

京都大学大学院工学研究科

先端化学専攻群 修士課程

(物質エネルギー化学専攻、分子工学専攻、合成・生物化学専攻)

平成28年度入学資格試験問題

第1日 (平成27年8月24日)

基礎科目

《600点》

注意 : 問題は問題 I ~ VI 全部で6題あり、すべて必須問題です。
この問題冊子の本文は19ページあります。解答は解答冊子の指定された箇所に記入しなさい。

(試験時間 13:00 ~ 16:00)

【下書き用紙】

問題 I (100点)

以下の文章を読んで、各問いに答えよ。

ある熱力学系を表す場合において、その系がどのように作られたかには無関係で、系の現状のみを表す物理量を 関数と言う。逆に、その系の作り方に関係する物理量を 関数と言う。温度 T 、体積 V 、圧力 P によって、一意的に決めることができる内部エネルギー U は系の現状にのみ依存し、以前の経緯には依存しないので、 関数である。熱力学第一法則により、内部エネルギーの変化 ΔU は、系に流入する熱 q と系になされた力学的な仕事 w の合計に相当するので、

$$\Delta U = q + w \quad (1)$$

と表される。ある熱力学系が変化した場合、内部エネルギーは 関数であるので、 ΔU は途中の過程には依存しない。すなわち、内部エネルギーの全微分 dU は 微分である。温度 T 、体積 V を独立変数として、 dU を表すと、

$$dU = \text{} dT + \text{} dV \quad (2)$$

となる。また、 は定積熱容量 C_V と等しく、

$$C_V = \text{} \quad (3)$$

と表すことができる。熱力学系の体積が一定である過程においては、内部エネルギーの変化 ΔU は系に流入する熱 q と等しい。

一方で、 は内部圧 π_T と呼ばれている。式(2)に定積熱容量 C_V と内部圧 π_T を代入し、内部エネルギー U が一定の場合に、これを体積 V で微分すると、

$$\pi_T = \text{} \quad (4)$$

となる。内部圧 π_T はある熱力学系が分子から構成されている場合は、分子と分子の相互作用である に由来する。

問1 文章中の から に当てはまる最も適切な数式あるいは語句を答えよ。

(次頁へ続く)

問2 物理量は 関数と 関数に分類する以外に示強変数と示量変数に分類することもできる。次の (a) から (f) のそれぞれについて, (あ) 示強変数, (い) 示量変数, から選んで (あ) または (い) の記号で答えよ。

- (a) 温度 T
- (b) 体積 V
- (c) 圧力 P
- (d) 内部エネルギー U
- (e) 定積熱容量 C_V
- (f) 内部圧 π_T

問3 $\pi_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P$ であることを示せ。

問4 次のそれぞれの状態方程式で表すことができる 1 モルの気体について内部圧 π_T を求めよ。但し, R は気体定数, $a \sim d$ は十分に小さい正の定数である。

- (1) $PV = RT$
- (2) $\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$
- (3) $\left(P + \frac{c}{TV^2} \right) (V - d) = RT$

問題 II (100点)

一般の伝搬する波の方程式をもとにして、de Broglie の関係から1次元自由粒子の Schrödinger 方程式を導出する過程を示した以下の文章を読んで、各問いに答えよ。

区間 $[0, L]$ における1次元の定在波 $U(x, t)$ を考える。このとき、

$$U(x, t) = T(t)\phi(x) \quad (1)$$

のように波の時間 t と位置 x の関数 $T(t)$ と $\phi(x)$ に分離することができる。
一般的な波動方程式は、波の位相速度 v を用いて、

$$\left(\frac{1}{v^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) U(x, t) = 0 \quad (2)$$

と書けるので、定在波の場合、これに(1)を代入し、左辺は時間 t 、右辺は位置 x だけの関数となるようにまとめると、

$$\boxed{\text{A}} T(t) = \boxed{\text{B}} \phi(x) \quad (3)$$

のように表せる。

時間 t と位置 x はそれぞれ独立変数であるので、両辺は定数 $-\omega^2/v^2$ と等しいとすると(ω は角振動数)、 $T(t)$ に関する2階微分方程式は、

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} T(t) = -\omega^2 T(t) \quad (4)$$

となり、同様に $\phi(x)$ に関する2階微分方程式は、

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \phi(x) = \boxed{\text{C}} \quad (5)$$

のように与えられる。

(次頁へ続く)

さて、 $x = 0$ において $\phi(x) = 0$ となるとすると、(5) の一般解として正弦項のみで表現できる。このとき、 $\phi(x)$ は ω と v を用い、振幅を A として、

$$\phi(x) = \boxed{\text{D}} \quad (6)$$

のように表せる。一般に波の波長 λ は、振動数 ν 、位相速度 v を用いて、

$$\lambda = \frac{\boxed{\text{E}}}{\boxed{\text{F}}} \quad (7)$$

と書けるので、 λ 、 ω および v の間には次のような関係を見出すことができる。

$$\lambda = 2\pi \frac{\boxed{\text{G}}}{\boxed{\text{H}}} \quad (8)$$

(6) に (7) を代入すれば、波長 λ を用いた波の見慣れた表式として、

$$\phi(x) = \boxed{\text{I}} \quad (9)$$

を得ることができる。

さて、位置 x に関する 2 階微分方程式 (5) は、同様に波長 λ を用いて、

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \phi(x) = \boxed{\text{J}} \phi(x) \quad (10)$$

