

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25年度入学資格試験問題

第1日 (平成24年8月27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14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下さい。

(試験時間 13:00 ～ 16:00)

問題 I (100点)

以下の文を読み、問1、問2に答えよ。

化学ポテンシャル μ はモルギブズエネルギーとして定義される **ア** の量であり、化学平衡を取り扱う上で重要な物理量である。2つの成分 A と B を含む孤立系を考えた場合、系全体のギブズエネルギー G は、それぞれの物質の化学ポテンシャル (μ_A , μ_B) とモル数 (n_A , n_B) を用いて $G =$ **イ** と書ける。この式と、等温、等圧過程における関係式 $dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$ からギブズ-デュエムの式 **ウ** が導かれる。ギブズ-デュエムの式は各成分の化学ポテンシャルが互いに独立ではないことを示しており、成分 A と成分 B が平衡状態にあり n_A と n_B の和が保たれる場合、 μ_A と μ_B の間には **エ** の関係式が成り立つ。また、化学ポテンシャルの全微分はモル体積 V_m とモルエントロピー S_m を用いて $d\mu = V_m dP - S_m dT$ と表せることから、温度 T で平衡状態にある圧力 P の理想気体の化学ポテンシャルは、標準圧力 P° における標準化学ポテンシャルを μ° 、気体定数を R として、 $\mu = \mu^\circ +$ **オ** と書ける。

溶液中の溶媒の化学ポテンシャルは純溶媒の化学ポテンシャルよりも小さくなるが、その変化量は溶質の種類に依存しておらず、束一的である。不揮発性の溶質 B が溶媒 A に溶解した理想希薄溶液の沸点上昇を考えよう。ここでは、蒸気 A の化学ポテンシャルを $\mu_A(g)^*$ 、液体状態にある純溶媒 A の化学ポテンシャルを $\mu_A(\bullet)^*$ 、溶液中の A の化学ポテンシャルを $\mu_A(\bullet)$ 、溶液中の A のモル分率を x_A とする。温度 T において $\mu_A(\bullet)$ と $\mu_A(\bullet)^*$ との間には、 $\mu_A(\bullet) =$ **カ** の関係が成り立つ。また、溶液の沸騰状態では $\mu_A(g)^* = \mu_A(\bullet)$ とおけるので、 x_A と純溶媒 A の蒸発ギブズエネルギー $\Delta_{\text{vap}}G$ との間には $\ln x_A =$ **キ** の関係が成り立つ。この式の両辺を T で微分し、右辺に、問2に示すギブズ-ヘルムホルツの式を代入すると、 x_A と純溶媒 A の蒸発エンタルピー $\Delta_{\text{vap}}H$ との関係式 $d \ln x_A = -(\Delta_{\text{vap}}H/RT^2) dT$ が導かれる。 $\Delta_{\text{vap}}H$ は一定であると仮定して、この式の左辺を $\ln x_A = 0$ ($x_A = 1$) から $\ln x_A$ まで、右辺を純溶媒の沸点 T_b^* から溶液の沸点 T_b まで積分すると、 $\ln x_A$ を $\Delta_{\text{vap}}H$, R , T_b , T_b^* で表した式、 $\ln x_A =$ **ク** が得られる。ここで、溶質 B のモル分率を x_B とすると理想希薄溶液 ($x_B \ll 1$) では $\ln x_A = \ln(1-x_B) \approx -x_B$ となるので、 $-x_B =$ **ク** である。通常、 T_b と T_b^* の差 (ΔT) は小さく、希薄溶液の沸点上昇は x_B に比例して $\Delta T =$ **ケ** x_B と書ける。比例定数 **ケ** は純溶媒 A の $\Delta_{\text{vap}}H$ と T_b^* を含み、その値は溶媒によって異なる。

(次頁へ続く)

問1 **ア** にあてはまる最も適切な語句を下の枠内から選び、答えよ。
また、**イ**～**ケ** にあてはまる適切な数式を答えよ。

加成性, 定量性, 示量性, 示強性

問2 $G = H - TS$, $dG = VdP - SdT$ より以下に示すギブズ-ヘルムホルツの式を導け。

$$\left(\frac{\check{Z}}{\check{T}} \left(\frac{G}{T} \right) \right)_P = - \frac{H}{T^2}$$

問題 II (100点)

