

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26年度入学資格試験問題

第1日 (平成25年8月26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17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)

問題 I (100点)

問1 温度変化によるエントロピー変化を論じた下記の文を読み、アとイにあてはまる式を答えよ。

エントロピーを S ，エンタルピーを H ，温度を T とすると，定圧 P 下で以下の関係が成立する。

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_P \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad (\text{i})$$

また，定圧下ではエントロピー S ，エンタルピー H ，温度 T は以下の関係にある。

$$T = \text{ア} \quad (\text{ii})$$

よって，定圧モル熱容量 C_p ，モル数 m ，温度 T を用いて (i) 式を書き直すと

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \text{イ} \quad (\text{iii})$$

となる。

問2 物質の融解におけるエントロピー変化を論じた下記の文を読み，ウ～キにあてはまる式を答えよ。

圧力 P ，融点 T_{mp} の定温定圧で，ある物質の融解におけるモルエントロピー変化 ΔS_m を考える。融解モルエンタルピーは ΔH_m ，融解によるモル体積の変化は ΔV_m とする。この時，融解による体積変化で外部に対してなす1モルあたりの仕事 w は以下のように書ける。

$$w = \text{ウ} \quad (\text{iv})$$

一方，1モルの融解に必要な熱 q は，熱力学第一法則によりモル内部エネルギーの変化 ΔU_m と w を用いて

$$q = \text{エ} \quad (\text{v})$$

と書ける。(v) 式を ΔH_m を用いて書き直すと

$$q = \text{オ} \quad (\text{vi})$$

となる。モルエントロピーの変化 ΔS_m は固体から液体への転移の経路に沿った積分を用いて

$$\Delta S_m = \int \text{カ} dq \quad (\text{vii})$$

である。従って，(vi) 式と(vii) 式より

$$\Delta S_m = \text{キ} \quad (\text{viii})$$

と求められる。

(次頁へ続く)

問3 下記の文を読んで ～ にあてはまる式を答えよ。

液体状態の n_A モルの試料 A と n_B モルの試料 B があり、これらは同じ物質である。試料 A は凝固点以下の温度 T_A まで冷却して固体状態とした。一方、試料 B は温度 T_B で液体状態に保った。この試料 A, B を定圧 P 下で混合したところ液体状態となり、温度は T_R となった。この物質の融点は T_{mp} 、融解モルエンタルピーは ΔH_m とする。また、固体状態、液体状態での定圧モル熱容量をそれぞれ C_{ps} 、 C_{pl} とし、温度 T によらず一定とする。

まず混合後の温度 T_R を考える。試料 A の温度上昇と融解に必要な熱 Q_A 、および試料 B が温度低下によって失う熱 Q_B はそれぞれ以下のように書ける。

$$Q_A = \text{ク} \quad (\text{ix})$$

$$Q_B = \text{ケ} \quad (\text{x})$$

Q_A と Q_B が等しいことから、 T_R を求めることができる。

次に系全体のエントロピー変化 ΔS を、温度変化による寄与 ΔS_1 と試料 A の融解による寄与 ΔS_2 に分けて考える。問 1 の (iii) 式より、試料 A, B の温度変化によるエントロピー変化 ΔS_1 は $T_R, T_{mp}, T_A, T_B, n_A, n_B$ を用いて以下のように書ける。

$$\Delta S_1 = C_{ps} \ln \{ \text{コ} \} + C_{pl} \ln \{ \text{サ} \} \quad (\text{xi})$$

次に試料 A の融解によるエントロピー変化 ΔS_2 は問 2 の (viii) 式より

$$\Delta S_2 = \text{シ} \quad (\text{xii})$$

と書ける。(xi)式と(xii)式から系全体のエントロピー変化が求められる。

問題 II (100点)

問1 原子や分子のイオン化に関する下記の文を読み、以下の問いに答えよ。解答にはSI単位系を用いよ。また必要ならば以下の量を用いよ。

電子の電荷 $-e$ (e は電気素量), 電子の質量 m_e , 真空の誘電率 ϵ_0 , 光速 c ,
プランク定数 h , Liのイオン化ポテンシャル I_{Li} , Fのイオン化ポテンシャル I_{F} ,
Liの電子親和力 A_{Li} , Fの電子親和力 A_{F} , LiF分子の平衡核間距離 R_e .

