

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)

2021年度入学資格試験問題

第1日 (2020年8月20日)

化学Ⅱ

《550点》

注意 : 問題は、物理化学・有機化学・無機化学の合計3科目あり、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しなさい。

(試験時間 13 : 30 ~ 16 : 30)

【下書き用紙】

物理化学（200点）（必須問題）

問1 反応速度に関する次の文章を読み、(1)～(8)の問いに答えよ。

反応物 M から反応中間体 I を経て生成物 P が得られる系について考える。



この系における反応物 M, 反応中間体 I, および生成物 P それぞれの濃度の時間変化は、次の3つの微分方程式で表される。

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_a[M] \quad (\text{i})$$

$$\frac{d[I]}{dt} = k_a[M] - k_b[I] \quad (\text{ii})$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[I] \quad (\text{iii})$$

素反応 $M \rightarrow I$ および $I \rightarrow P$ について、それぞれの速度定数を k_a, k_b とし、また $0 < k_a < k_b$ とする。時刻 t での濃度は $[M], [I], [P]$ とし、時刻 $t=0$ における濃度を $[M]_0 > 0, [I]_0 = 0, [P]_0 = 0$ とする。

(1) 上記の初期条件を考慮して、反応物 M の時刻 t における濃度 $[M]$ を示せ。

(2) 時刻 t における反応中間体 I の濃度は次のように表される。

$$[I] = \frac{k_a}{k_b - k_a} (e^{-k_a t} - e^{-k_b t}) [M]_0 \quad (\text{iv})$$

これを踏まえ、反応中間体 I の濃度が最大となる時刻 t_{\max} を求めよ。

(次頁へ続く)

(3) 次に、定常状態近似が成立する条件について考える。時刻 t における反応中間体 I の濃度は、 $[M]$ を使って次の式で表される。

$$[I] = \frac{k_a}{k_b - k_a} \times (\text{ア}) \times [M] \quad (\text{v})$$

また反応中間体 I の濃度の時間変化は、初めに挙げた (ii) 式を使って変形することで、次の式で表される。

$$\frac{d[I]}{dt} = \frac{k_a}{k_b - k_a} (k_b e^{-(k_b - k_a)t} - k_a) [M] \quad (\text{vi})$$

ここで t が t_{\max} より十分大きいとき、(v) 式と (vi) 式において $e^{-(k_b - k_a)t}$ は t の増大に対して急激に減少するため、0 に近似できる。従って (v) 式の ア は 1 に近似され、(vi) 式は

$$\frac{d[I]}{dt} = (\text{イ}) \times [M] \quad (\text{vii})$$

となる。さらに $k_a \ll k_b$ であるとき (v) 式と (vi) 式の右辺を $k_a = 0$ の周りでテイラー展開すると、

$$[I] = \left(\frac{k_a}{k_b} + \frac{k_a^2}{k_b^2} + \dots \right) [M] \quad (\text{viii})$$

$$\frac{d[I]}{dt} = \left(-\frac{k_a^2}{k_b} - \frac{k_a^3}{k_b^2} - \dots \right) [M] \quad (\text{ix})$$

となる。(viii) 式と (ix) 式で k_a の 1 次までをとると イ は 0 に近似でき、 $[I]$ の時間変化は無視出来るほど小さいとみなせる。一方、同じ近似のもとで (v) 式は、

$$[I] \approx (\text{ウ}) \times [M] \quad (\text{x})$$

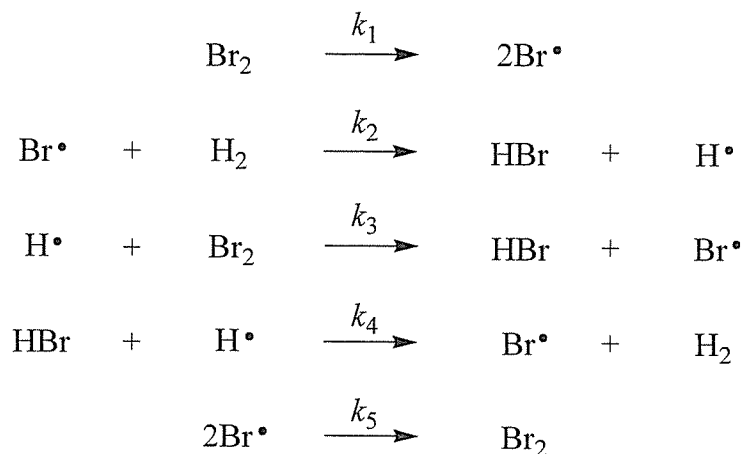
となる。以上のように、定常状態近似は時間 t が t_{\max} より十分に大きいことと、速度定数が $k_a \ll k_b$ であることの二つの近似によって成立する。

