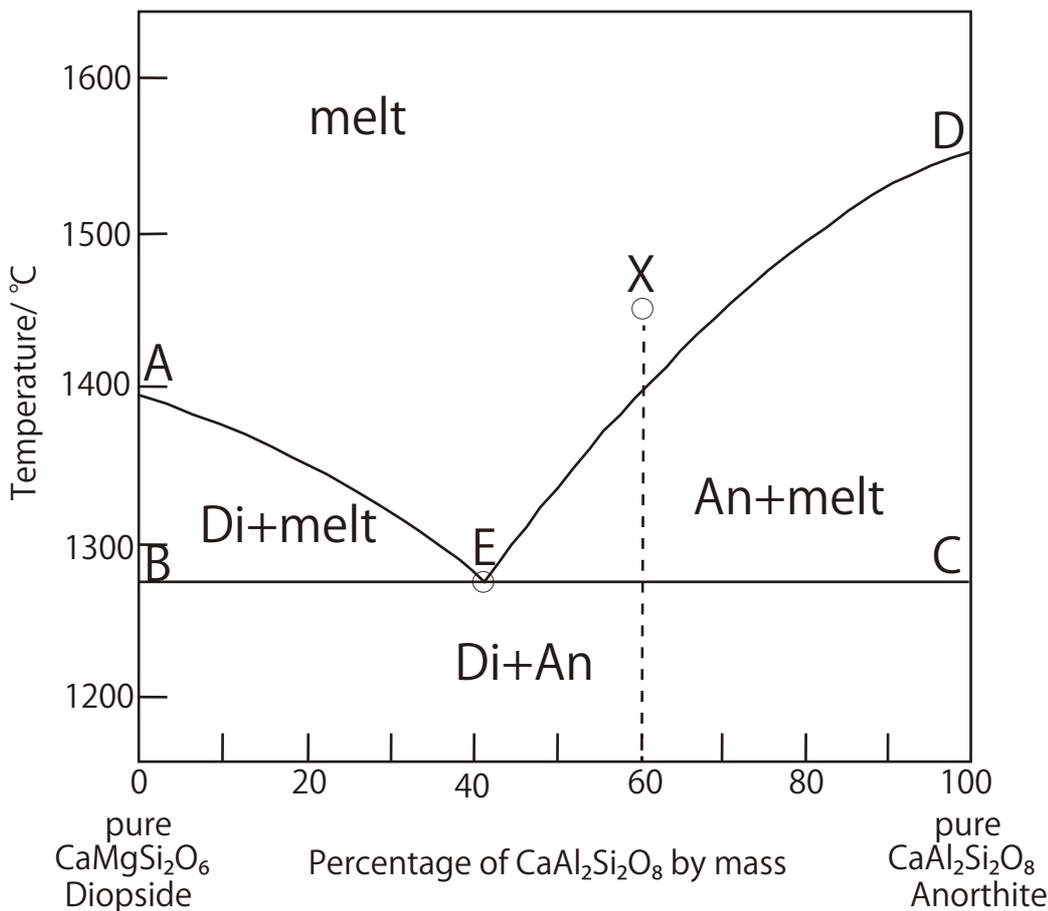
問1. 珪酸塩鉱物の結晶構造について、以下の7つの用語をすべて用いて説明せよ。

SiO₄四面体 ネソ珪酸塩 ソロ珪酸塩 サイクロ珪酸塩
 イノ珪酸塩 フィロ珪酸塩 テクト珪酸塩

問2. 固溶体とはどのようなものか説明せよ。

問3. Gibbs の相律について説明せよ。

問4. 下図は1気圧における Diopside(Di)-Anorthite(An)系の相平衡図である。



- (1) AED を結ぶ線, BEC を結ぶ線ならびに点 E は何と呼ばれるか. 名称をそれぞれ答えよ.
- (2) Diopside と Anorthite のおよその融点を答えよ.
- (3) X 組成のメルトの化学組成を Diopside と Anorthite の質量パーセント比で答えよ.
- (4) X 組成のメルトを化学平衡を保って冷却した場合, 結晶を晶出し始めるおよその温度はいくらか. また, そのときに晶出する結晶の名称を答えよ.
- (5) Diopside と Anorthite について質量パーセント比(Di : An) = (80 : 20)の混合物を常温から 1600 °Cまで化学平衡を保ちながら温度を上げていった場合, 温度の上昇とともに結晶が融解する過程について, 相平衡図を用いて説明せよ.

関西学院大学大学院理工学研究科

2025 年度入学試験

(一次：2024 年 8 月 2 日実施)

専門科目

環境応用化学専攻

機能探索系 (IV～VI)

(13:50-15:50 120 分)

【試験にあたっての注意】

1. 筆記用具以外はカバンに入れ、カバンは床の上に置くこと。
2. 携帯電話、スマートフォン、ウェアラブル端末、音楽プレーヤー等の音の出る機器の電源を切ること。
なお、アラームを設定している人は解除してから電源を切り、カバンにしまうこと。
3. 時計のアラームは解除すること。携帯電話を時計として使用することは認めない。
4. 試験の途中退場は認めない。ただし、やむを得ない場合は挙手し監督者に知らせること。
5. 不審な言動は慎むこと。不正行為が発覚した場合、全科目を0点とする。
6. 試験用紙は以下の構成となっている。
 - ① 問題冊子1冊
 - ② 選択問題調査書、解答用紙
7. 指示があるまで問題冊子および解答用紙を開かないこと。
8. 解答用紙のホチキスは、はずさないこと（提出時もホチキス留めのまま提出すること）。
9. 各問題は、所定の解答用紙に解答すること。
10. 解答にあたっては、問題冊子および解答用紙に書かれた注意に従うこと。
11. 解答用紙には、氏名は記入せず、受験番号のみを記入すること。
12. 原則、解答用紙の裏面使用は不可。やむを得ず解答欄が不足する場合は<裏面に続く>と記載することで、裏面への記載を認める。
13. 試験終了後、問題冊子は各自持ち帰ること。

以上

[環境応用化学専攻（専門科目）]

解答用紙および添付された選択問題調査書の所定欄に、問題番号および受験番号を必ず記入すること。
問題 1 題につき解答用紙 1 枚を使用すること。

【IV】 (機能探索系)

以下の文章を読み、問(1)～(10)に答えよ。ことわりがない限り、熱力学的諸量を次のように定義する。

U : 内部エネルギー, H : エンタルピー, q : 熱エネルギー, w : 仕事, S : エントロピー,
 G : ギブズエネルギー, A : ヘルムホルツエネルギー, T : 温度, p : 圧力, V : 体積

ただし、下付添え字として記載された変数は、その変数を一定に保つことを示す。

気体に関する熱力学第一法則は、内部エネルギーの無限小の変化 dU を仕事と熱の無限小変化を用いて

$$dU = dq + dw \quad \dots \textcircled{1}$$

と記述する。式①について閉鎖系かつ組成一定の系で、可逆過程での熱と仕事の無限小変化を書き換えると、熱力学基本式②を得る。

$$dU = TdS - pdV \quad \dots \textcircled{2}$$

- (1) 熱力学基本式②を $dU - TdS = -pdV$ と変形すると、左辺は温度一定条件でのヘルムホルツエネルギー dA である。ここで温度と体積が一定である系は $dA_{T,V} = 0$ である。この系が示す状態を述べよ。
- (2) 温度一定条件のもと熱力学基本式②の両辺を dV で割ると、内圧 π_T の式が得られる。ここで表れる偏導関数をマクスウェルの関係式を用いて置換すると、熱力学状態方程式③を得る。式③を記述せよ。
- (3) 式③を用いて、(i) 完全気体と (ii) $p = \frac{nRT}{V-nb} - a \frac{n^2}{V^2}$ で表されるファンデルワールス気体 (n は物質量, a, b は温度に依存しないファンデルワールス係数), それぞれにおける内圧の値を答えよ。
- (4) 内部エネルギー U を S と V の関数として全微分で記述した式を書き、これと式②を比べることによって、熱力学の温度の定義を式と文章で述べよ。

次にジュールトムソン効果について考える.