と書くことができる。1924 年に de Broglie は、質量 m の粒子が運動量 p で運動している場合、その粒子の運動はプランク定数 h を用いて、以下の関係にある波長 λ に相当する波（物質波）とみなせることを示した。

$$\lambda = \boxed{\text{K}} \quad (11)$$

この関係 (11) を (10) の微分方程式に代入してみよう。両辺を $2m$ で除し、 $\hbar = h/2\pi$ を用いると、

(次頁へ続く)

$$\boxed{L} \quad \phi(x) = \frac{p^2}{2m} \phi(x) \quad (12)$$

右辺の係数は、古典的に見れば粒子の運動エネルギーである。これを自由粒子の全エネルギー E と見なせば、

$$\boxed{L} \quad \phi(x) = E\phi(x) \quad (13)$$

が導かれる。つまり、古典的な波動方程式に de Broglie の関係を代入して整理するだけで、1次元自由粒子の Schrödinger 方程式が得られるのである。

問1 文中の \boxed{A} ~ \boxed{L} にあてはまる数式を答えよ。

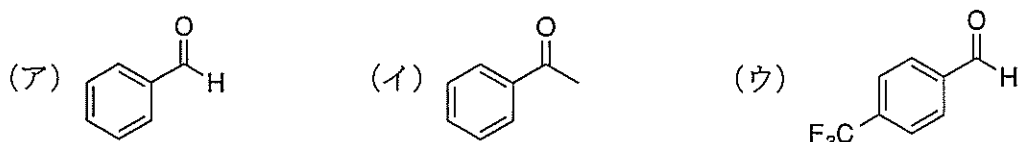
問2 1次元の区間 $[0, L]$ で自由粒子として運動し、区間外では無限に高い井戸型ポテンシャルが存在している場合を考える。 $x=0$ および $x=L$ において $\phi(x) = 0$ となる時、式(13)の解 $\phi(x)$ ならびに E を求めよ。なお、規格化は行わなくてよい。

問題 III (100点)

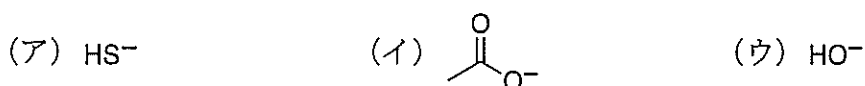
問1 以下の問いに答えよ。ただし、解答は下の例にならい (ア), (イ), (ウ) の順を、不等号を用いて記せ。

解答例： (ア) > (イ) > (ウ)

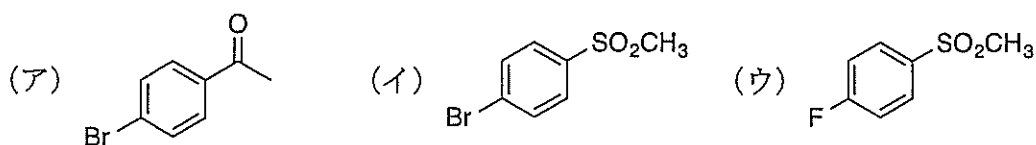
(1) CH_3MgI の求核付加反応が進行しやすいものから順に並べよ。



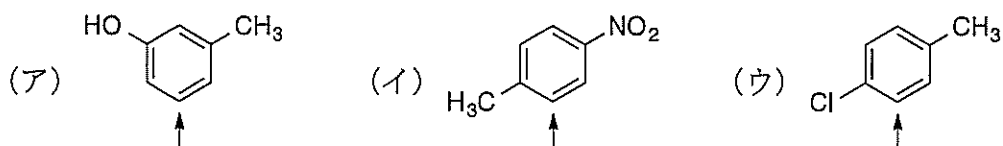
(2) $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応において求核性が高いものから順に並べよ。



(3) 芳香族求核置換反応を受けやすいものから順に並べよ。

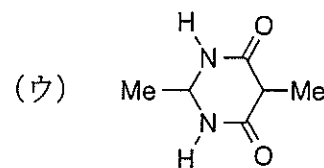
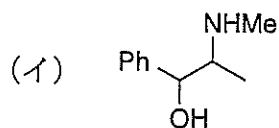
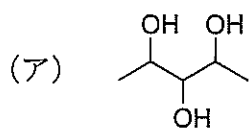