原子や分子に一定以上のエネルギーの光を照射すると、光電子が放出され原子や分子はイオンとなる。この光電子のエネルギーを調べることで、原子や分子のイオン化エネルギーを求めることができ、また試料中の原子や分子の種類を特定することができる。これは光電子分光法の原理である。

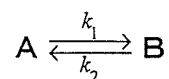
次に気相でLi原子とF原子が近づく際の両者の相互作用を考える。Li⁺とF⁻のクーロン相互作用に着目すると、(A)Li原子からF原子に電子移動が起こってLi⁺とF⁻ができるために必要なエネルギーが、生成したイオン間のクーロン引力による安定化で補われると考えられる。すなわち、両者が等しくなった時に電子移動が起こる、と考える。しかし、(B)実際のLi-F間の結合は、電子が完全に移動したLi⁺とF⁻から形成されているわけではない。両者の核間距離がさらに近くなると電子雲の間の反発が大きくなり、平衡核間距離でエネルギーは最小となる。

- (1) Li, C, F, Neをイオン化エネルギーが大きい方から順に並べよ。
- (2) 気相でLi原子に波長 λ の光を照射した時に光電子が放出された。この時の光電子の初速度 v を上記の括弧内の量を用いて表せ。
- (3) 下線部(A)を参考にして、Li原子からF原子に完全な電子移動が起こったとする時の距離 R を上記の括弧内の量を用いて表せ。
- (4) 下線部(B)に関して、別の実験により求められたLiF分子の双極子モーメントは μ であった。電気素量 e を単位とする移動電子数 n を上記の括弧内の量を用いて表せ。

(次頁へ続く)

問2 下記の文を読み、以下の問いに答えよ。

化合物AとBは互変異性体であり、温度 T でのAからBへの反応の速度定数、BからAへの反応の速度定数をそれぞれ k_1 、 k_2 とする。いずれの方向についても反応は一次反応として、 k_1 と k_2 を実験により求めることを考える。



(A) 温度 T における平衡状態でのAとBの濃度の比から、 k_1 、 k_2 の関係式が導かれる。

速度定数に関する情報を得る別の方法として温度ジャンプ法がある。この方法では、時刻 $t=0$ において系の温度を T' から異なる温度 T に突然変化させる。この時に化合物AとBは平衡からずれた状態にあるので、平衡に向かって緩和する。

A + Bの濃度を a 、ある時刻 t におけるBの濃度を $x = x(t)$ とすると、 x の変化は

$$\frac{dx}{dt} = \boxed{\text{ア}} \quad (\text{i})$$

と書ける。温度 T での平衡状態におけるBの濃度を x_e 、平衡からのずれを Δx とすると、

$$\Delta x = \Delta x(t) = x(t) - x_e \quad (\text{ii})$$

である。(ii)式を変形して、(i)式の両辺にそれぞれ代入すると、

$$\frac{d(\Delta x)}{dt} = \boxed{\text{イ}} \quad (\text{iii})$$

となる。平衡状態においてBの濃度は x_e となり変化しないので、(iii)式の右辺に関して次式が成立している。

$$\boxed{\text{ウ}} = 0 \quad (\text{iv})$$

(iv)式を(iii)式に代入して微分方程式を解くと、

$$\Delta x = C \exp(\boxed{\text{エ}}) \quad (C \text{ は任意定数}) \quad (\text{v})$$

となり、(B) Δx の時間変化を測定すると k_1 、 k_2 についての関係が得られる。平衡定数から得られる k_1 、 k_2 の関係式と合わせて、 k_1 、 k_2 の値を決めることができる。

(次頁へ続く)

- (1) 下線部(A)に関して, 温度 T での平衡状態において A と B の濃度の比は $1:p$ であった。 k_1 , k_2 , p の関係式を書け。
- (2) 文中の ア ~ エ にあてはまる数式を書け。
- (3) 下線部(B)に関して, 時刻 $t=0$ における $\Delta x(0)$ と $t=\tau$ における $\Delta x(\tau)$ との間で次式が成立する時に, τ を緩和時間と呼ぶ。

$$\Delta x(\tau) = \Delta x(0)e^{-1}$$

k_1 , k_2 , τ の関係式を書け。

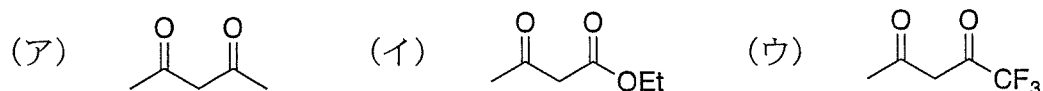
- (4) k_1 , k_2 をそれぞれ p , τ を用いて表せ。

問題 III (100点)