空欄 ア \sim ウ に当てはまる数式を答えよ。

(4) 上記 (3) で示した定常状態近似を用いて、生成物 P の時刻 t における濃度 $[P]$ を、濃度 $[M]_0$ を用いて示せ。

(次頁へ続く)

続いて、水素と臭素から臭化水素が生成する反応 $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$ について考える。この反応は、下に示した素反応の組み合わせで表される。全て気相反応とする。なお示した以外の化学種や素反応は考慮しない。ラジカル H^\bullet およびラジカル Br^\bullet は反応中間体である。



時刻 t での濃度を $[\text{Br}_2]$, $[\text{H}_2]$, $[\text{H}^\bullet]$, $[\text{Br}^\bullet]$, $[\text{HBr}]$, また時刻 $t=0$ での濃度を $[\text{Br}_2]_0 > 0$, $[\text{H}_2]_0 > 0$, $[\text{H}^\bullet]_0 = [\text{Br}^\bullet]_0 = [\text{HBr}]_0 = 0$ とする。速度定数 k_1, k_2, k_3, k_4, k_5 と素反応の関係は上記の通りである。ただし全ての速度定数は正の値である。

- (5) 反応中間体 H^\bullet および Br^\bullet の濃度の時間変化 (a) $d[\text{H}^\bullet]/dt$ および (b) $d[\text{Br}^\bullet]/dt$ を、微分方程式で示せ。
- (6) 反応中間体 H^\bullet および Br^\bullet について定常状態近似が成立する。これを踏まえて濃度 $[\text{Br}^\bullet]$ を、濃度 $[\text{Br}_2]$ と速度定数のみを用いて示せ。
- (7) 生成物 HBr の濃度の時間変化は、定常状態近似を用いると次のように表される。式中の (a) k および (b) k' を、速度定数 k_1, k_2, k_3, k_4, k_5 を用いて示せ。

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k[\text{H}_2]\sqrt{[\text{Br}_2]}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}} \quad (\text{xi})$$

- (8) この化学量論式 $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$ で表される反応について、反応初期すなわち HBr の相対生成量が十分小さい場合の、全体としての反応次数を示せ。

(次頁へ続く)

問2 固体の熱容量に関する次の文章を読み、(1)～(5)の問いに答えよ。ただし、 T は絶対温度、 k_B はボルツマン定数、 h はプランク定数をそれぞれ表し、 $\hbar = h/2\pi$ とする。また、気体定数 R は、 $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ である。

(A)多くの固体の定積モル熱容量(以下、熱容量) C_V が温度や物質によらず一定であることは古くから実験的に知られていた。これはデュロン=プティの法則と呼ばれ、運動の自由度一つ当たり $k_B T/2$ のエネルギーが分配されるという 則に基づき、古典力学のみによって明快に説明できることがボルツマンによって示された。

しかしながら低温技術の発展に伴い、全ての物質の熱容量は温度が下がると低下し、低温極限ではゼロに近づくことが明らかになってきた。これは 則が低温で破綻していることを意味しており、古典力学によっては説明することができない。そこで、アインシュタインは、固体の熱容量の温度依存性を説明する理論を発表した。このモデルでは、アボガドロ数 N 個の原子から構成される結晶を $3N$ 個の1次元調和振動子の集まりとみなし、振動子は完全に独立で各振動子の固有振動数は全て等しいと仮定した。これを今日ではアインシュタインモデル(模型)と呼ぶ。

x 軸上の質量 m 、角振動数 ω の1次元調和振動子に対する定常状態のシュレディンガー方程式は、エネルギー E と固有関数 $\psi(x)$ を用いて、

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \right] \psi(x) = E \psi(x) \quad (\text{i})$$