問1 体積, 温度がそれぞれ T_1, V_1 の1モルの理想気体がある。この気体の体積を, 次の (ア), (イ) の条件で V_1 から V_2 に膨張させた ($V_1 < V_2$)。

(ア) 断熱可逆膨張, (イ) 等温可逆膨張

これらの過程に関して, 次の (a) ~ (d) の物理量を $T_1, V_1, V_2, R, C_{V,m}$ のうち必要なものを用いて表せ。ゼロの場合は「0」とせよ。ただし, R は気体定数, $C_{V,m}$ はこの気体の定積モル熱容量であり, 定数とする。

- (a) 過程 (ア) における膨張後の気体の圧力
- (b) 過程 (ア) における膨張後の気体の温度
- (c) 過程 (ア), (イ) において気体になされた仕事
- (d) 過程 (ア), (イ) における気体のエントロピー変化

問2 $H = U + PV$ と $dU = TdS - PdV$ から次の関係式 (i) を導出し, 式 (i) を基に, 理想気体のジュールトムソン係数 $(\partial T / \partial P)_H$ を求めよ。ここで, H, U, P, V, T, S, C_P は, それぞれエンタルピー, 内部エネルギー, 圧力, 体積, 温度, エントロピー, 定圧熱容量で, $C_P = (\partial H / \partial T)_P$ である。必要であれば, 枠内に示したマクスウェルの関係式を用いてよい。

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = C_P^{-1} \left\{ T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right\} \quad (i)$$

$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P$
$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$

(次頁へ続く)

問3 内部エネルギー U の全微分は体積 V ，温度 T の関数として式 (ii) で表せる。

$$dU = \left(\frac{\check{Z}U}{\check{Z}V} \right)_T dV + \left(\frac{\check{Z}U}{\check{Z}T} \right)_V dT \quad (\text{ii})$$

$H = U + PV$ と式 (ii) から次の関係式 (iii) を導出し，式 (iii) を基に，理想気体の定圧熱容量 (C_P) と定積熱容量 (C_V) の差を求めよ。理想気体の内部エネルギーは，等温では一定であることに注意せよ。ただし，気体定数を R とせよ。

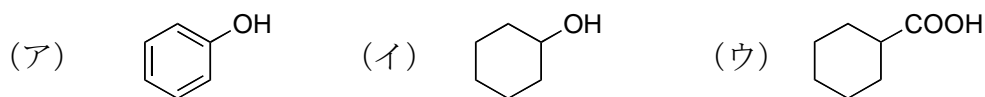
$$C_P - C_V = \left[P + \left(\frac{\check{Z}U}{\check{Z}V} \right)_T \right] \left(\frac{\check{Z}V}{\check{Z}T} \right)_P \quad (\text{iii})$$

問題 III (100点)

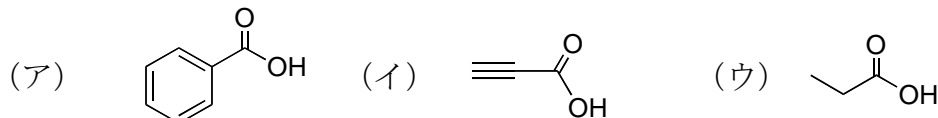
問1 以下の問いに答えよ。ただし、(1)、(2)の解答は例にならって(ア)、(イ)、(ウ)の順を不等号を用いて記せ。

解答例： (ア) > (イ) > (ウ)