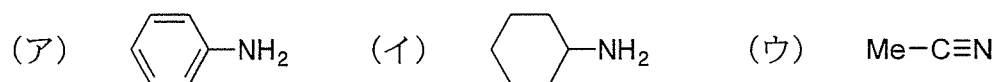
問1 以下の問いに答えよ。ただし、(1)～(3)の解答は例にならって(ア)、(イ)、(ウ)の順を不等号を用いて記せ。

解答例： (ア) > (イ) > (ウ)

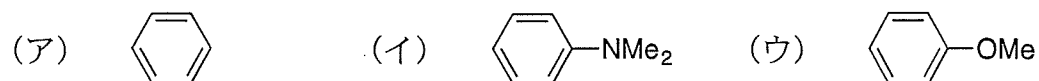
(1) 酸性の強い順に並べよ。



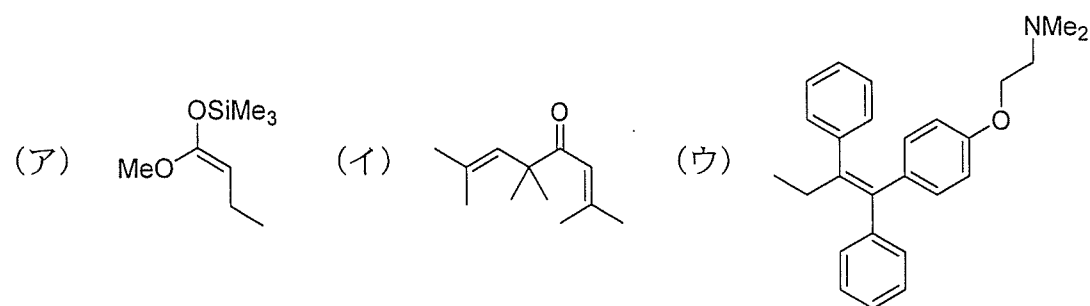
(2) 塩基性の強い順に並べよ。



(3) Br_2 により臭素化されやすい順に並べよ。

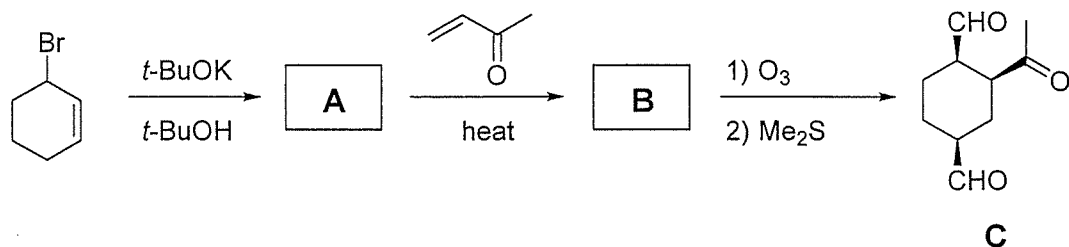


(4) (Z)-アルケンを含む化合物を(ア)～(ウ)の中から1つ選び記号で答えよ。



(次頁へ続く)