- (5) エンタルピー H を T と p の関数として全微分を行うとき, そこに表れる 2 つの偏導関数 $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$, $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ はそれぞれ定圧熱容量 C_p と等温ジュールトムソン係数 μ_T である. 等エンタルピー過程における C_p と μ_T の関係について偏導関数を用いて式で表せ.
- (6) (5) で得られた関係式をもとに, 等エンタルピー過程におけるジュールトムソン効果を説明せよ.

エントロピー S について考える.

- (7) 熱力学第一法則 (式①) は内部エネルギーを許容される変化の判断基準として用いるが, 第二法則はエントロピーを許容される変化のうち, どのような変化の判断基準として用いるか答えよ.
- (8) 始状態 i から終状態 f に可逆過程で変化するときのエントロピーの無限小変化 $dS_{(\text{可逆})}$ と非可逆過程でのエントロピーの無限小変化 dS の値の大小関係とその理由を答えよ.
- (9) 始状態 i から終状態 f に可逆過程で変化するときの熱の無限小変化 $dq_{(\text{可逆})}$ と非可逆過程での熱の無限小変化 dq の値の大小関係について熱力学第一法則を用いて答えよ. ただし, 可逆過程の仕事の無限小変化を $dw_{(\text{可逆})}$, 非可逆過程の仕事の無限小変化を dw として記述すること.
- (10) (9) とエントロピーの定義式を用いて, クラウジウスの不等式を求めよ.

【V】 (機能探索系)

問 1. 1 次元の波動関数 $\psi(x) = A \exp(-ax^2)$ を規格化せよ. ここで a は定数で $a > 0$ とする. 必要な場合は, 定積分の公式

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (a > 0)$$

を用いよ.

問 2. x 軸上を運動する質量 m の粒子の 1 次元運動について, 以下の問いに答えよ.

(1) ポテンシャルエネルギー $U = 0$ として, 定常状態のシュレーディンガー方程式を導け. ただし, このときの固有エネルギーを E とおくこととする.

(2) $\psi(x) = A \exp(\alpha x)$ が (1) のシュレーディンガー方程式の波動関数となるためには, 定数 α にどのような条件が付くか, $E < 0$ と $E \geq 0$ の場合に分けて答えよ.

問 3. 図のような一次元井戸型ポテンシャルで質量 m の粒子の状態は量子化される. 定常状態のシュレーディンガー方程式は, 固有エネルギーを E とすると

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

となる. その一般解を

$$\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx$$

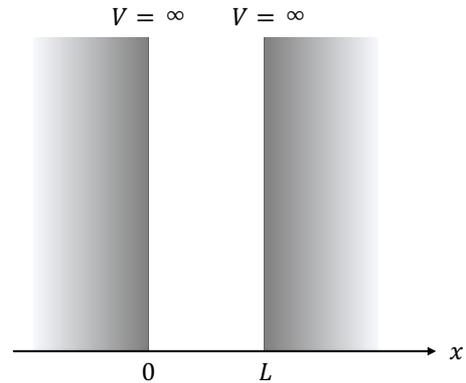
として以下の問いに答えよ.

(1) 量子数を n とし, 波動関数 $\psi_n(x)$ を求めよ.

(2) エネルギー固有値 E_n を求めよ.

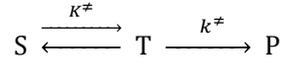
(3) E_1, E_2, E_3 の場合の波動関数と粒子の存在確率の概略を図示せよ.

(4) 粒子が電子で, $L = 1.0 \text{ nm}$ のときの E_1 を計算せよ. ただし, 電子の静止質量を $m = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$, プランク定数を $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ とする. $1 \text{ J} = 1 \text{ kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}$ である.



【VI】 (機能探索系)

遷移状態理論では、次に示す反応のように、出発物 S から生成物 P ができる反応を、遷移状態 T を経由して進行するものとする。出発系から遷移状態ができる過程は速い可逆反応であり、この平衡定数を K^\ddagger とおく。遷移状態は出発系に戻る一方、ある速度で不可逆的に生成系に変化する。この速度定数を k^\ddagger とする。



問1. 上の反応は1次反応とみなせる。反応全体の速度定数を k とすると、 $k = k^\ddagger K^\ddagger$ となることを示せ。

遷移状態の性質を表すものとして、活性化パラメータと呼ばれるものがある。これは、活性化自由エネルギー (ΔG^\ddagger)、活性化エンタルピー (ΔH^\ddagger)、活性化エントロピー (ΔS^\ddagger) の3種であり、それらは互いに熱力学の基本公式 ($\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$) で結ばれている。ここで、 T は反応系の温度である。

問2. 遷移状態理論を用いた考察によると、 $k^\ddagger = \chi k_B T / h$ と表せる。ここで χ は透過係数 ($\chi = 0.5 \sim 1.0$)、 k_B はボルツマン定数、 h はプランク定数である。平衡の熱力学表示 $K^\ddagger = \exp(-\Delta G^\ddagger / RT)$ を用いることにより、

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} \exp(-\Delta G^\ddagger / RT)$$

と表されることを示せ。

問3. 熱力学の基本公式を用いることにより、

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} \exp(-\Delta H^\ddagger / RT) \exp(\Delta S^\ddagger / R)$$

となることを示せ。

問4. 上で求めた式とアレニウスの速度式 ($k = A \exp(-E_a / RT)$) とを比較することにより、 $\Delta H^\ddagger = E_a - RT$ となることを示せ。ここで、 E_a は活性化エネルギーである。

問5. 以下の式が成り立つことを示せ。

$$\Delta G^\ddagger = RT \ln \left(\frac{\chi k_B T}{kh} \right)$$

$$\Delta S^\ddagger = \frac{\Delta H^\ddagger - \Delta G^\ddagger}{T}$$

関西学院大学大学院理工学研究科

2025 年度入学試験

(一次：2024 年 8 月 2 日実施)

専門科目

環境応用化学専攻

物質創成系 (Ⅶ～Ⅸ)

(13:50-15:50 120 分)

【試験にあたっての注意】

1. 筆記用具以外はカバンに入れ、カバンは床の上に置くこと。
2. 携帯電話、スマートフォン、ウェアラブル端末、音楽プレーヤー等の音の出る機器の電源を切ること。
なお、アラームを設定している人は解除してから電源を切り、カバンにしまうこと。
3. 時計のアラームは解除すること。携帯電話を時計として使用することは認めない。
4. 試験の途中退席は認めない。ただし、やむを得ない場合は挙手し監督者に知らせること。
5. 不審な言動は慎むこと。不正行為が発覚した場合、全科目を0点とする。
6. 試験用紙は以下の構成となっている。
 - ① 問題冊子1冊
 - ② 選択問題調査書、解答用紙
7. 指示があるまで問題冊子および解答用紙を開かないこと。
8. 解答用紙のホチキスは、はずさないこと（提出時もホチキス留めのまま提出すること）。
9. 各問題は、所定の解答用紙に解答すること。
10. 解答にあたっては、問題冊子および解答用紙に書かれた注意に従うこと。
11. 解答用紙には、氏名は記入せず、受験番号のみを記入すること。
12. 原則、解答用紙の裏面使用は不可。やむを得ず解答欄が不足する場合は<裏面に続く>と記載することで、裏面への記載を認める。
13. 試験終了後、問題冊子は各自持ち帰ること。

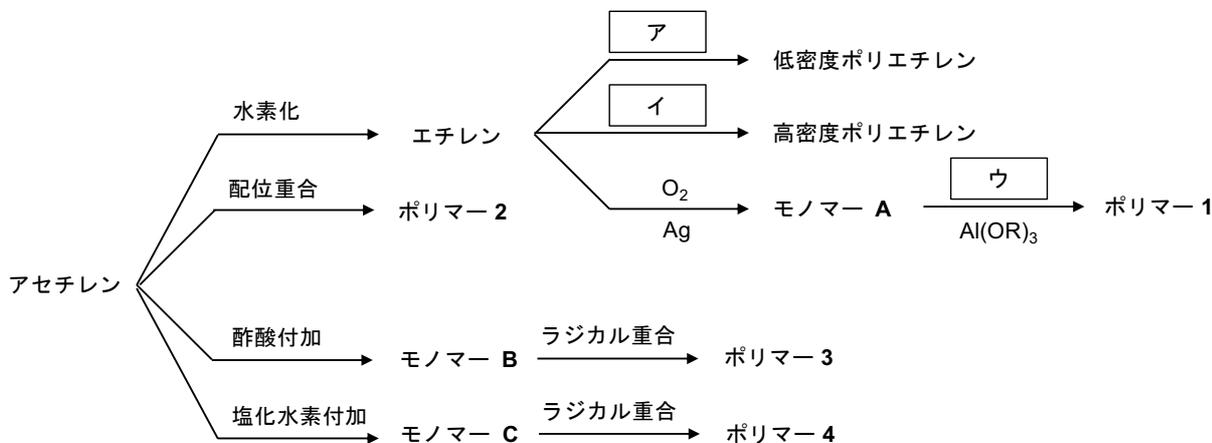
以上

[環境応用化学専攻（専門科目）]

解答用紙および添付された選択問題調査書の所定欄に、問題番号および受験番号を必ず記入すること。
問題 1 題につき解答用紙 1 枚を使用すること。

【VII】 (物質創成系)

問1. 下図はアセチレンを出発物質としたポリマーを合成する経路である。(1)~(5)に答えよ.