(4) Cl_2 と触媒量の FeCl_3 を用いる塩素化反応において、矢印で示した炭素での結合形成の選択性が高いものから順に並べよ。

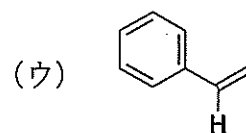
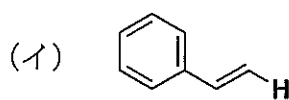
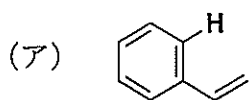


(次頁へ続く)

(5) 光学活性な異性体の数が多い順に並べよ。

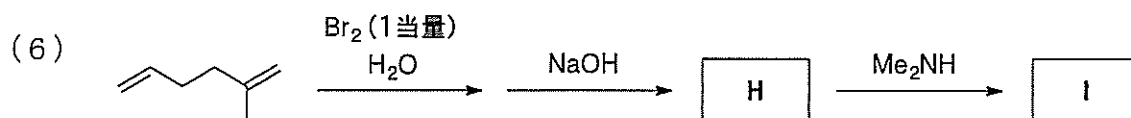
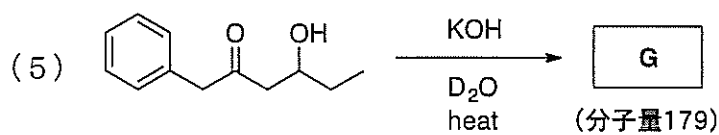
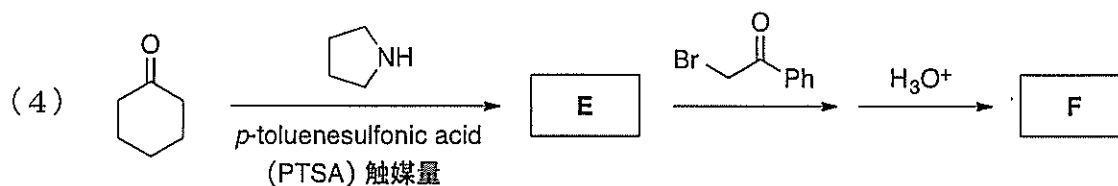
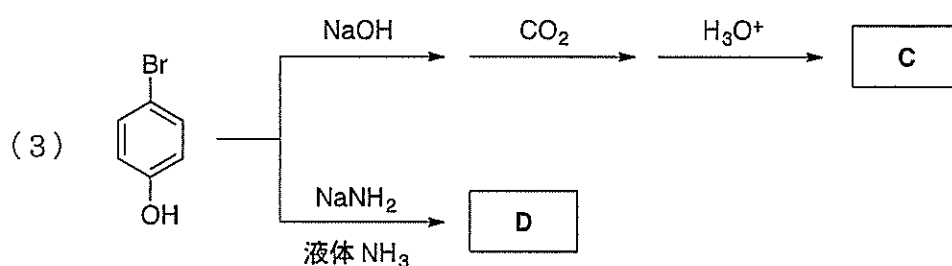
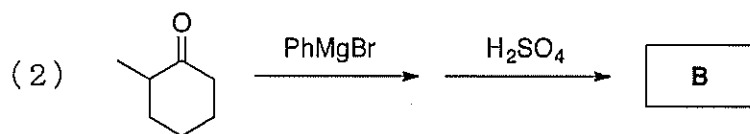
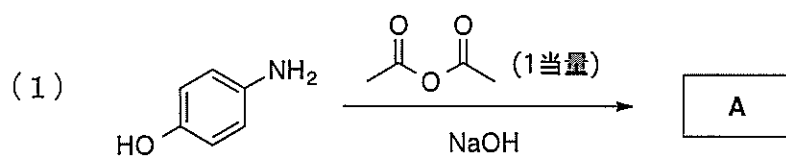


(6) スチレンの ^1H NMR スペクトル (CDCl_3 , 300 MHz) を測定した場合, (ア) ~ (ウ) に太字で示した水素の化学シフト値 (ppm) が, 大きいものから順に並べよ。