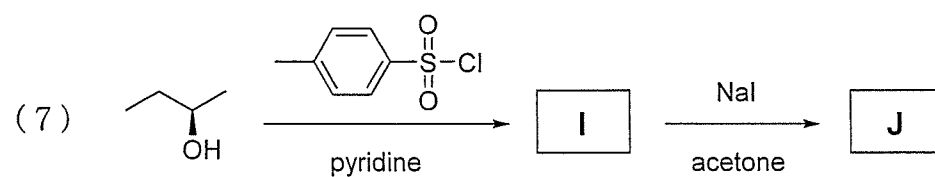
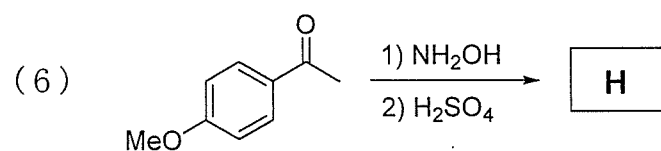
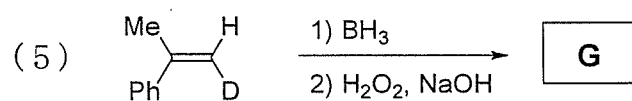
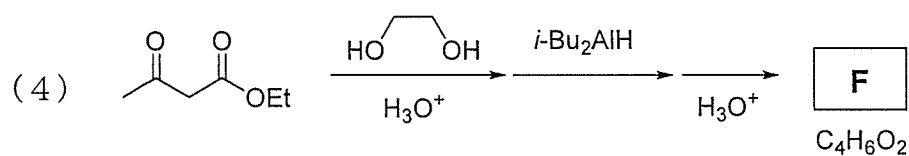
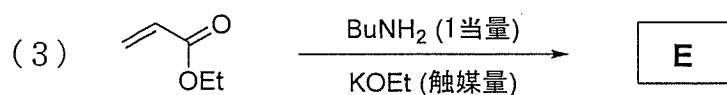
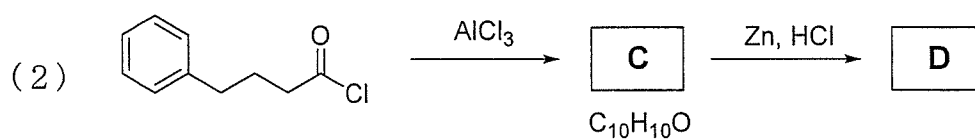
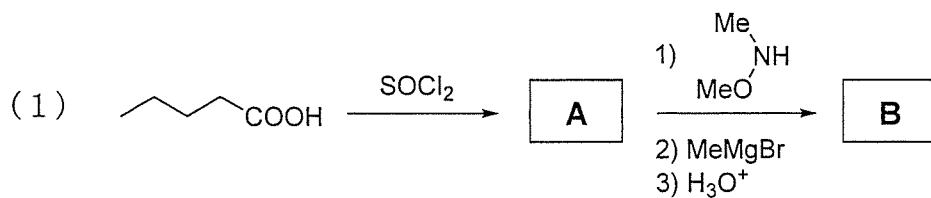
問2 次の反応スキームについて、以下の問いに答えよ。



- (1) 化合物 **A** の構造式を記し、IUPAC の規則に従い英語で命名せよ。
- (2) 化合物 **B** の構造式を立体化学がわかるように示せ。
- (3) 化合物 **C** の最も安定ないす形配座を図示せよ。

(次頁へ続く)

問3 次の空欄 A~J に当てはまる適切な化合物の構造式を記せ。ただし、G, I, J については立体化学がわかるように示せ。



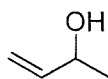
問題 IV (100点)

問1 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。ただし、エナンチオマーを区別して考える必要はない。

炭素数6のアルカン**A**は、 Cl_2 と反応し $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$ の分子式で表される化合物**B**, **C**, **D**を与える。この**B**, **C**, **D**のうち、**C**と**D**だけがエタノール中、塩基の $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$ と反応し、一種類のアルケン**E** (C_6H_{12})を与えるが、**B**からはアルケンは生成しない。また、^(a)アルケン**E**のエーテル溶液に冷暗所で塩化水素ガス(HCl)を吹込むと**F** ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$)が得られた。**F**は**B**, **C**, **D**とは異なる構造異性体であった。**F**をエーテル中 Mg と反応させた後、水で処理することによりアルカン**G** (C_6H_{14})が得られた。アルカン**G**の $^1\text{H NMR}$ を測定すると、アルカン**G**に由来する二種類のシグナルが観測され、その積分値の比は6 : 1となり、アルカン**A**の構造異性体であった。