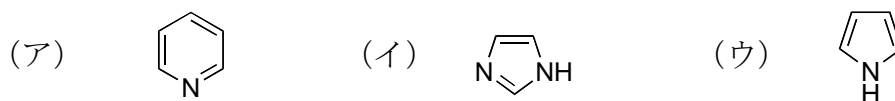
(1) 酸性の強い順に並べよ。



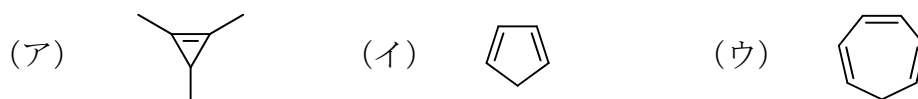
(2) 酸性の強い順に並べよ。



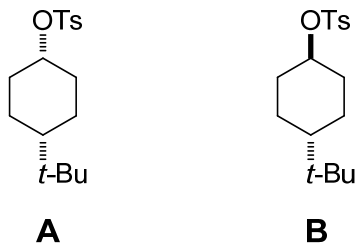
(3) 最も塩基性の弱い化合物を記号で選べ。



(4) 最も酸性度の高い水素を有する化合物を記号で選べ。



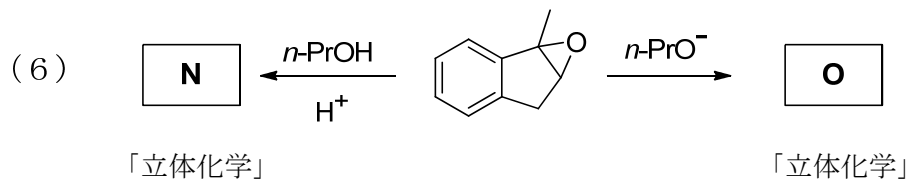
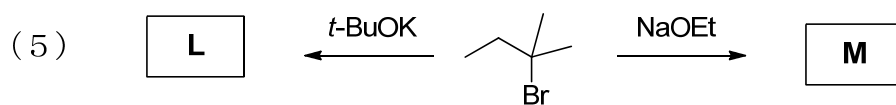
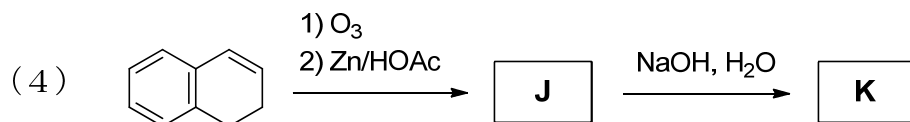
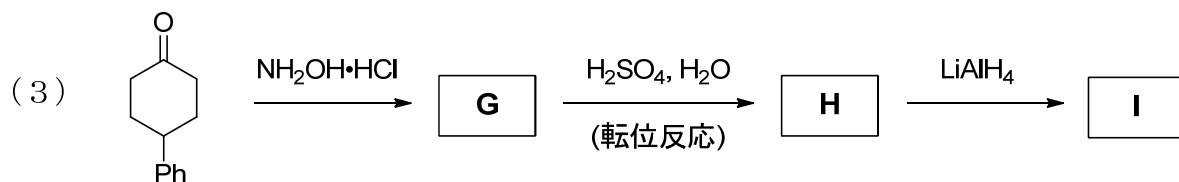
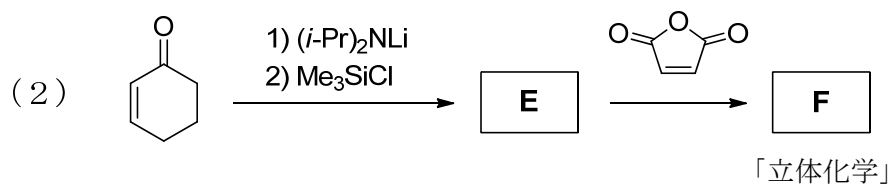
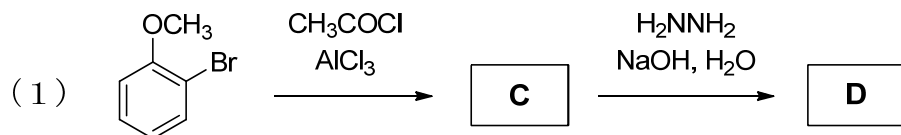
(5) (a) 化合物 **A** および化合物 **B** について、それぞれ最も安定ないす型配座を図示せよ。



(b) 化合物 **A** および化合物 **B** について、求核置換反応 (S_N2 反応) を行った結果、化合物 **A** の反応がより速く進行した。その理由を説明せよ。

(次頁へ続く)