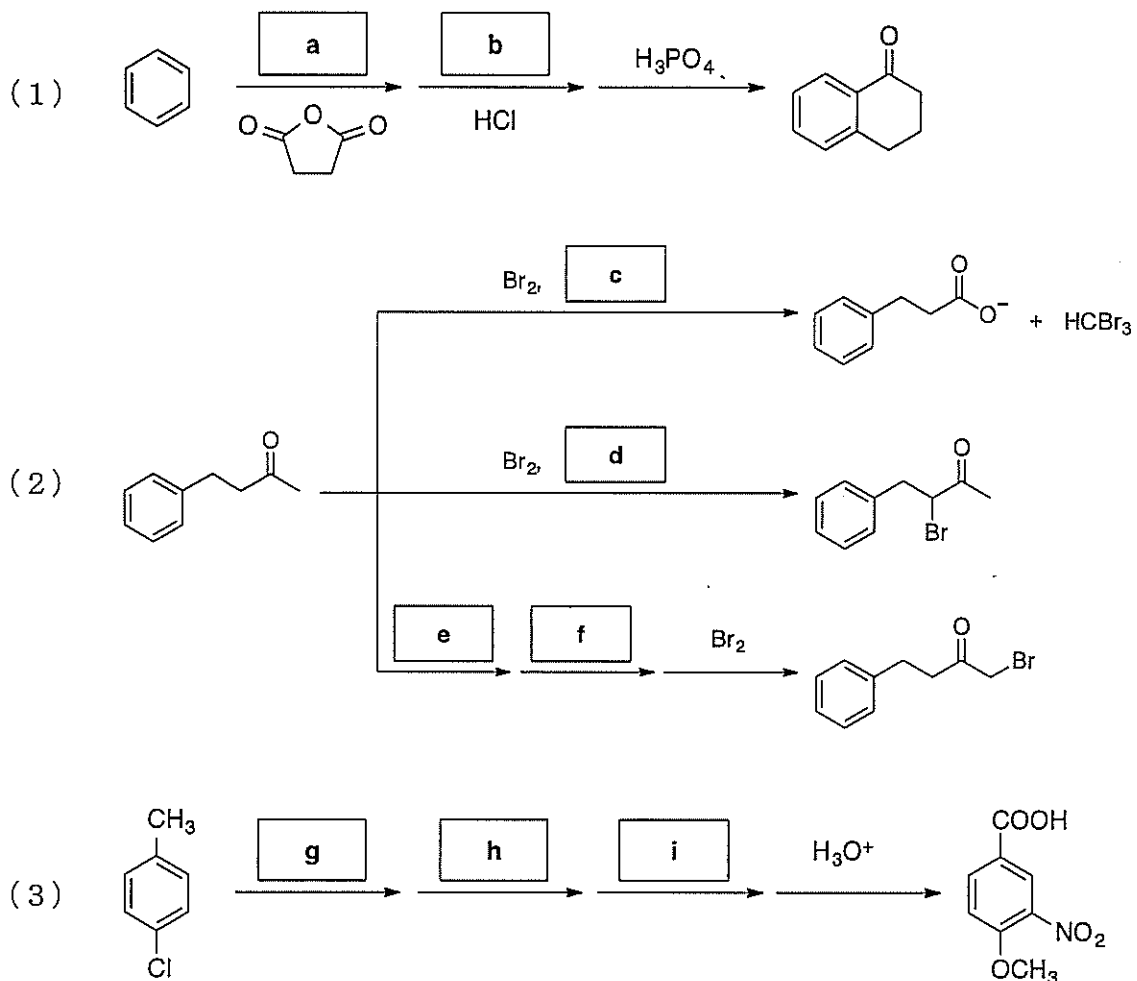
(次頁へ続く)

問2 以下の空欄 A ~ I に当てはまる最も適切な化合物の構造式を記せ。



(次頁へ続く)

問3 以下の反応式(1)～(3)について、最も適切な反応剤 a～i を【解答群】から選び、記号で答えよ。ただし、全て異なる反応剤を選ぶこと。



【解答群】

(ア) $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{HNO}_3$ (イ) CrO_3 (ウ) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$

(エ) AlCl_3 (オ) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (カ) $(i\text{-Pr})_2\text{NLi}$ (キ) NaOH

(ク) $\text{CH}_3\text{OH} / \text{K}_2\text{CO}_3$ (ケ) $\text{H}_2, \text{Pd} / \text{C}$ (コ) Zn / Hg

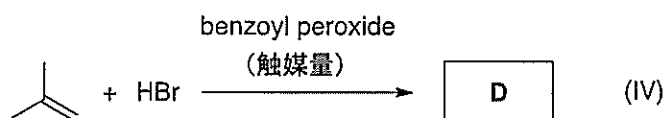
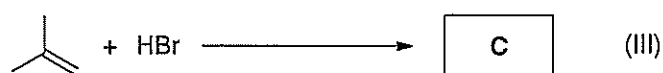
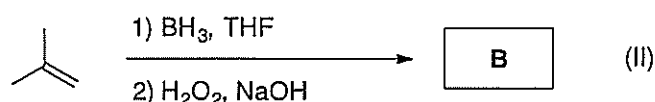
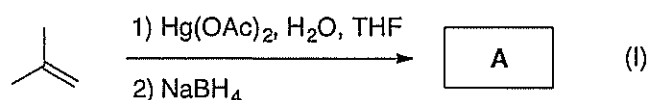
(サ) BH_3 (シ) KMnO_4 (ス) Mg (セ) PPh_3 (ソ) CO_2

問題 IV (100点)

問1 2-methylpropene の変換反応に関する以下の問いに答えよ。

2-methylpropene と $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ との反応を、含水テトラヒドロフラン (THF) 中で行った後、水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) で処理すると、化合物 **A** が生成した (式 I)。この段階的な変換は、結果としてアルケンへの水の **a** 型付加反応を実現している。これに対し、2-methylpropene と BH_3 との反応を、THF 中で行った後、塩基性条件下、過酸化水素水 (H_2O_2 aq.) で処理すると、化合物 **B** が得られた (式 II)。