- (1) 炭素数6のアルカン (C_6H_{14}) には、5つの構造異性体が存在する。すべての構造異性体を下記の例にならって骨格構造式で記せ。

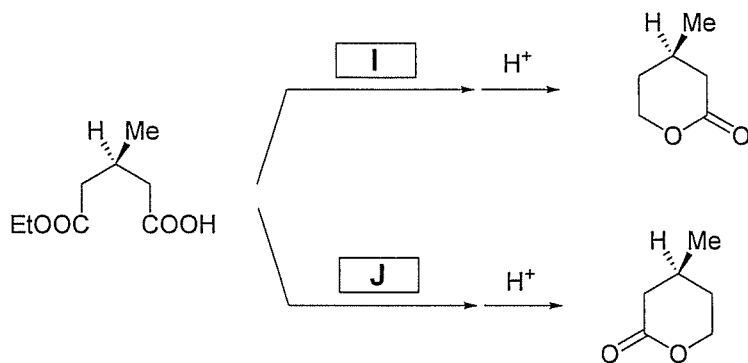
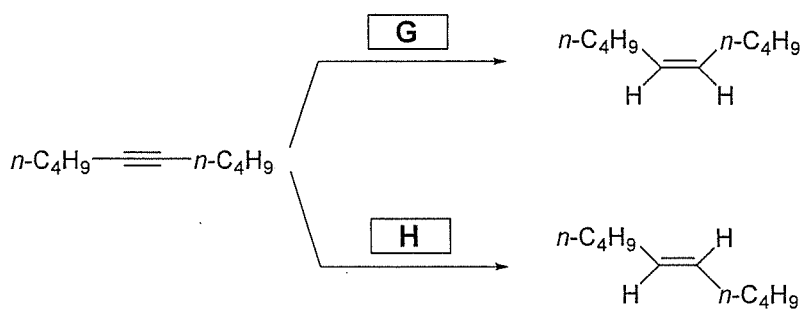
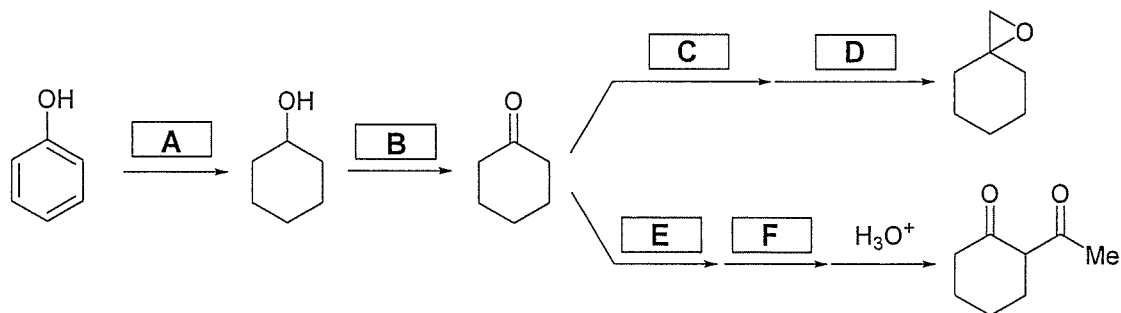
骨格構造式の例：



- (2) $^1\text{H NMR}$ の結果から考えられるアルカン**G**の構造式を記せ。
- (3) 化合物**B**, **C**, **D**の構造式を記せ。ただし、**C**と**D**は順不同とする。
- (4) 化合物**A**, **E**, **F**の構造式を記せ。
- (5) 下線部(a)の反応の機構を、電子の流れを表す曲がった矢印を用いて記せ。

(次頁へ続く)

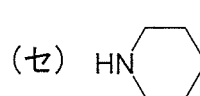
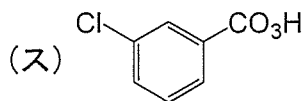
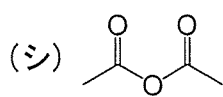
問2 次の反応に最も適切な反応剤A~Jを下記の(ア)~(セ)の中から選び記号で答えよ。ただし、同じものを複数回選んでも良い。