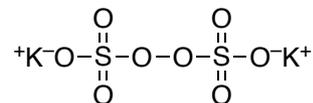
(1) 空欄ア~ウにあてはまる最も適切な重合法を以下から選べ.

重縮合 重付加 付加縮合 ラジカル重合 アニオン重合 カチオン重合 配位重合
配位アニオン開環重合 配位カチオン開環重合

(2) モノマー A~C とポリマー 1~4 の構造式を示せ. ポリマーの両末端は無視してよい.

(3) 低密度ポリエチレンと高密度ポリエチレンの構造の違いを述べ, 重合法によってなぜそのような違いが生じるのかを説明せよ.

(4) 過硫酸カリウム (右図) をラジカル重合開始剤に用い,

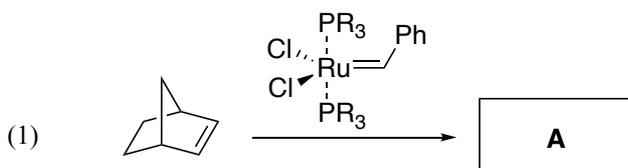


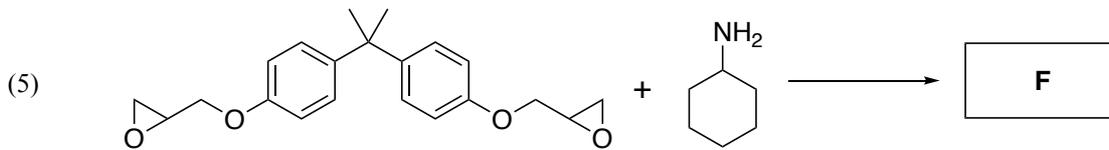
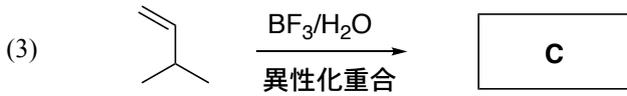
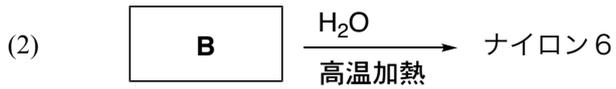
水を溶媒としてモノマー B を重合した. 開始反応・

成長反応・停止反応 (二種類) を示せ. ポリマー鎖は波線で表してよい.

(5) 上記の重合には, ドデシル硫酸ナトリウムなどの添加剤が必要である. その役割を説明せよ.

問2. 次の重合反応 (1)~(5) において, 空欄 A ~ F にあてはまる適切なモノマーやポリマーを記せ. ポリマーの両末端は無視してよい.





問3. (1)~(5) に示す ^1H NMR スペクトルデータから、その化合物の構造式を書け。なお、s = 一重線、d = 二重線、t = 三重線、q = 四重線、m = 多重線とする。

(1) $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ δ 1.26 (s, 9H), 2.01 (s, 1H) ppm

(2) $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ δ 1.21 (t, 6H), 3.47 (q, 4H) ppm

(3) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ δ 1.20 (d, 6H), 2.58 (m, 1H), 11.88 (s, 1H) ppm

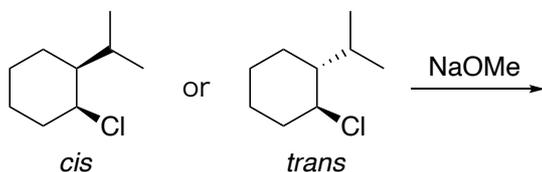
(4) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ δ 3.69 (s, 8H) ppm

(5) $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ δ 2.55 (s, 3H), 3.86 (s, 3H), 6.93 (d, 2H), 7.93 (d, 2H) ppm

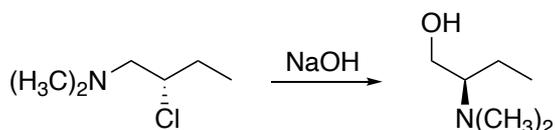
【VIII】 (物質創成系)

問 1. ハロゲン化アルキルの反応について、以下の問いに答えよ。

- (1) 以下の脱離反応は、シス体とトランス体で、反応速度と主生成物が異なる。どのように異なるかを理由と共に記せ。

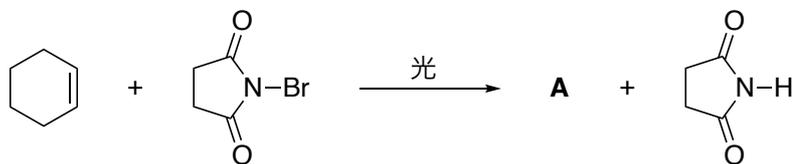


- (2) 以下の反応の機構を記せ。



問 2. 脂肪族および芳香族化合物のハロゲン化反応について、以下の問いに答えよ。

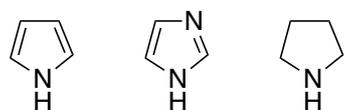
- (1) 以下の反応の生成物 A の構造式を記せ。また、この反応の機構を、連鎖成長段階をサイクル状で表す形で記せ。ただし、連鎖開始段階も書き込み、各段階の電子の動きも記すこと。



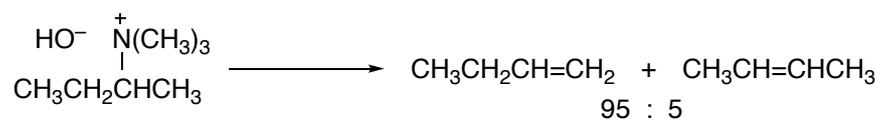
- (2) 1-methylcyclohexene を水中で Br_2 と反応させると、ブロモヒドリンが位置および立体選択的に得られる。生成物（光学異性体は考慮しなくてよい）と反応機構を記せ。
- (3) benzenediazonium tetrafluoroborate を HBr/CuBr と反応させて bromobenzene を得る反応の機構を記せ。

問 3. 含窒素化合物の物性や反応に関する以下の問いに答えよ。

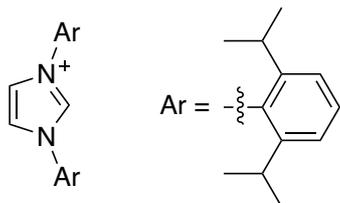
- (1) 以下の化合物を塩基性の強い順に並べ、その理由を述べよ。



- (2) 以下のアンモニウム塩の脱離反応における位置選択性について、その立体的要因をニューマン投影式を用いて説明せよ。



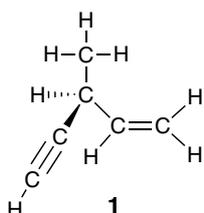
- (3) 以下のイミダゾリウム塩を脱プロトン化することで生じるカルベンが，methylene (:CH₂)よりも安定である理由を述べよ。



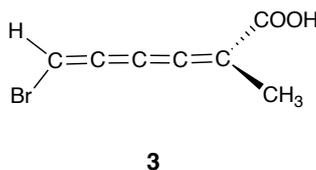
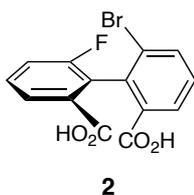
【IX】 (物質創成系)

問1. 有機分子の立体化学および酸性度に関する以下の問に答えよ.