と書くことができるので、調和振動子のエネルギー固有値 E_n は、

$$E_n = \text{ } (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (\text{ii})$$

で与えられる。このカノニカル集合の分配関数 Z はエネルギー固有値 E_n および $\beta = 1/k_B T$ を用いて、

$$Z = \text{ } \quad (\text{iii})$$

と表すことができるので、(ii), (iii)式より、

$$Z = \frac{\exp[-\beta \hbar \omega / 2]}{1 - \exp[-\beta \hbar \omega]} \quad (\text{iv})$$

が得られる。独立な $3N$ 個の1次元調和振動子の内部エネルギー U は、 Z および β を用いて、

$$U = \text{ } \quad (\text{v})$$

で与えられる。熱容量 C_V は、内部エネルギー U および絶対温度 T を用いて、

(次頁へ続く)

$$C_V = \boxed{\text{オ}} \quad (\text{vi})$$

であるから、最終的に(iv), (v), (vi)式より熱容量 C_V は、

$$C_V = 3R \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2} \quad (\text{vii})$$

となる。ここで、 $\theta_E = \hbar\omega/k_B$ は温度の次元を持った量で、アインシュタインの特性温度と呼ばれる。(B)このモデルは低温で熱容量が低下する傾向を見事に再現している。

しかしながら、実験的に得られる低温極限の熱容量は、このモデルから得られる熱容量と僅かに異なる。この問題点を解決するため、デバイは結晶を連続弾性体で近似し、更に振動数には上限があるという仮定を設けることで、上記モデルの改良を提案した。これをデバイモデル(模型)と呼ぶ。

このモデルより得られる低温極限の熱容量 C_V は、デバイ温度と呼ばれるパラメータ θ_D を用いて、

$$C_V = \frac{12\pi^4 R}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (\text{viii})$$

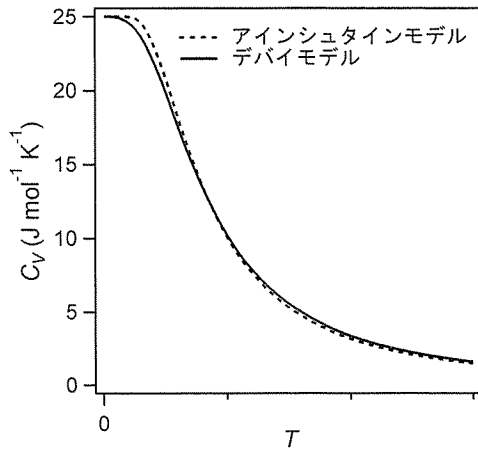
と表され、低温極限において熱容量が温度の3乗に比例してゼロに漸近するという実験事実とよく整合する。

- (1) 空欄 $\boxed{\text{ア}}$ ~ $\boxed{\text{オ}}$ に当てはまる語句または数式を答えよ。
- (2) 下線部(A)について、多くの固体の熱容量 C_V が温度や物質によらず約 $25 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ($\approx 3R$)であることを $\boxed{\text{ア}}$ 則に基づき、式で示せ。
- (3) アインシュタインモデルにおいて、低温極限および高温極限において熱容量 C_V がどのような温度依存性を示すか、(vii)式に基づきそれぞれ説明せよ。
- (4) 下線部(B)について、アインシュタインモデルの本質は、格子振動エネルギーの量子化によって、低温での熱容量の低下を説明したことにある。デュロン=プティの法則では説明できなかった低温での熱容量の低下を格子振動エネルギーの量子化によって説明できるようになった理由を、古典力学と量子力学の違いに基づき簡潔に説明せよ。

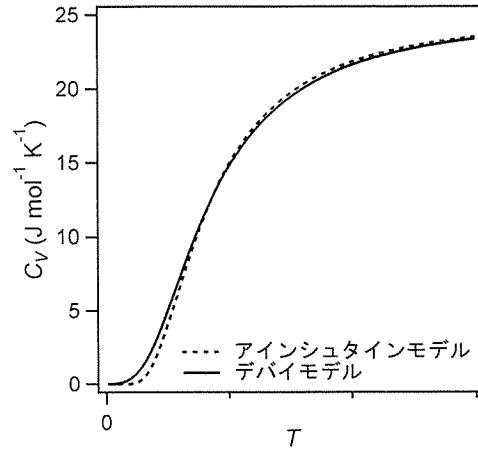
(次頁へ続く)