(ア) $\text{CH}_2=\text{PPh}_3$ (イ) LiBH_4 (ウ) H_2SO_4 (エ) Zn, HCl

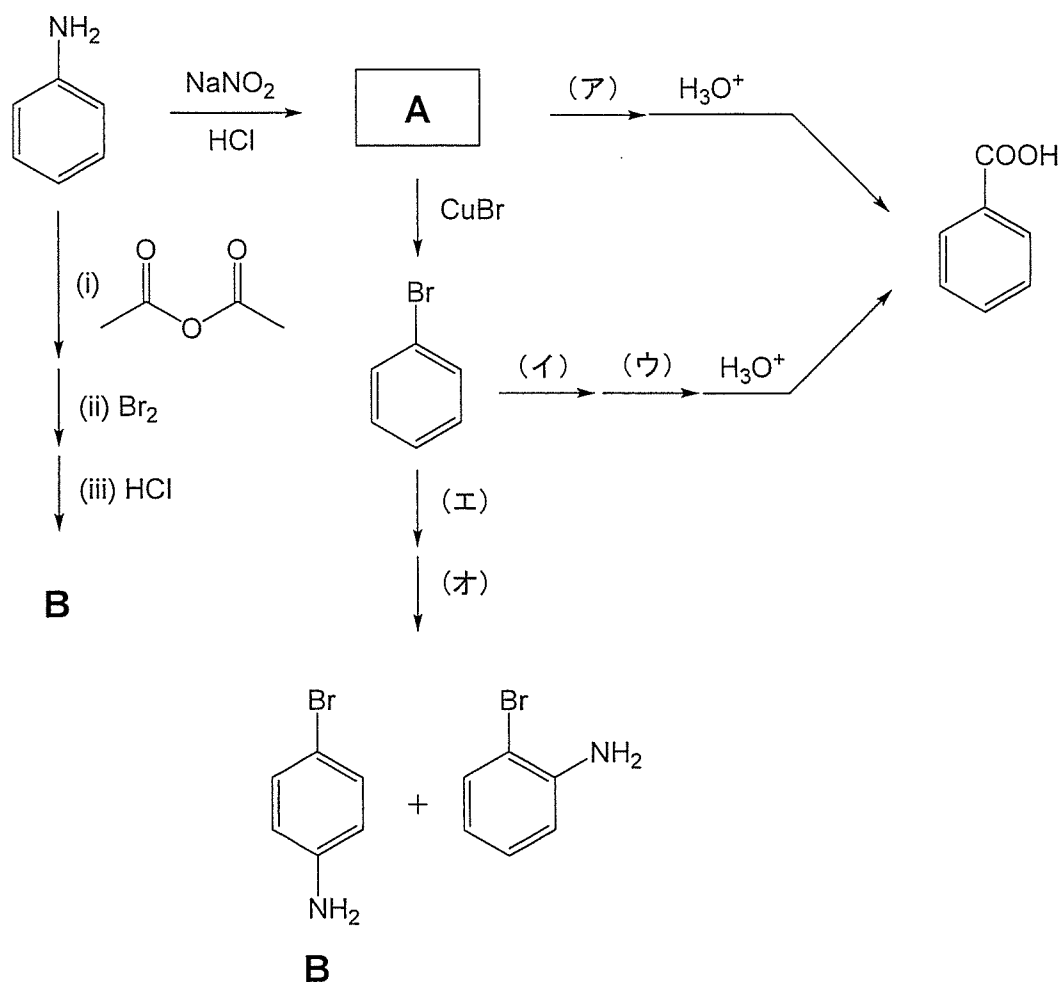
(オ) $\text{Na, NH}_3, t\text{-BuOH}$ (カ) H_2, PtO_2 (キ) BH_3 (ク) CrO_3

(ケ) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH, H}^+$ (コ) $\text{H}_2, \text{Lindlar 触媒}$ (サ) OsO_4



(次頁へ続く)

問3 次に示す芳香族化合物の変換反応に関する以下の問いに答えよ。



(1) 化合物 **A** の構造式を記せ。

(2) スキーム中の (ア) ~ (オ) として最も適切な反応剤を下記の (a) ~ (h) の中からそれぞれ1つずつ選び記号で答えよ。

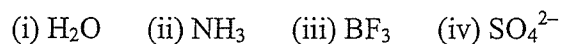
- | | | | |
|---|-------------------|--------------------|-----------------------------|
| (a) $\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$ | (b) CO_2 | (c) <i>t</i> -BuOK | (d) Sn, HCl |
| (e) $\text{NH}_2\text{NH}_2, \text{KOH}$ | (f) Mg | (g) CuCN | (h) K_2CO_3 |

(3) アニリンの直接臭素化では、モノブロモ体を選択的に合成することは困難である。一方、4-ブロモアニリン (**B**) はアニリンより (i) ~ (iii) の多段階反応を経て選択的に合成できる。この反応において、モノブロモ体が得られる理由と高い位置選択性が発現する理由をそれぞれ述べよ。

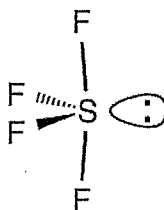
問題 V (100点)

問1 酸と塩基に関する(1)～(4)の問いに答えよ。

(1) 下記(i)～(iv)の分子またはイオンの構造について(a)と(b)の問いに答えよ。

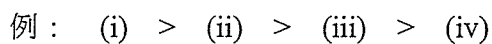


(a) (i)～(iv)それぞれの立体構造を原子価殻電子対反発モデル (VSEPR モデル) から予測し、下の例にならい、中心原子上の孤立電子対を含めて図示せよ。なお、原子間の結合が単結合か二重結合であるかを区別する必要は無い。

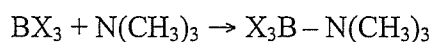


例： SF_4 分子の立体構造図

(b) (i)～(iv)それぞれにおいて、VSEPR モデルから予測される中心原子まわりの結合角 (例えば、 NH_3 の場合は H-N-H の角度) を下の例にならって、大きい方から順に不等号を用いて記せ。



(2) 三ハロゲン化ホウ素 BX_3 がトリメチルアミンと錯体を形成する下記の反応で、 BX_3 のルイス酸性度が、 $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3$ の順に強くなる理由を説明せよ。

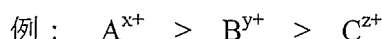


(次頁へ続く)