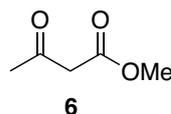
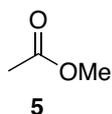
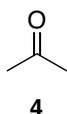
- (1) 次に示す化合物 **1** のキラル中心に*を示すとともに, その絶対立体化学を *R/S* 表示で示すこと. また, 化合物 **1** のすべての炭素-水素結合の中で最も短い結合を矢印で示せ. その理由も説明すること.



- (2) 次に示す二つの化合物 **2**, **3** の絶対立体配置を示せ. *R/S* 表示および *M/P* 表示で示すこと. また, 化合物 **3** については, 炭素の混成軌道を示すとともに, π 結合の軌道をすべて図示せよ.

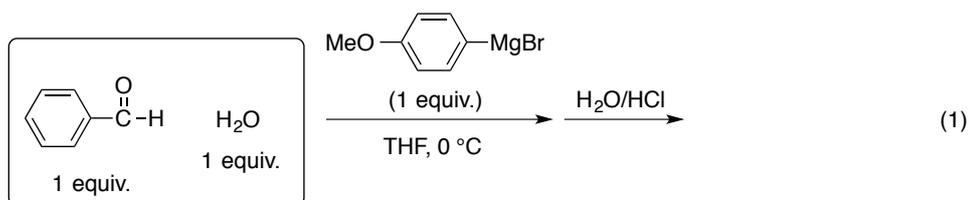


- (3) 次に示す三つの化合物 **4~6** を酸性度の大きい順に示せ. また, その理由も述べよ.

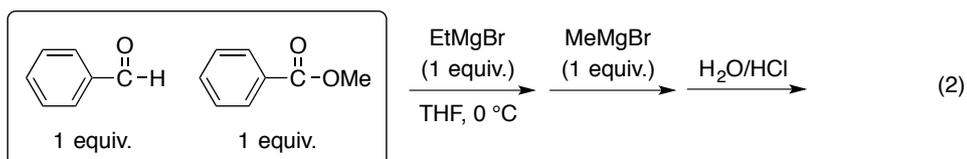


問2. 以下の二つの式で示される実験を行なった. これらの実験で得られる生成物をすべて書き, その生成物が得られる理由を説明せよ. なお, 各実験の操作は下記の通りである.

- (式1) ベンズアルデヒドの THF 溶液に 0°C でグリニャール反応剤を1当量加えた. この時, 実験器具の乾燥が不十分であったため, 反応容器に1当量の水が含まれていた. グリニャール反応剤を加えたあとで, しばらく攪拌し, 最後に酸を加えて反応を停止した.



(式 2) ベンズアルデヒド (1 当量) と安息香酸メチル (1 当量) の THF 混合溶液に 0 °C で EtMgBr を 1 当量加えた。しばらく攪拌した後で、今度は MeMgBr を 1 当量加えた。さらに、しばらく攪拌した後で、酸を加えて反応を停止した。

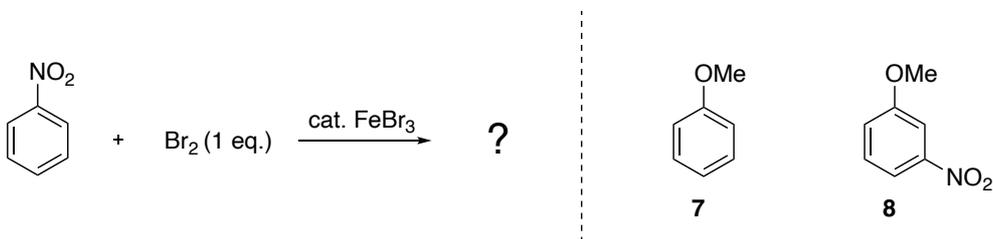


問 3. Diels–Alder 反応に関する以下の問に答えよ。

- (1) 2,5-ジメチルフランと無水マレイン酸との Diels–Alder 反応はエンド型で進行する。反応の遷移状態を示すとともに、生成物の立体化学を明らかにせよ。
- (2) 1,3-ブタジエンとエチレンとの Diels–Alder 反応は高温・高圧の過激な条件を必要とするのに対して、上記(1)の反応はジエチルエーテル中、室温で起こる。この反応性の違いを説明せよ。

問 4. 置換ベンゼンの合成に関する以下の問に答えよ。

- (1) 以下の反応で得られる生成物を示せ。この際、複数の化合物 (異性体) の生成が想定される場合には、すべての構造を示すと同時に、主生成物がどの構造であるかも明らかにすること。



- (2) 上記選択性が発現する理由を説明せよ。
- (3) 主生成物が得られる反応機構を電子の動きを示す矢印を用いて示せ。
- (4) 同様の臭素化反応を化合物 7 と化合物 8 に対して行った際、選択性はどのようになるか示せ。また、その理由を説明せよ。

【解答例】

【 I 】

問1

(1) $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^2(3d)^8$, $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^8$

(2) 八面体錯体で d 電子が 8 個であるから、低いエネルギー順位の d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} にそれぞれ 2 個ずつ、高いエネルギー順位 d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$ にそれぞれ 1 個ずつ電子が入る

(3) 錯体の磁氣的性質の違いから前者は四面体構造, 後者は平面四角形構造をとる. 中心金属と配位子のイオン半径の違いと分光化学系列での順番による

問2

(1) 主要溶存元素の pH 上昇に伴う水酸化物沈殿の形成を抑える

(2) ニッケルと EDTA との錯生成速度が遅いため

(3) $\text{HOAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OAc}^-$ の電離において H^+ を加えると平衡が左に傾きその増加を抑え, OH^- を加えると H^+ と反応して H_2O が生成するため, いずれの場合も pH が変化しにくい

(4) 酢酸の一部が電離している必要があるため, 概して pH が pKa から ± 2 の値まで緩衝能力

がある

(5) アルカリ性では沈殿する元素が多いため、また多くの元素が滴定を妨害するため

【II】

問

(1) $[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}]^3/[\text{Fe}(\text{OH})_3] = K_1$; Al も同様. $\log[\text{H}^+] + \log[\text{OH}^-] = -14$ の関係式を利用.

(2) $[\text{Fe}(\text{OH})_4^-]/\{[\text{Fe}(\text{OH})_3][\text{OH}^-]\} = K_{A1}$; Al も同様. $\log[\text{H}^+] + \log[\text{OH}^-] = -14$ の関係式を利用.

(3) 5.4, 5.6

(4) 2.1, 4.5

(5) pH を上昇させていくと Fe のほぼすべてが沈殿したのち Al が沈殿し始めることが計算からわかる. あとは純度を 99% もしくは 99.9% で設定すると両者が分離可能な pH が計算できる.

(6) 秤量形は Al_2O_3 であり, 重量は 18.9 mg. 電子天秤の最小目盛の不確かさを ± 0.005 mg の一様分布とすると標準不確かさは 0.00289 mg. るつば込みの総重量に対して相対標準不確かさを計算し 2 回秤量することを考慮する.

【Ⅲ】

問1 珪酸塩鉱物は、珪素と酸素が形成する SiO_4 四面体を基本とした構造を持つ。 SiO_4 四面体どうしの縮合の割合によって、頂点の酸素を共有せず縮合のない単独の SiO_4 四面体からなるネソ珪酸塩、 SiO_4 四面体2つにおいて、1つの酸素を共有して縮合するソロ珪酸塩、 SiO_4 四面体の3つ以上が酸素を共有して縮合しリング状の構造を持つサイクロ珪酸塩、 SiO_4 四面体が2つの酸素を共有して鎖状構造を形成するイノ珪酸塩（イノ珪酸塩には2本の鎖が並行になって酸素を共有し、二重鎖を作るものもある。）、 SiO_4 四面体が3つの酸素を共有して形成するフィロ珪酸塩、 SiO_4 四面体どうしがすべての酸素を共有して三次元構造を形成するテクト珪酸塩に分類される。

問2 固溶体とは独立した成分（端成分）を持つ2種類の物質が固体で均一に溶け合っているものである。鉱物の例として、斜長石は曹長石と灰長石の固溶体であり、かんらん石は苦土橄欖石と鉄橄欖石の固溶体である。