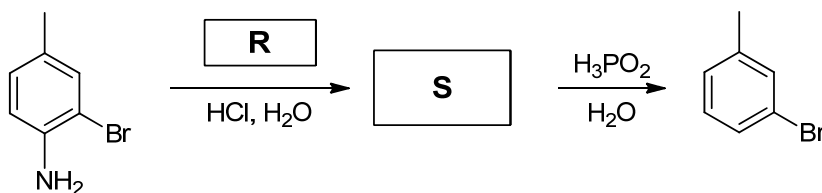
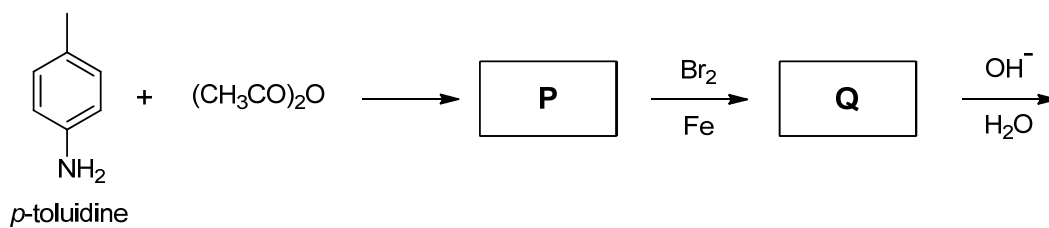
問2 式(1)～(6)における空欄C～Oに当てはまる適切な化合物の構造式を記せ。欄外に「立体化学」と記載されている場合には、立体化学が分かるように記せ。ただし、エナンチオマーを考慮する必要はない。



(次頁へ続く)

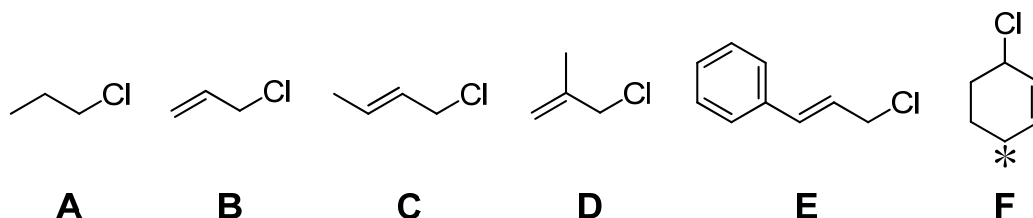
問3 以下の問いに答えよ。

3-ブロモトルエンは、トルエンの臭素化反応やブロモベンゼンの Friedel-Crafts アルキル化反応では合成できない。しかし、*p*-トルイジンに対して以下の一連の反応を行うと、3-ブロモトルエンが高収率で得られた。空欄 **P**、**Q**、および **S** に当てはまる適切な化合物の構造式を記せ。また、最も適した反応剤 **R** を記せ。

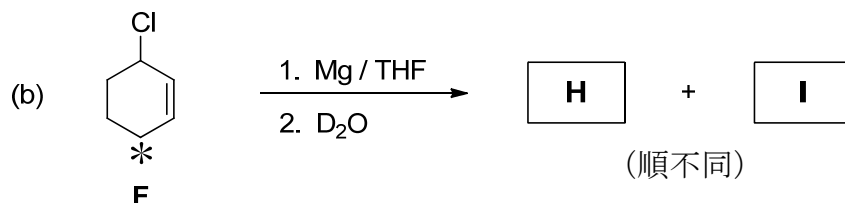
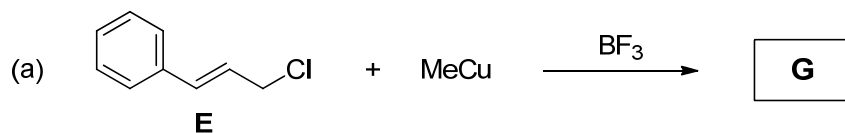


問題 IV (100点)

問1 化合物 **A** ~ **F** の置換反応に関する以下の問いに答えよ。なお、化合物 **F** の*をつけた炭素は ^{13}C でラベルされている。

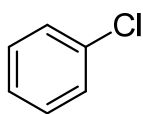


- (1) 50% エタノール水溶液中で、化合物 **A** および **B** の加溶媒分解反応 ($\text{S}_{\text{N}}1$ 反応) を行った結果、**B** の加溶媒分解の速度は **A** に比べて30倍以上大きい値を示した。この理由を説明せよ。
- (2) 同条件下での $\text{S}_{\text{N}}1$ 反応において、**C** ~ **E** を反応速度が大きい方から順に並べよ。
- (3) NaOMe を用いた **A** と **B** の求核置換反応 ($\text{S}_{\text{N}}2$ 反応) は、どちらが速いか。遷移状態の構造を示し、その理由を説明せよ。
- (4) 以下の反応 (a), (b) について、空欄 **G** ~ **I** に当てはまる適切な化合物の構造式を記せ。

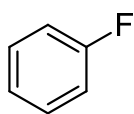


(次頁へ続く)