(3) アクア酸について(a)と(b)の問いに答えよ。

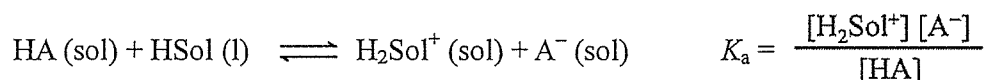
(a) $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ の水中における酸解離平衡の式を記せ。

(b) Fe^{3+} , Fe^{2+} および Ba^{2+} のアクア酸の強度を比べると、その序列はどうなるか、下の例にならって、酸性度の大きい方から順に不等号を用いて記せ。



(4) 以下の ～ に適切な語句・式・数値・化学式等を記せ。

ある溶媒 HSol に、ある酸 HA を溶かした場合、その溶媒中における HA の酸性度定数 K_a を



として、 $K_a > 1$ すなわち $\text{p}K_a < 0$ であれば HA は溶媒 HSol 中で強い酸となる。つまり $\text{p}K_a < 0$ の酸はすべて、溶媒 HSol に溶かすと の酸性度を示すことになる。また、ある塩基 B を溶媒 HSol に溶かしたとき、その溶媒中における塩基性度定数 K_b は と表され、 $\text{p}K_b < \text{input type="text" value="ウ"/>$ の塩基は溶媒 HSol 中において強い塩基となり、すべて の塩基性度を示す。このような効果を溶媒の水平化効果という。ここで、溶媒 HSol の自己プロトリス定数を K_{HSol} 、ある塩基の溶媒 HSol 中における塩基性度定数を K_b' 、その共役酸の酸性度定数を K_a' とすると、これらの定数の間には、 $\text{p}K_a' + \text{p}K_b' = \text{input type="text" value="オ"}$ の関係が成り立つから、 $\text{p}K_a' > \text{input type="text" value="カ"}$ であるような塩基はすべて $\text{p}K_b' < 0$ となり、水平化される。したがって、ある溶媒 HSol 中で水平化されずに酸または塩基の強さを区別できる範囲は $\text{p}K_a$ を用いて、 $\text{input type="text" value="キ"} < \text{p}K_a < \text{input type="text" value="ク"}$ と表される。

3種の溶媒 H_2O , NH_3 , H_2SO_4 はそれぞれ反応式 , , で表される自己プロトリス平衡を示す。水の自己プロトリス定数は 25°C において $\text{p}K_w = \text{input type="text" value="シ"}$ であり、液体アンモニアのそれは -33°C (沸点) においておよそ $\text{p}K_{\text{am}} = 33$ である。したがって、酸および塩基の強さを区別できる範囲は、水中と液体アンモニア中を比べると、 中の方が狭いと言える。

(次頁へ続く)

問2 金属錯体に関する以下の文章を読み、(1)～(4)の問いに答えよ。

dブロックの金属原子または金属イオンをいくつかの配位子が取り囲んで錯体(配位化合物)が形成される。このとき、金属の5つのd軌道のエネルギー準位は、配位子が作る配位子場に応じて分裂する。例えば、(A) 八面体錯体ではd軌道は球対称場における平均エネルギーより高いエネルギーの二重に縮退した 軌道と、低いエネルギーの三重に縮退した 軌道の2つに分かれ、両者の間に配位子場分裂パラメーター Δ_o と呼ばれるエネルギー差が生じる。このとき、大きな Δ_o 値を与える配位子は 配位子と呼ばれ、その程度を大きさの順に並べたものは 系列と呼ばれる。 Δ_o 値が小さい場合は高スピン配置を、(B) Δ_o 値が大きい場合には低スピン配置を取る傾向がある。

ここで、八面体結晶場に置かれた d^n 電子配置の金属イオンにおける配位子場安定化エネルギー(LFSE)について考える。 n の値が0と の場合、そして高スピン状態で n の値が の場合 $LFSE = 0$ となる。また $LFSE \neq 0$ の場合において、 n の値が , , , および (小さい数字から順に)のときには、 $LFSE$ は高スピン状態か低スピン状態かに依存しない。いっぽう、低スピン状態で最も大きな $LFSE$ を与える n の値は である。

また、(C) ある金属原子(イオン)において同じ配位数と化学式を持つにもかかわらず、構造配列が異なる化合物が存在することがあり、それらは異性体と呼ばれる。

- (1) 文中の空欄 ～ に適切な用語・数値・記号等を記せ。
- (2) 下線部(A)について、2つの軌道に分裂する理由を説明せよ。この際、金属の5つのd軌道の名称をすべて解答中に含めること。
- (3) 下線部(B)について、八面体結晶場に置かれた d^4 電子配置の金属イオン錯体において低スピン配置が有利となるのは、 Δ_o とスピン対生成エネルギー P (電子対形成に伴う電子間のクーロン反発)の間にどのような関係が成り立っている場合か、式を用いて示せ。