問3

ある熱力学的な系において、相の数 (P) と成分の数 (C) と自由度 (F) の間には $F = C - P + 2$ の関係が成り立つ。これが相律である。例えば成分の数が1で相の数が3の場合、 $F = 1 - 3 + 2 = 0$ で自由度 (F) は0となる。この相の数 (3) を保ったまま、温度や圧力を変化することはできない。成分の数が1で相の数が2の場合 $F = 1 - 2 + 2 = 1$ で自由度 (F) は1となり、温度を決めると圧力はひとつに決まる。また逆に圧力を決めると温度はひとつに決まる。成分の数が1で相の数が1の場合 $F = 1 - 1 + 2 = 2$ で自由度 (F) は2となり、温度と圧力を同時に変化することができる。

問4 (1) AED : 液相線 BEC : 固相線 E : 共融点

(2) Diopside: 1390 °C Anorthite: 1550°C

(3) Diopside : Anorthite = 40 : 60

(4) 1400 °C Anorthite

(5) 1280 °C付近で E の組成のメルトが生成する。その後、1280 °C付近で温度が一定の状態
で、Anorthite が無くなるまでメルトが形成される。Anorthiteが無くなるとともに温度
は上昇し、Diopside とメルトの状態になる。メルトの組成は 曲線A-E上を A へ向かっ
て移動する。1350 °C付近ですべてメルトとなり、その時のメルトの組成はDiopside :
Anorthite = 80 : 20 である。その後温度が 1600 °Cに達する。

【IV】

1) 平衡状態

$$2) \pi_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$$

$$3) \text{ i) } \pi_T = 0 \quad , \quad \text{ ii) } \pi_T = a \left(\frac{n^2}{V^2} \right)$$

4) 温度の定義は体積一定における内部エネルギーの変化量に対するエントロピーの変化量の比

$$5) \mu_T = -C_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

6) 等エンタルピー過程における圧力の減少（体積の増加）に伴う温度減少（冷却）効果

7) 自発的変化の基準

8) 等しい。S は状態関数で経路によらないため。

$$9) dq_{(\text{可逆})} \cong dq$$

理由：可逆過程で仕事は最大になるが、仕事は負の値であるため

$$dw_{(\text{可逆})} \leq dw \quad . \quad U \text{ は状態関数であるため } dU = dq + dw = dq_{(\text{可逆})} + dw_{(\text{可逆})}$$

$$\text{よって } dq_{(\text{可逆})} \cong dq$$

$$10) \text{ エントロピーの定義式 } TdS = dq_{(\text{可逆})} \text{ より } dS \cong dq/T$$

【V】

問 1. $\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1$ となるように A を定める. 定積分の公式を用いると,

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = A^2 \sqrt{\frac{\pi}{2a}} = 1$$

よって, $A = \left(\frac{2a}{\pi}\right)^{1/4}$ となり, 規格化された波動関数は $\psi(x) = \left(\frac{2a}{\pi}\right)^{1/4} \exp(-ax^2)$ となる.

問 2. (1)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E \psi(x)$$

(2) $-\hbar^2\alpha^2/2m = E$ となれば良いので, $\alpha^2 = -2mE/\hbar^2$ と取ればシュレーディンガー方程式は満たされる. しかし, $E < 0$ では, α が 0 以外の実数となるため, $\psi(x)$ が $x \rightarrow \pm\infty$ で発散するので不適. $E \geq 0$ ならば, α は 0 または純虚数 ($\alpha = \pm i\sqrt{2mE}/\hbar$) となり, 発散しないので有意な解となる.

問 3. (1) 境界条件は $\psi(0) = \psi(L) = 0$ である. $\psi(0) = 0$ より $B = 0$ を得る. さらに $\psi(L) = 0$ より

$$A \sin kL = 0$$

でなければならない。 $A = 0$ は無意味な結果を与えるから $\sin kL = 0$ である。したがって、

$$kL = n\pi \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

を得る。ただし $n = 0$ は $\psi(x)$ が恒等的に 0 になるので無意味。したがって波動関数は

$$\psi_n(x) = A \sin \frac{n\pi}{L} x \quad (0 \leq x \leq L), (n = 1, 2, 3, \dots)$$

となる。ここで、たとえば $n = -1$ と $n = 1$ は同等の波動関数を与えるので、 n が正整数の場合だけ考えれば十分である。また、 A は規格化条件

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi_n(x)|^2 dx = 1$$

が満たされるように、

$$|A|^2 \int_0^L \sin^2 \frac{n\pi}{L} x dx = |A|^2 \frac{L}{2} = 1$$

でなければならないことから、

$$A = \pm \sqrt{\frac{2}{L}}$$

である。符号は + でも - でも物理的には同じ内容の波動関数である。したがって、

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi}{L} x \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

(2) $0 < x < L$ の区間では $V(x) = 0$ であり、ハミルトニアンは

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

である。

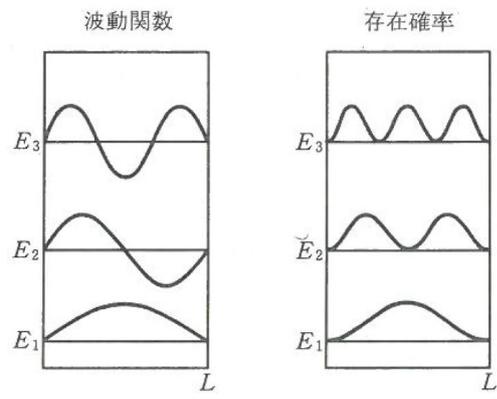
$$\hat{H}\psi_n(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi}{L} x = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \psi_n(x)$$

であるから、エネルギー固有値は

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

である。

(3)



(4)

$$E_1 = \frac{(h/2\pi)^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 = \frac{h^2}{8mL^2}$$

$$E_1 = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})^2}{8 \times (9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}) \times (1.0 \times 10^{-9} \text{ m})^2} = 6.025 \times 10^{-20} \text{ J}$$

$$\ast 1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot \text{m} = 1 \text{ W} \cdot \text{s} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$$

【VI】

問 1. 反応速度は、遷移状態の濃度 $[T]$ と速度定数 k^\ddagger の積に等しい。よって、

$$\frac{d[P]}{dt} = k^\ddagger [T]$$

$K^\ddagger = [T]/[S]$ より

$$\frac{d[P]}{dt} = k^\ddagger K^\ddagger [S]$$

また、この反応は 1 次反応とみなせることから、

$$\frac{d[P]}{dt} = k[S]$$

したがって、 $k = k^\ddagger K^\ddagger$.

問 2. $k^\ddagger = \chi k_B T/h$, $k = k^\ddagger K^\ddagger$ より

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} K^\ddagger$$

$$K^\ddagger = \exp(-\Delta G^\ddagger/RT)$$

より

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} K^\ddagger = \chi \frac{k_B T}{h} \exp(-\Delta G^\ddagger/RT)$$

問3. $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$ より

$$\begin{aligned} k &= \chi \frac{k_B T}{h} \exp(-\Delta G^\ddagger/RT) = \chi \frac{k_B T}{h} \exp(-(\Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger)/RT) \\ &= \chi \frac{k_B T}{h} \exp(-\Delta H^\ddagger/RT) \exp(\Delta S^\ddagger/R) \end{aligned}$$

問4.

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} \exp(-\Delta H^\ddagger/RT) \exp(\Delta S^\ddagger/R)$$

の両辺の対数を取ると,

$$\ln k = \ln(\chi k_B/h) + \ln T + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT}$$

一方, アレニウスの式の両辺の対数を取ると,

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

よって,

$$\ln A - \frac{E_a}{RT} = \ln(\chi k_B/h) + \ln T + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT}$$

T で微分すると,

$$\frac{E_a}{RT^2} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H^\ddagger}{RT^2} = \frac{RT + \Delta H^\ddagger}{RT^2}$$

よって, $\Delta H^\ddagger = E_a - RT$

問 5.

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} \exp(-\Delta G^\ddagger / RT)$$

の両辺の対数を取ると,

$$\begin{aligned} \ln k &= \ln\left(\chi \frac{k_B T}{h}\right) - \frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \\ \frac{\Delta G^\ddagger}{RT} &= \ln\left(\chi \frac{k_B T}{h}\right) - \ln k = \ln\left(\chi \frac{k_B T}{kh}\right) \\ \therefore \Delta G^\ddagger &= RT \ln\left(\chi \frac{k_B T}{kh}\right) \end{aligned}$$

$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$ より,

$$\Delta S^\ddagger = \frac{\Delta H^\ddagger - \Delta G^\ddagger}{T}$$

【VII】

問 1.