2-methylpropene への HBr の単純な付加反応では、**b** 中間体を経由して化合物 **C** が生成する (式 III)。一方、2-methylpropene と HBr との反応を、触媒量の過酸化ベンゾイル (benzoyl peroxide) を用いて行った場合には、**c** 反応により化合物 **D** が生成した (式 IV)。この反応は、以下の二つの過程により進行している。まず、benzoyl peroxide の熱分解が起こり、これにより生じた化学種と HBr が反応し、**d** が生成する。この過程を **e** 段階と呼ぶ。次に、**d** は 2-methylpropene に付加し、**f** 中間体を形成する。この中間体と HBr との反応により、化合物 **D** が生成するとともに **d** を再生する。このように **d** の付加と再生の繰り返しにより、化合物 **D** の生成量が増加する過程を **g** 段階と呼ぶ。



(次頁へ続く)

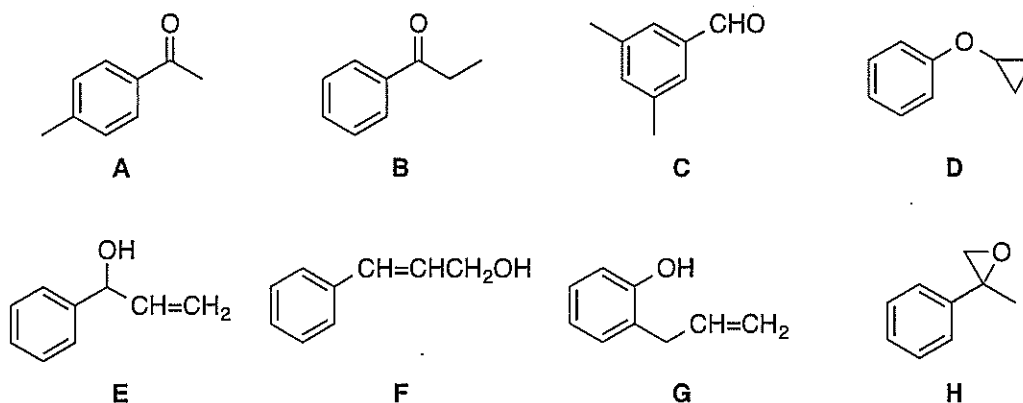
- (1) 化合物 A, B, C, D の構造式を記せ。
- (2) 下線部の化学種の構造式を記せ。
- (3) 文章中の空欄 a ~ g について最も適切な語句を以下の【解答群】から選び、記号で答えよ。ただし、全て異なる記号を選ぶこと。

【解答群】

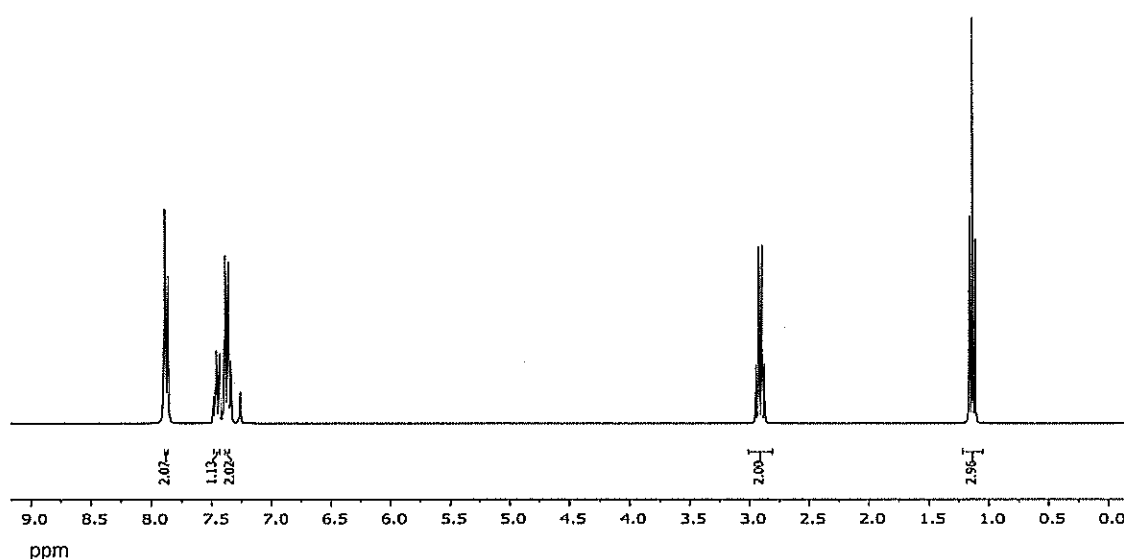
- | | | | |
|----------------------------|-----------------------------|-----------------|------------------------------|
| (ア) 第一級カルボカチオン | (イ) 第一級カルボアニオン | (ウ) 第一級ラジカル | |
| (エ) 第二級カルボカチオン | (オ) 第二級カルボアニオン | (カ) 第二級ラジカル | |
| (キ) 第三級カルボカチオン | (ク) 第三級カルボアニオン | (ケ) 第三級ラジカル | |
| (コ) <i>syn</i> -periplanar | (サ) <i>anti</i> -periplanar | (シ) Markovnikov | (ス) <i>anti</i> -Markovnikov |
| (セ) 水素ラジカル | (ソ) 臭素ラジカル | (タ) 酸素ラジカル | |
| (チ) ラジカル開始 | (ツ) ラジカル成長 | (テ) ラジカル停止 | |
| (ト) ラジカル連鎖 | (ナ) ラジカル重合 | (ニ) ラジカル置換 | |