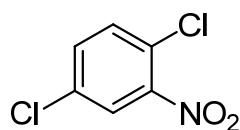
問2 芳香族化合物 **J** ~ **M** の置換反応に関する以下の問いに答えよ。



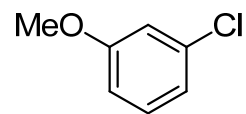
J



K



L



M

- (1) 硝酸と硫酸の混合物中での化合物 **J** およびベンゼン (C_6H_6) のニトロ化反応は、どちらが速く進行するか。理由とともに答えよ。
- (2) 化合物 **J** を硝酸と硫酸の混合物中でニトロ化した場合、*m*-ニトロ化生成物と *p*-ニトロ化生成物のどちらが多く生成するか答えよ。また、それぞれの生成物を与える中間体を共鳴構造式を用いて説明せよ。
- (3) フッ素原子の方が塩素原子より電気陰性度が大きい。一方、硝酸と硫酸の混合物中での芳香環のニトロ化反応は、求電子置換反応であるにもかかわらず、化合物 **K** のニトロ化反応は、化合物 **J** のニトロ化反応よりも速く進行する。その理由について、「結合長」および「非共有電子対」という語句を用いて説明せよ。
- (4) 化合物 **L** と $NaOMe$ との反応により得られる主生成物の構造式を記せ。
- (5) 化合物 **M** と $NaNH_2$ (NH_3 中) との反応では、主として二つの生成物が得られる。それらの構造式を記せ (順不同)。

問題 V (100点)

問 1 酸の性質に関して以下の問いに答えよ。

- (1) ブレンステッド酸とルイス酸の定義を記せ。
- (2) 下記の文章の ア と ウ に当てはまる式または語句を、イ に当てはまる数値を整数で答えよ。

酸 HA の水中での酸解離定数 K_a は ア と表せる。水中での解離度を α として、 $K_a \gg 1$ である強酸の解離を考える。強酸では α の値が イ に近いために未解離の酸のモル濃度が非常に小さく、濃度を測定し、ア から K_a を求めることは困難となる。また、 $K_a \gg 1$ である強酸は水中では酸としての強さは溶媒である水の酸としての強さになり、酸の強さは区別できなくなる。この効果は ウ と呼ばれている。

- (3) ヨウ化水素 (HI) は水中で強酸であり、濃度測定から K_a が求めにくい酸である。HI の水中での K_a は熱力学計算によって間接的に求めることができる。下記の水中での反応式のギブズ自由エネルギー変化 ΔG を下表の熱力学データを用いてボルンハーバーサイクルにより計算し、 pK_a を求めよ。解答欄には計算過程も示せ。ただし、気体定数を $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、温度を 298 K とせよ。



反応過程	ΔG (kJ mol^{-1})
HI (g) の水和	6.1
H^+ (g) の水和 + I^- (g) の水和	-1347.3
HI (g) の解離	271.7
H (g) のイオン化 + I (g) の電子取得	1022.1

- (4) フッ化水素 (HF) は HI と異なり水中では弱酸となる。これは HF と HI とでは、①気相中での解離エネルギーが違うこと、および、②水中での脱水和エネルギーが違うこと、が要因として考えられる。下線部①、②に関して、なぜこのような違いが生じるのか、それぞれ理由を示せ。
- (5) 無水 HF (l) は強酸性のプロトン性溶媒である。無水 HF (l) に五フッ化アンチモンを加えると超酸 (超強酸) が生成する。この反応の化学反応式を示せ。

(次頁へ続く)

問2 分子の構造とエネルギーについて以下の問いに答えよ。

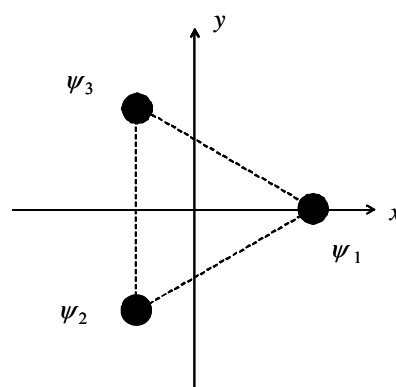
(1) 次に示す分子の形を原子価殻電子対反発モデル(VSEPRモデル)から推定し、解答欄の上段に中心原子の非共有電子対を含めて図示せよ。また、下段に属する点群を示せ。