(1) ア ラジカル重合

イ 配位重合

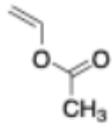
ウ 配位アニオン開環重合

(2) A~C とポリマー 1~4 の構造式を示せ。ポリマーの両末端は無視してよい。

A

B

C

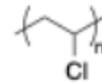
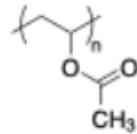
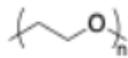


ポリマー 1

ポリマー 2

ポリマー 3

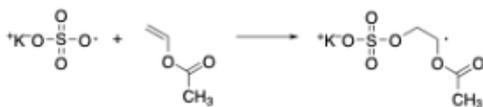
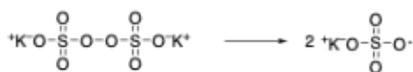
ポリマー 4



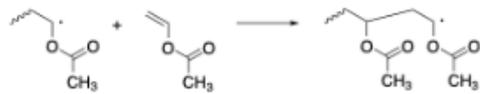
- (3) 低密度ポリエチレンは分岐数が多く、高密度ポリエチレンは分岐数が少ない。

低密度ポリエチレンはラジカル重合にて合成されるため、ラジカル成長末端からポリマー主鎖骨格への連鎖移動反応が起こり分岐数が多くなる。高密度ポリエチレンは配位重合によって合成されるため分岐数は少なくなる。

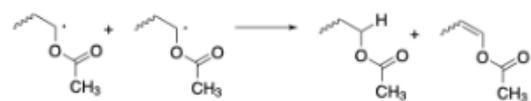
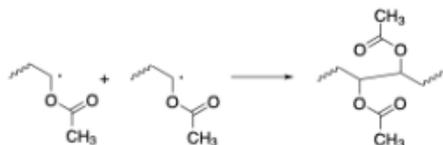
- (4) 開始反応



成長反応



停止反応（二種類）



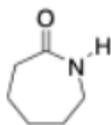
(5) ミセルを形成させるため。

問2.

A



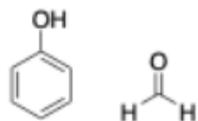
B



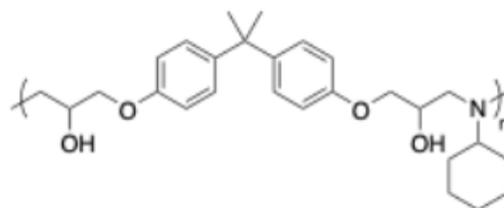
C



D, E

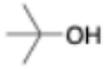


F

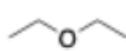


問3.

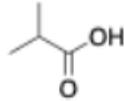
(1)



(2)



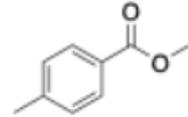
(3)



(4)



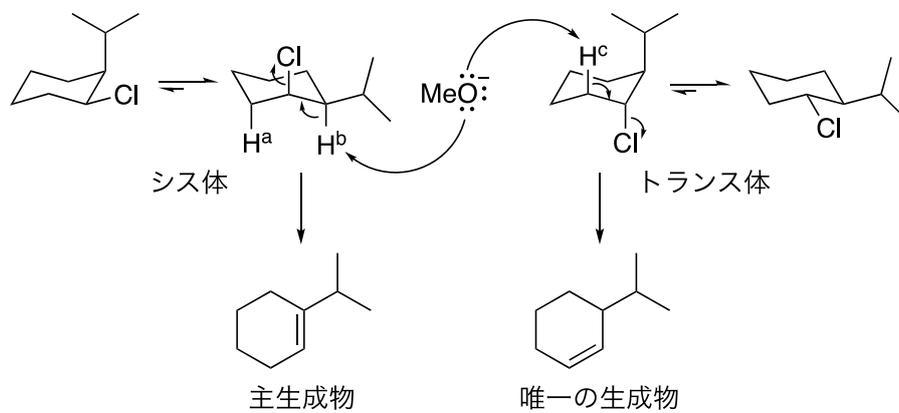
(5)



【VIII】

問 1.

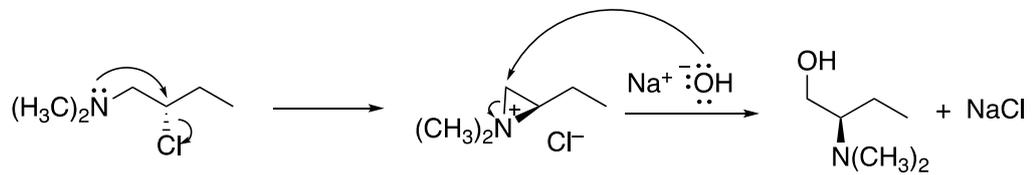
(1)



塩化アルキルの E2 反応においては、反応に関わる C-H 結合と C-Cl 結合がアンチペリプラナーな位置関係になる必要がある。すなわち、塩化シクロヘキシルの反応では、塩素がアキシアル位に位置する必要がある。シス体ではより安定で存在比の高い右側の配座異性体、トランス体ではより不安定で存在比の低い左側の配座異性体でのみ E2 反応が起こる。したがって、反応を起こせる配座異性体の存在比が高いシス

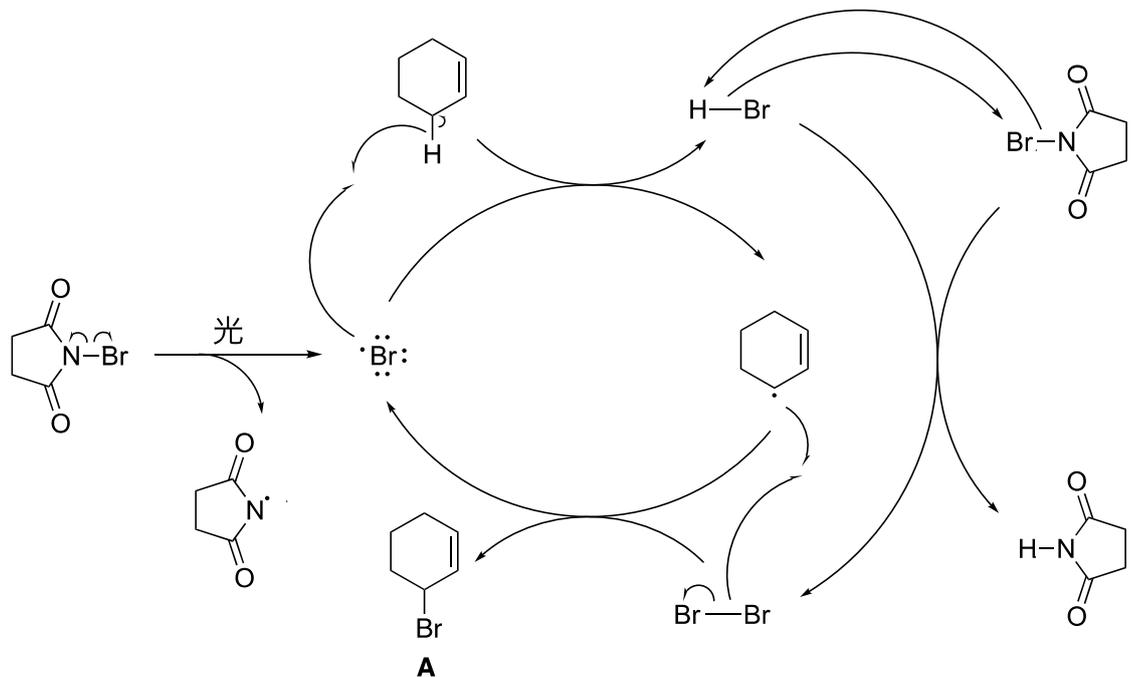
体の方が反応が速い。また、シス体では、H^b からのプロトン引き抜きを経る、より安定な三置換アルケン（1-isopropylcyclohexene）が主生成物になるのに対して、トランス体では、H^c のみがアンチペリプラナーな位置を取り、このプロトンが引き抜かれて生じる二置換アルケン（3-methylcyclohexene）が唯一の生成物となる。

(2)

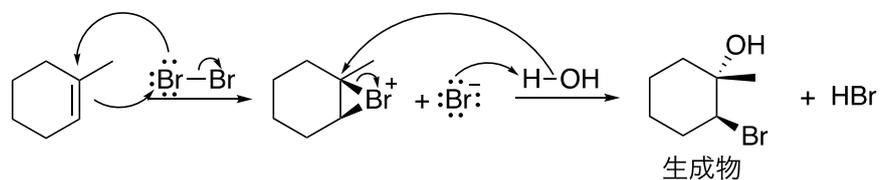


問2.