(次頁へ続く)

(4) 下線部 (C) の異性体について以下の(a)と(b)の問いに答えよ。

(a) 下の表中の空欄 す ~ な に適切な記号または用語を記せ。

化合物ペア	化学式	対称性の点群記号	異性体ペアの呼び方 (〇〇異性)
その 1	$cis-[CoCl_2(en)_2]^+$	す	て
	$trans-[CoCl_2(en)_2]^+$	せ	
その 2	$\Lambda-[Co(acac)_3]^{3+}$	そ	と
	$\Delta-[Co(acac)_3]^{3+}$	た	
その 3	$[Pt(\underline{S}CN)(PEt_3)_3]^+$	ち	な
	$[Pt(\underline{N}CS)(PEt_3)_3]^+$	つ	

(b) 化学式 $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ で表される八面体型配位化合物は 3 つの異性体を持つ。それらの水溶液の電気伝導率測定およびイオン化された塩素の定量結果より、3 つの異性体①~③は Cr イオンに直接結合していない塩化物イオンを、それぞれ① 1 個, ② 2 個, ③ 3 個, 有することが実験的に確認されている。①~③の配位化合物の化学式を表記せよ。

問題 VI (100点)

以下の問1および問2に答えよ。ただし、濃度にはモル濃度を用い、単位 mol dm^{-3} を M と表記する。また、活量係数はすべて1とする。

問1 酸塩基平衡に関する以下の問いに答えよ。

(1) 炭酸塩の混合物を分析するとき、試料を等分し、一方はフェノールフタレイン (変色域 pH 8.0~9.6), もう一方はメチルオレンジ (変色域 pH 3.1~4.4) を指示薬として、塩酸で滴定することにした。それぞれの指示薬が変色するまでに要した酸の体積を、前者については V_p , 後者については V_m とする。25°Cにおける炭酸の pK_a は、6.34 (第1解離) および 10.36 (第2解離) である。

- (a) 試料が、炭酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムの 1 : 1 の混合物であるとき、 V_p と V_m の比を求めよ。
- (b) 試料が、水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムの 3 : 2 の混合物であるとき、 V_p と V_m の比を求めよ。

(2) 弱酸 HB について、酸解離定数 K_a は、

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}]}$$

と表せる。

- (a) この式を変形し、pH を表す式に書き換えよ。
- (b) ある実験で、pH 4.80 の緩衝液が必要となった。手元にあるのは、酢酸 (4.74), ギ酸 (3.74), リン酸 (2.12, 7.21, 12.32) と、それらのナトリウム塩である。酸名の後ろの括弧内の数値は、25°Cにおける、それぞれの pK_a (リン酸では、前から第1, 第2, 第3解離に対応) である。これらの酸とそれぞれの塩 (共役塩基) の対の中から、目的 pH において最大の緩衝能を持つ対を選び、目的の緩衝液中の酸と塩のモル比を求めよ。
- (c) この緩衝液は、最大で 1 mmol の 1 価の酸または塩基が投入されても pH の変動を ± 0.05 以下としたい。この目的を達成するために必要な、(b) の酸と塩の最小のモル数を求めよ。ただし、緩衝液の容量は 100 mL であり、容量変化は無視できるものとする。

(次頁へ続く)

問2 温度 25°Cで、0.200 M NaCl 水溶液 100 mL を 0.200 M AgNO₃ 水溶液で電位差沈殿滴定することを考える。参照電極として二重液絡構造の KCl 飽和 Ag/AgCl 電極 (電極電位は+0.197 V vs. SHE), 指示電極として Ag 電極 (標準電極電位は+0.799 V vs. SHE) を用いて測定した。以下の問いに答えよ。ただし, AgCl の溶解度積 K_{sp} は 1.8×10^{-10} とし, 気体定数を $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, ファラデー定数を $9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ とせよ。

- (1) 当量点における Ag⁺ のモル濃度を求めよ。
- (2) 滴定量が次の (a) および (b) のときの参照電極に対する Ag 電極の電位を計算せよ。
 - (a) 80 mL
 - (b) 120 mL
- (3) この測定で Ag/AgCl 参照電極を二重液絡方式にすることの意義を簡潔に記せ。