(a) PCl_5 , (b) SF_4 , (c) XeF_4

(2) AH_3 分子 (A は第二周期の原子である) は三方錐形あるいは平面三角形の立体構造をとるとする。 AH_3 の分子軌道を下記の C_{3v} の指標表を用いて考える。

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y); (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy); (xz, yz)$

(a) 三方錐形の AH_3 の3つのH原子の1s軌道 (ψ_1, ψ_2, ψ_3) から得られる対称適合線形結合(SALC)は以下の3つである。下表の **ア** ~ **ウ** に当てはまるSALCの既約表現の対称種を記せ。ただし、(ψ_1, ψ_2, ψ_3) が形成する正三角形は図1のように xy 平面上にあるとする。



$$\phi_1 = (1/\sqrt{3})(\psi_1 + \psi_2 + \psi_3)$$

$$\phi_2 = (1/\sqrt{6})(2\psi_1 - \psi_2 - \psi_3)$$

$$\phi_3 = (1/\sqrt{2})(\psi_2 - \psi_3)$$

図1

	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3
既約表現の対称種	ア	イ	ウ

(b) A原子の軌道 ($\chi_{2s}, \chi_{2p_x}, \chi_{2p_y}, \chi_{2p_z}$) とSALCとの線形結合を考える。下表において、 ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 のそれぞれと重なり合っ分子軌道を形成できるA原子の軌道 **エ** ~ **カ** を記せ。ただし、軌道は一つとは限らない。また、 χ_{2s} はAの2s軌道、 χ_{2p_x} はAの $2p_x$ 軌道、 χ_{2p_y} はAの $2p_y$ 軌道、 χ_{2p_z} はAの $2p_z$ 軌道を表す。

	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3
A原子の軌道	エ	オ	カ

(次頁へ続く)

- (c) 上記の手順により得られる三方錐形の AH_3 の分子軌道のうちエネルギーの低い3組の軌道 $\text{MO}_1, \text{MO}_2, \text{MO}_3$ について考える。図2のように AH_3 の立体構造が平面三角形に変化した場合、分子軌道 MO_1 は MO_1' 、分子軌道 MO_2 は MO_2' 、分子軌道 MO_3 は MO_3' にそれぞれ変化する。分子軌道 MO_1 が MO_1' に変化したときのエネルギー変化について、{増加する、変化しない、減少する} から選び、解答欄の上段に記せ。また、その理由を MO_1 および MO_1' を構成する A 原子の軌道 ($\chi_{2s}, \chi_{2p_x}, \chi_{2p_y}, \chi_{2p_z}$) と SALC (ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3) を明記して解答欄の下段に述べよ。