(次頁へ続く)

問2 C₉H₁₀O の分子式で表される芳香族化合物 A ~ H のうち、以下の(1)~(6)の記述に当てはまる最も適切な化合物を一つ選び、記号で答えよ。



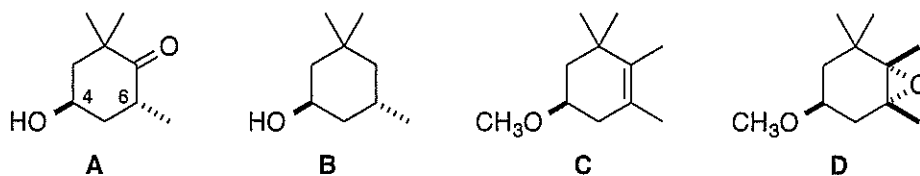
- (1) シストランス異性体が存在する。
- (2) 最も酸性度が高い。
- (3) ヨウ化水素酸との反応により、フェノール (C₆H₅OH) が生成した。
- (4) キラル中心を有し、赤外線吸収スペクトルでは 3370 cm⁻¹ に幅広い強い吸収が観測された。
- (5) 赤外線吸収スペクトルでは、1699 cm⁻¹ に強い吸収が観測された。また、¹H NMR スペクトル (CDCl₃, 400 MHz) では、9.94, 7.48, 7.25, 2.38 ppm にいずれも一重線のシグナルが観測された。
- (6) 以下の ¹H NMR スペクトル (CDCl₃, 300 MHz) を示した。



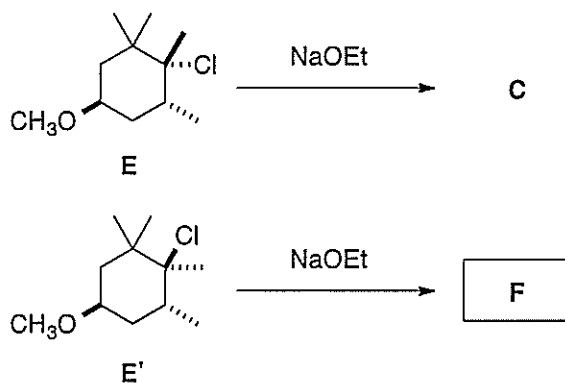
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) スペクトル

(次頁へ続く)

問3 以下の化合物 A, B, C, D に関する問いに答えよ。



- (1) 化合物 A は光学的に純粋な化合物である。4 位, および 6 位の絶対配置をそれぞれ答えよ。
- (2) 化合物 B のいす型配座を二つ記せ。また, どちらがより安定であるかについて理由を付して答えよ。
- (3) 化合物 C から化合物 D を合成したい。最も適切な反応剤を化学式で答えよ。
- (4) 化合物 E と NaOEt との反応を行った場合には, 化合物 C が得られた。一方, 化合物 E の立体異性体である E' と NaOEt との反応を行った場合には, 化合物 C は得られず, 化合物 F が得られた。化合物 F の構造式を記せ。



問題 V (100点)

問 1 以下の問いに答えよ。

(1) イオン化エネルギーに関する以下の問いに答えよ。

- (a) 第一イオン化エネルギーとは何か説明せよ。
- (b) 第一イオン化エネルギーは同周期の元素において原子番号が大きくなるに従って増加する傾向にあるため、 $B < C < N$ の順に大きな値をとる。しかし、 N よりも原子番号の大きな O の第一イオン化エネルギーは、 N のそれよりも小さな値をとる。この理由について簡単に説明せよ。

(2) NH_3 分子と H_2O 分子に関する以下の問いに答えよ。

- (a) NH_3 の $H-N-H$ 角 (106.6°) と H_2O の $H-O-H$ 角 (104.5°) は、正四面体構造をとる場合の角度 (109.5°) より小さい。この理由を簡単に説明せよ。
- (b) (あ) NH_3 および (い) H_2O のすべての対称操作と点群を記せ。なお、対称操作に関しては、下記に示す点群 C_{6v} の解答例にならって答えよ。

例：対称操作 $E, 2C_6, 2C_3, C_2, 3\sigma_v, 3\sigma_d$

(3) 以下に示す化学反応式についてルイス酸を記せ。

- (a) $I^- + I_2 \rightarrow I_3^-$
- (b) $KH + H_2O \rightarrow KOH + H_2$

(次頁へ続く)