(5) 固体の定積モル熱容量の温度依存性をアインシュタインモデルおよびデバイモデルを用いて、それぞれ計算した結果の組み合わせとして最もふさわしいものを、以下の (a) ~ (f) 中から一つ選べ。ただし、 $\theta_E = 0.742 \theta_D$ として比較したものである。

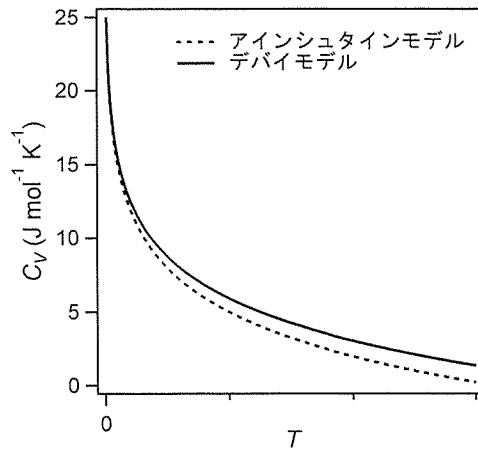
(a)



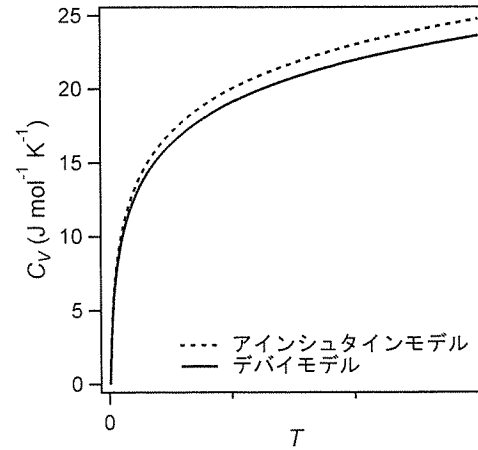
(b)



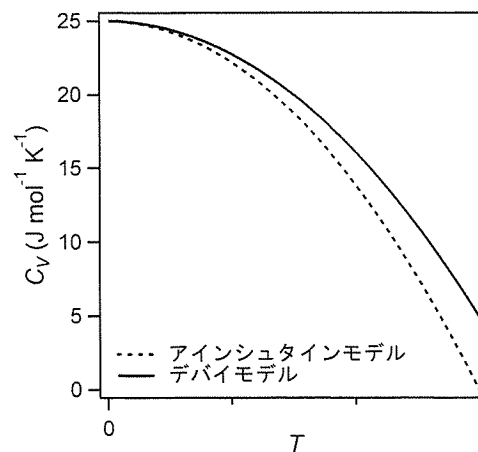
(c)



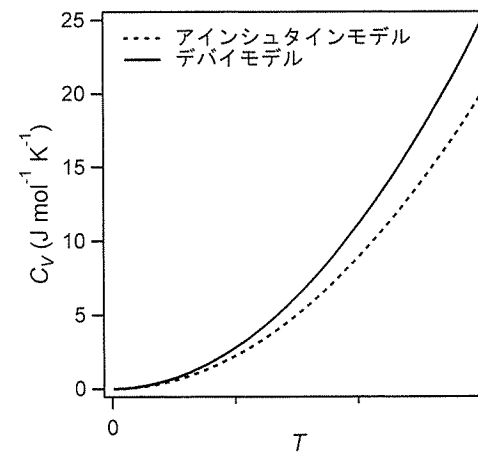
(d)



(e)



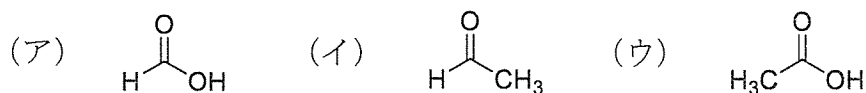
(f)