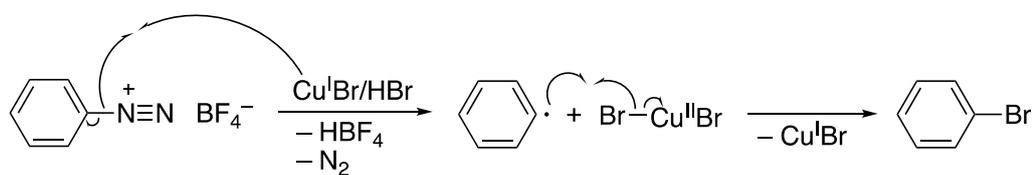
(1)



(2)

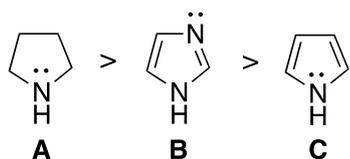


(3)



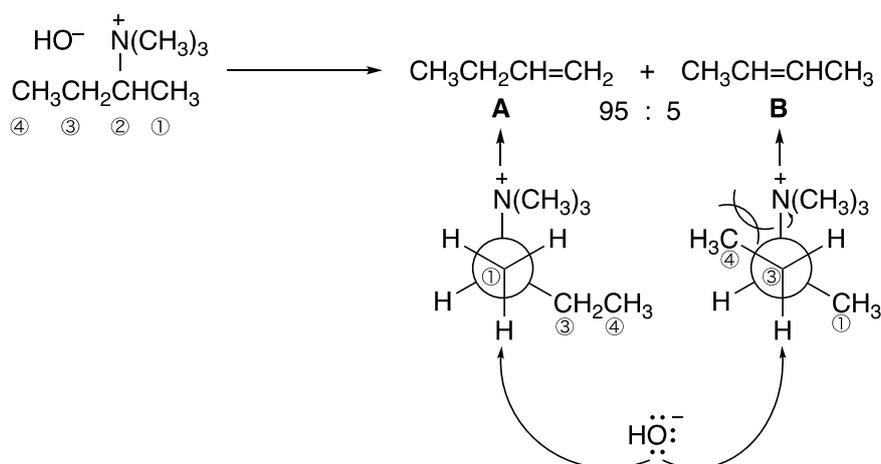
問3.

(1)



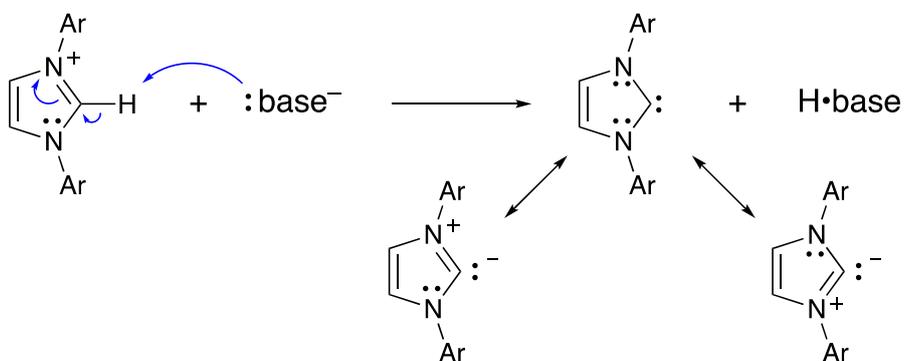
塩基性を示す窒素上の非共有電子対が局在化しているほど塩基性が高くなる。A と B では、非共有電子対が局在化しており塩基性が高いが、窒素原子が電気陰性度の低い sp^3 混成軌道を持つ A の塩基性がより高い。C の非共有電子対は芳香族性を示す π 電子となっていて非局在化しているので、塩基性が極めて低い。

(2)



この脱離反応は、基本的には E2 機構で進行するため、脱離に関わる C-H 結合と C-N結合がアンチペリプラナーな位置関係にある必要がある。主生成物である **A** は、炭素①上のプロトンが引き抜かれて生じるが、その際のニューマン投影図を見ると嵩高いトリメチルアミノ基との大きな立体反発はない。一方、炭素③上のプロトン引き抜きで生じる **B** に至る配座においては、ニューマン投影図に示すようにトリメチルアミノ基とメチル基の間に立体障害が生じるため、この経路を取りにくくなり生成比が低くなる。

(3)

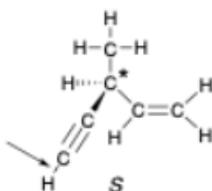


methylene においてはカルベン炭素上の空の軌道に電子を満たす共鳴構造が存在せず不安定なのに対して、カルベン炭素の隣に二つの窒素原子を持つカルベンでは、それら窒素原子上の非共有電子対が空の軌道に流れ込む、オクテット則を満たした寄与の大きい二つの共鳴構造を持つため安定である。

【IX】

問 1.

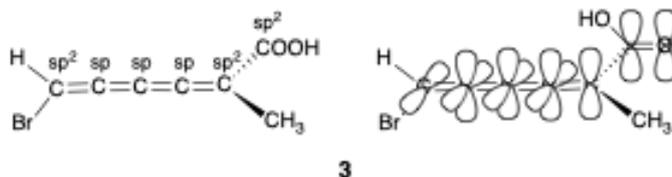
(1)



理由：s 性の最も高い、電子求引性の大きな sp 混成軌道の炭素との間で炭素-水素結合を形成しているため。

(2)

2: P, S 3: P, S



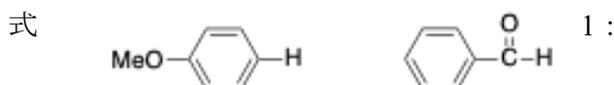
(3)

酸性度の大きい順： $6 > 4 > 5$

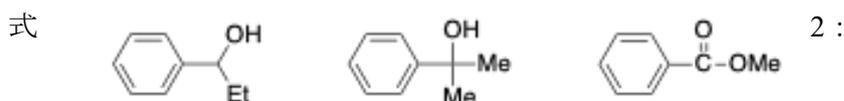
理由： β -ケトエステル **6** から生じる共役塩基アニオンは二つのカルボニル基を電子受容基とす

る複数の共鳴構造式を書くことができるため、ケトン **4** より生じる負電荷よりも非局在化され、安定である。一方、エステル **5** ではメトキシ基の酸素の非共有電子対からの電子供与によって、カルボニル基の電子受容性が相対的に低下するため、共役塩基アニオンの安定性は低下する。

問2.



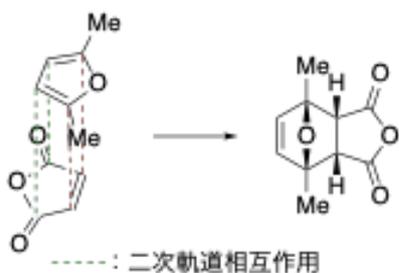
理由：強塩基性を示すグリニャール反応剤は水と反応してアニソールとなる。そのため、ベンズアルデヒドは未反応のまま残る。



理由：エステルよりもアルデヒドの方が反応性が高いため、最初に加えた EtMgBr はベンズアルデヒドと選択的に反応し、付加体を与える。この段階で EtMgBr およびベンズアルデヒドは完全に消費される。次に、反応容器に MeMgBr を加えるとエステルへの付加反応が起こる。この際、付加中間体からメトキシドイオンの脱離によって生じるケトンはエステルよりも反応性が高いため、ケトンと MeMgBr との反応が優先して起こり、酸性での加水分解によって対応する第三級アルコールを与える。また、未反応のエステルが 0.5 当量分残る。

問3.