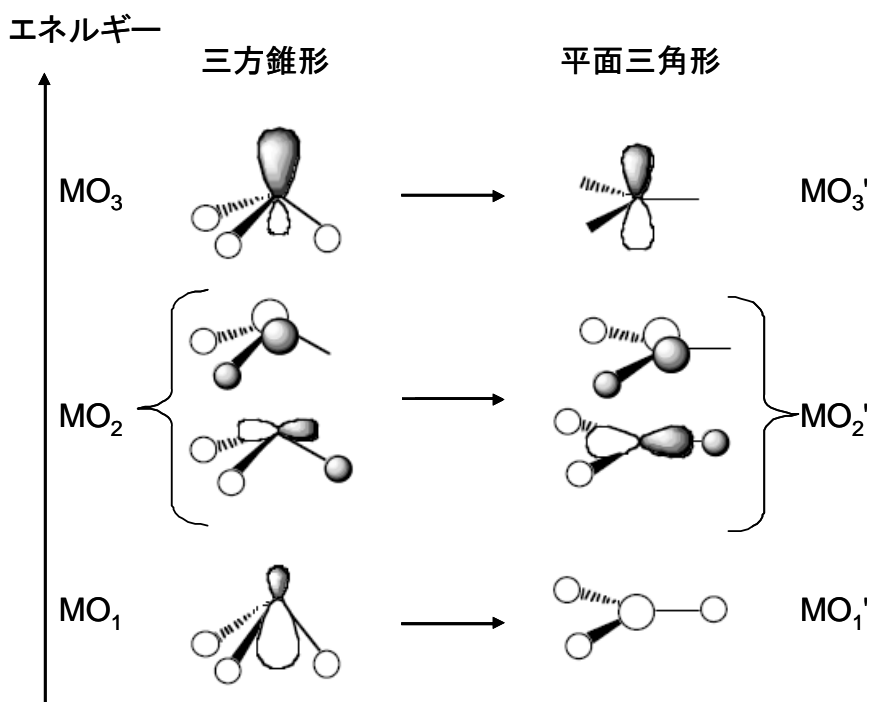


図2

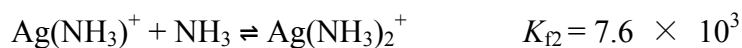
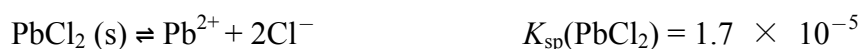
- (d) AH_3 のモデル化合物としてモノボラン (BH_3) を考える。 BH_3 は三角錐形よりも平面三角形をとる方がエネルギー的に安定となる。この安定化に寄与する分子軌道は図2の $\text{MO}_1', \text{MO}_2', \text{MO}_3'$ のいずれであるか、 BH_3 の電子配置を踏まえて理由とともに答えよ。
- (e) BH_3 はルイス酸である。ルイス酸性を示す要因となる分子軌道は図2の $\text{MO}_1', \text{MO}_2', \text{MO}_3'$ のいずれであるか、その軌道の特徴と BH_3 の立体構造との関係を踏まえて理由とともに答えよ。

問題 VI (100点)

問1 25 °C の水溶液について、以下の問いに答えよ。25 °C の水の自己プロトシス平衡定数 K_w は 1.00×10^{-14} であり、酢酸の酸性度定数 K_a は 1.75×10^{-5} である。濃度にはモル濃度を用い、単位 mol dm^{-3} を M と表記する。

- (1) 希薄な電解質溶液の平均活量係数 γ_{\pm} はデバイーヒュッケルの極限法則 $\log \gamma_{\pm} = -A |z^+ z^-| \mu^{1/2}$ を適用して求めることができる。ここで、 A は定数であり、25 °C の水では $0.51 \text{ mol}^{-1/2} \text{ dm}^{3/2}$ である。また、 z^+ 、 z^- はそれぞれカチオンとアニオンの電荷、 μ はイオン強度である。このとき、0.0030 M 硝酸ナトリウム溶液のイオンの平均活量係数を有効数字 2 桁で求めよ。
- (2) 酢酸と酢酸ナトリウムをそれぞれ 0.300 M 含んだ緩衝溶液 10.0 mL に、0.100 M 塩酸 1.00 mL を加えた。このときの塩酸を加える前後での pH の変化量を求めよ。ただし、すべての化学種の活量係数は 1 とする。
- (3) 0.100 M 酢酸溶液 50.0 mL を 0.100 M 水酸化ナトリウム溶液で滴定する。50.0 mL 滴下時の pH を求めよ。ただし、すべての化学種の活量係数は 1 とする。

問2 沈殿平衡と錯生成平衡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} 、逐次錯生成定数 K_f ）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) 以下の物質の水への溶解度（容量モル濃度）を計算し、有効数字 2 桁で記せ。
- (a) AgCl (s)
(b) $\text{PbCl}_2 \text{ (s)}$
(c) $\text{PbCl}_2 \text{ (s)}$ と共存している AgCl (s)

(次頁へ続く)

- (2) (1) (a) で示した AgCl (s) のみが水に溶解する場合に比べて, (1) (c) のように, $\text{PbCl}_2(\text{s})$ と AgCl (s) が共存している場合, AgCl (s) の溶解度が変化する。この現象を何とよぶか記せ。
- (3) Ag^+ と Pb^{2+} をそれぞれ $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ 含んだ水溶液に Cl^- を含む水溶液を添加して AgCl (s) を選択的に沈殿させる。 $\text{PbCl}_2(\text{s})$ が沈殿しない Cl^- の上限濃度を計算し, 有効数字 2 桁で記せ。ただし, Cl^- を含む水溶液の添加による溶液の体積変化は無視すること。
- (4) 上記 (3) と同じ, Ag^+ と Pb^{2+} をそれぞれ $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ 含んだ水溶液から, 今度は $\text{PbCl}_2(\text{s})$ を選択的に沈殿させる。そのために, まず Ag^+ と錯生成反応する NH_3 を濃度が 1.0 M になるように加えた。 Ag に関する化学種の全濃度に対する Ag^+ 濃度の割合 β_0 を計算し, 有効数字 2 桁で記せ。