問2 図1に示す鉄のフロスト図は、酸性溶液中での Fe^N/Fe^0 系 ($\text{Fe}^{N+} + N\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^0$) に対する NE^\ominus を Fe の酸化数 N に対してプロットしたものである。

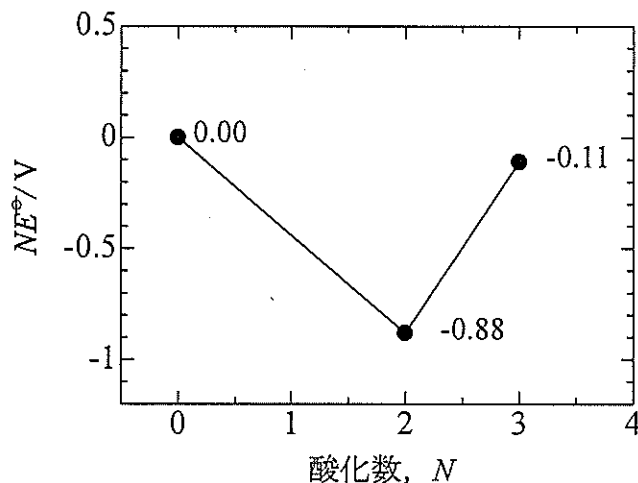


図1 酸性溶液中の鉄のフロスト図

- (1) 酸性溶液中における鉄の安定な酸化数を答えよ。
- (2) 図2に示す酸性溶液中における鉄のラチマー図の[あ]～[う]に入る数値を有効数字2桁で答えよ。ただし、ラチマー図中の矢印の上に記される数値は、各酸化還元系に対応する標準電位を V (ボルト) 単位で示したものである。

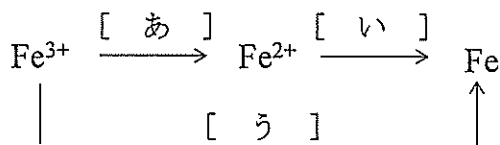


図2 酸性溶液中の鉄のラチマー図

- (3) 水溶液中に溶存酸素が含まれる場合、 Fe^{2+} は Fe^{3+} に酸化される可能性がある。 Fe^{2+} が溶存酸素で酸化される系における電位の pH 依存性を示す式を書け。ただし、 O_2 の分圧は 1 bar, 温度は 25°C とする。また、 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 系 ($\text{pH}=0$) の標準電位は $+1.23\text{ V}$, $\ln 10 \times (RT/F) = 0.059\text{ V}$ (F : ファラデー定数, R : 気体定数, $T = 298\text{ K}$) である。

(次頁へ続く)

問3 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

多くの金属酸化物は O^{2-} から成る最密充填格子の間隙に金属イオンが入った構造をとっている。最密充填構造には、立方最密充填構造と 構造がある。n 個 (n は十分大きいとする) の O^{2-} からなる最密充填構造には、八面体間隙が 個あり、四面体間隙が 個ある。塩化ナトリウム型構造は、立方最密充填格子のすべての八面体間隙に金属イオンが入った構造である。また、立方最密充填格子の四面体間隙の 1/2 が金属イオンで占められた構造を 構造という。

スピネル型構造をとる酸化物は AB_2O_4 の組成を持ち、 O^{2-} は立方最密充填格子により構成されている。スピネル型構造中の A カチオンは四面体間隙の を占め、B カチオンは八面体間隙の を占める。 $ZnAl_2O_4$ の場合、 Zn^{2+} が四面体間隙を占有し、 Al^{3+} が八面体間隙を占有する。一方、 $NiFe_2O_4$ は逆スピネル型構造をとることが知られており、 Ni^{2+} は八面体間隙を占め、 Fe^{3+} は四面体間隙と八面体間隙の両方を占有した構造を持つ。

- (1) ~ に適切な語句を入れよ。また、 および には割合を入れよ。
- (2) $NiFe_2O_4$ 中の Ni^{2+} イオンの d 軌道の電子配置図 (基底状態) を示せ。なお、d 軌道の名称を明記し、スピンの方向は矢印で記すこと。
- (3) Ni^{2+} イオンと CN^- から成る錯体では $[Ni(CN)_4]^{2-}$ を形成することが知られている。 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ の d 軌道の電子配置図 (基底状態) を示せ。なお、d 軌道の名称を明記し、スピンの方向は矢印で記すこと。

問題 VI (100点)