(1)



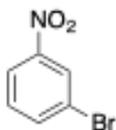
(2)

1,3-ブタジエンでは *s-cis* 配座よりも *s-trans* 配座が優先し ($s\text{-trans} : s\text{-cis} = 100 : 1$)，反応に関与する *s-cis* 配座の割合は少ない。これに対してジメチルフランは酸素架橋による *s-cis* 配座となって

いる。加えて、酸素による電子供与効果によってHOMOのエネルギー準位が高くなるため、反応性は上昇する。

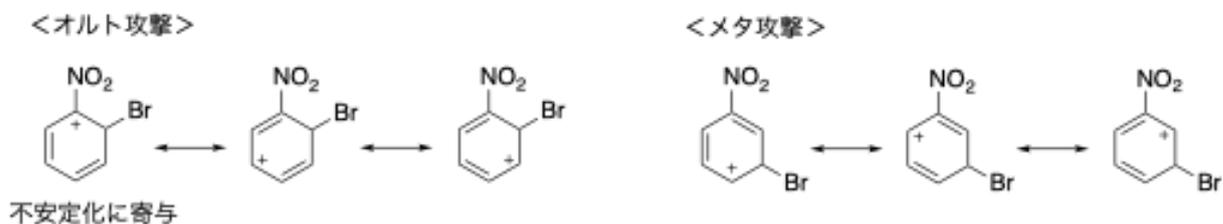
問 4.

(1)

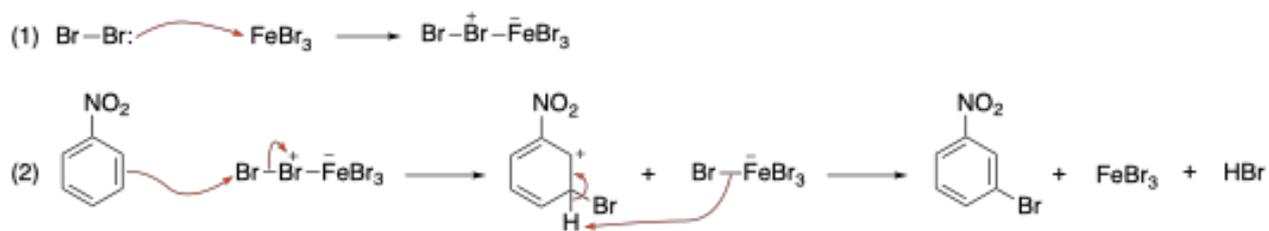


(2)

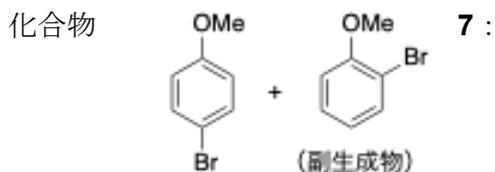
反応の中間体として生じるカチオン中間体の安定性を比較すると、オルト付加体およびパラ付加体では高い電子求引性置換基であるニトロ基の付け根の炭素に正電化が生じる共鳴構造が存在するため、不安定となる。一方、メタ位に臭素原子が導入されたカチオン中間体では不安定化に寄与する共鳴構造はない。



(3)

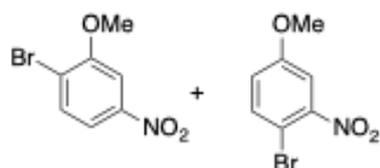


(4)



理由：メトキシ基の電子供与効果によってオルト位及びパラ位に臭素原子が導入された際にカチオン中間体は安定化されるが、メトキシ基による立体障害のため、パラ位に優先的に臭素原子が導入される。

化合物8：



理由：メトキシ基のオルト位及びパラ位への臭素原子の導入が電子的に安定であるが、ニトロ基による立体障害のため、両置換基の間に挟まれた位置への臭素原子の導入は阻害される。

【出題の意図】

【 I 】

無機化学分野について、10族元素であるニッケルを題材として扱い、幅広くその知識を問う。

【 II 】

分析化学ならびに地球化学分野について、岩石の湿式化学分析を題材として、化学平衡を中心にその専門的知識を問う。

【 III 】

地球化学分野に関する知識について、鉱物の基本的な知識を問うとともに、相平衡図を題材として、鉱物や岩石の形成環境を推定するために必要な熱力学的知識を問う。

【 IV 】

熱力学の重要な諸量の定義や基本的な公式について理解できているかを問う。

【 V 】

量子力学の基礎的な概念や計算力を問う構成になっており、受験者が以下の点についてどの程度の理解と応用力を持っているかを評価することを目的としている。

1. 基本的な波動関数の取り扱い（問1）

- ・規格化の計算を通じて、確率解釈を正しく理解しているかを確認する。
- ・ガウス積分の計算に慣れているかをチェックする。

2. シュレーディンガー方程式の導出と解の考察（問2）

- ・シュレーディンガー方程式を物理的に正しく導出できるかを確認する。
- ・その解として指数関数型の波動関数がどのような条件で成り立つかを、エネルギー状態の分類（束縛状態・非束縛状態）を通して理解しているかを問う。

3. 井戸型ポテンシャルにおける量子化とエネルギー準位（問3）

- ・井戸型ポテンシャルの定常状態における波動関数の解析を行い、波動関数の境界条件を適用する能力を確認する。
- ・量子数に基づくエネルギー固有値の導出ができるかを評価する。
- ・波動関数と確率分布の概念を視覚的に理解できているかを図示の問題を通じて確認する。
- ・実際の物理定数を用いたエネルギーの数値計算ができるかをチェックする。

【VI】

この問題は、遷移状態理論の基本的な数学的導出を通じて、受験者が化学反応速度論および熱力学に関する理解をどの程度深めているかを評価することを目的としている。特に、以下の点を確認するために構成されている。

1. 遷移状態理論の定式化の理解

- ・反応が遷移状態を経由して進行することを数式で表現し、それが反応速度式とどのように結びつくかを理解しているかを評価する。
- ・平衡定数と遷移状態から生成物への変化の速度定数を適切に扱えるかを問う。

2. 熱力学パラメータ（活性化自由エネルギー，エンタルピー，エントロピー）と反応速度の関係

- ・活性化自由エネルギー (ΔG^\ddagger)，活性化エンタルピー (ΔH^\ddagger)，活性化エントロピー (ΔS^\ddagger) の物理的意味を理解し、それらがどのように速度式に現れるかを計算できるかを確認する。
- ・熱力学の基本公式を速度論と組み合わせて正しく使えるかを問う。

3. 遷移状態理論とアレニウスの式の対応関係の理解

・アレニウス式と遷移状態理論の速度定数の式の間係を導くことで、活性化エネルギーと熱力学パラメータの間係を説明できるかを確認する。

・活性化エンタルピーと活性化エネルギーの間係を正しく導けるかを問う。

4. 遷移状態理論の数学的操作能力の評価

・速度定数の導出において、指数関数や対数関数を適切に操作できるかを確認する。

・物理定数を用いた数式の整理ができるかを問う。

【VII】

問1. 単純な構造であるアセチレンを出発原料とし、各種有機合成反応と高分子合成反応の基礎を問う。

(1) モノマーとポリマーとの組み合わせから、その重合法を問う。

(2) モノマーとポリマーの構造を問う。

(3) 重合法の違いによって得られるポリマーの構造が異なることを説明できるかを問う。

(4) ラジカル重合の素反応を問う。

(5) 乳化重合の鍵を問う。

問2. (1)~(5)全てにおいて、重合反応のモノマーとポリマーを問う。

問3. (1)~(5)全てにおいて、与えられたスペクトルデータから構造を問う。

【VIII】

問1. ハロゲン化アルキルに関わる置換反応や脱離反応の機構，特にその立体化学に関する理解度を問う。

問2. ハロゲン原子を炭素上に導入する，ラジカル種やカチオン種を経る反応に関する理解度を問う。

問3. 含窒素化合物の物性や反応に関して，特に窒素上の非共有電子対の役割の理解度を問う。

【IX】

問1.
有機分子の立体化学・構造・酸性度に関する理解力を問う。

問2.
グリニャール反応剤とカルボニル化合物との反応に関する理解力を問う。

問3.

Diels–Alder反応の反応性と立体選択性に関する理解力を問う。

問 4.

芳香族求電子置換反応の反応に関して、その反応性・配向性・反応機構に関する理解力を問う。