問1 25.0 °C の 1 mol dm^{-3} (M) H_2SO_4 溶液中に存在する $1.50 \text{ mmol Fe}^{2+}$ を 0.0200 M 過マンガン酸イオン MnO_4^- で滴定する。指示電極, 参照電極にはそれぞれ白金, 飽和カロメル電極を使用し, 指示電極の参照電極に対する電圧をモニターする。以下の問いに答えよ。ただし, 活量は濃度と等しいとし, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 系の標準電位は 0.680 V ($1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 溶液中), $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ 系の標準電位は 1.507 V である。また, $\ln 10 (RT/F) = 0.05916 \text{ V}$ とする。ここで, R , T , F はそれぞれ気体定数, 絶対温度, ファラデー定数である。飽和カロメル電極の電位は 0.241 V である。

- (1) $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ の半反応式を示せ。
- (2) カロメル電極では水銀と塩化水銀 (I) 間の平衡反応を利用する。この半反応式を示し, カロメル電極の電位は塩化物イオンの活量に依存することを示せ。
- (3) 当量点 ($V_e = 15.0 \text{ cm}^3$) での電圧を求めよ。ただし, 当量点でのプロトン濃度は 0.964 M であった。
- (4) 滴定の指示薬にはフェロインを用いた。フェロインの酸化体と還元体の標準電位は $E^\circ = 1.147 \text{ V}$ である。指示薬の色の変化は酸化体と還元体の濃度比が 10 倍以上もしくは 10 分の 1 以下になったときに明確になるとすると, フェロインの色が変化する電圧領域を求めよ。ただし, フェロインの酸化還元反応は 1 電子反応である。

(次頁へ続く)

問2 沈殿平衡と沈殿滴定に関する以下の問いに答えよ。ただし、以下の平衡式および平衡定数（溶解度積 K_{sp} ）を用いること。



ここで(s)は固体を意味する。すべての化学種の活量係数を1とする。

- (1) 以下の物質と接触し平衡に達している水中における Ag^+ の容量モル濃度 $[\text{Ag}^+]$ を計算し、有効数字2桁で記せ。
- (a) AgCl(s)
 (b) AgI(s)
- (2) 上記の沈殿平衡を利用して、 NaCl と NaI の水溶液（被滴定水溶液）を AgNO_3 水溶液で沈殿滴定し、 Cl^- と I^- の同時定量をする。以下の問いに答えよ。解答には以下で定義した変数を用いること。

V_{Ag} : 滴定中に滴下した AgNO_3 水溶液の体積

C_{Ag} : AgNO_3 水溶液の Ag^+ 濃度

V_x : 被滴定水溶液の滴定前の体積

C_{Cl} : 被滴定水溶液中の滴定前の Cl^- 濃度

C_{I} : 被滴定水溶液中の滴定前の I^- 濃度

- (a) 滴定中における電気的中性条件を容量モル濃度を用いた式で記せ。
 (例 : $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$)
- (b) 沈殿平衡に関与しない化学種の濃度 $[\text{Na}^+]$ と $[\text{NO}_3^-]$ を上記の変数を用いて表せ。
- (c) 第一当量点までは、 AgI(s) の沈殿平衡のみを考えればよい。第一当量点までの V_{Ag} と $[\text{Ag}^+]$ の関係式は以下の形に書ける。

$$V_{\text{Ag}} C_{\text{Ag}} \left(1 - \frac{[\text{Ag}^+] - \frac{K_{sp, \text{AgI}}}{[\text{Ag}^+]}}{C_{\text{Ag}}} \right) = V_x C_{\text{I}} \left(1 + \frac{[\text{Ag}^+] - \frac{K_{sp, \text{AgI}}}{[\text{Ag}^+]}}{C_{\text{I}}} \right)$$

一方、第一当量点以降は、 $[\text{Cl}^-] \gg [\text{I}^-]$ の近似を使えば、逆に AgCl(s) の沈殿平衡のみを考えればよい。 V_{Ag} と $[\text{Ag}^+]$ の関係式は以下の形に書ける。

(次頁へ続く)

$$V_{\text{Ag}}C_{\text{Ag}}\left(1 - \frac{A}{D}\right) = V_{\text{x}}(C_{\text{Cl}} + C_{\text{I}})\left(1 + \frac{A}{B}\right)$$

A, B, D をそれぞれ、上記の変数, $[\text{Ag}^+]$, $K_{\text{sp, AgCl}}$ を用いて表せ。

- (d) 以下の3つの場合の滴定曲線 (縦軸 pAg ($= -\log[\text{Ag}^+]$), 横軸 V_{Ag}) を同じ図に描け。図にはそれぞれの当量点における V_{Ag} の値を明示すること。 pAg の値は明示しなくてよいが定性的に3つの場合の違いがわかるように描くこと。どの場合も, $V_{\text{x}} = 50 \text{ cm}^3$, $C_{\text{Ag}} = 0.050 \text{ M}$ とする。

(i) $C_{\text{Cl}} = 0 \text{ M}$, $C_{\text{I}} = 0.050 \text{ M}$

(ii) $C_{\text{Cl}} = 0.025 \text{ M}$, $C_{\text{I}} = 0 \text{ M}$

(iii) $C_{\text{Cl}} = 0.025 \text{ M}$, $C_{\text{I}} = 0.050 \text{ M}$