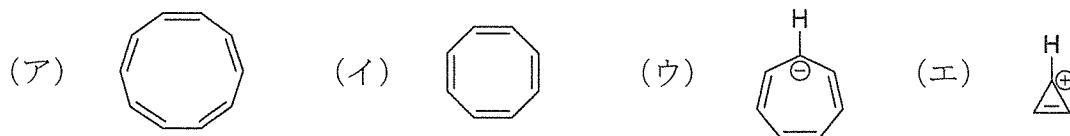
有機化学 (200点) (必須問題)

問1 以下の問いに答えよ。

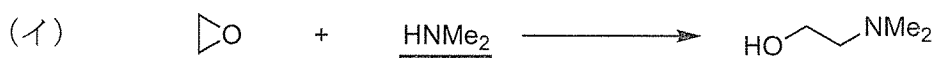
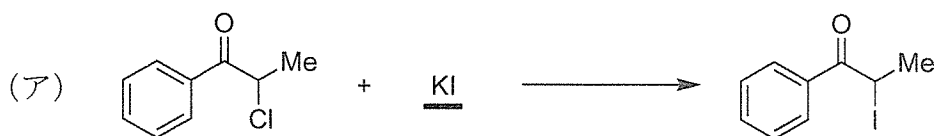
(1) 以下の ア ~ ウ を酸性度の高い化合物から順に並べよ。



(2) 以下の ア ~ エ から芳香族化合物を選び、答えよ。

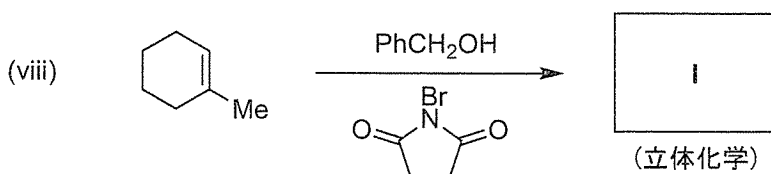
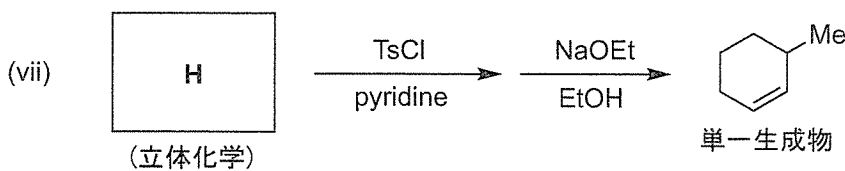
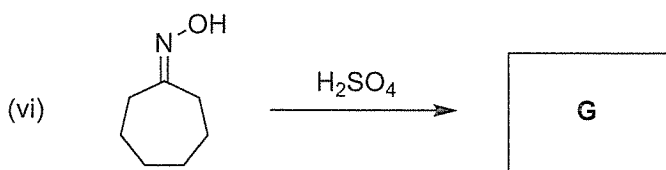
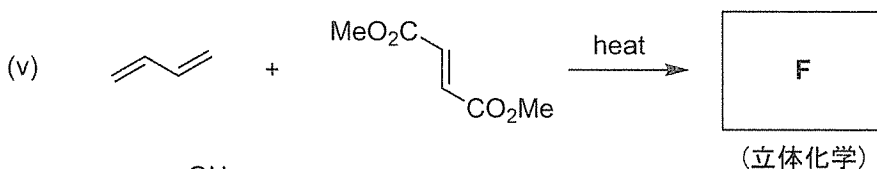
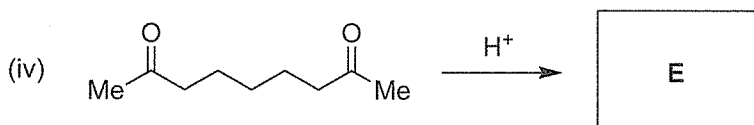
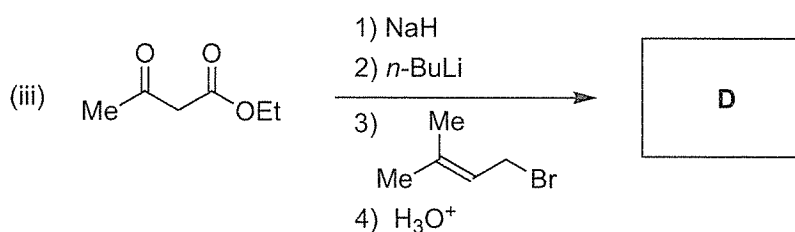
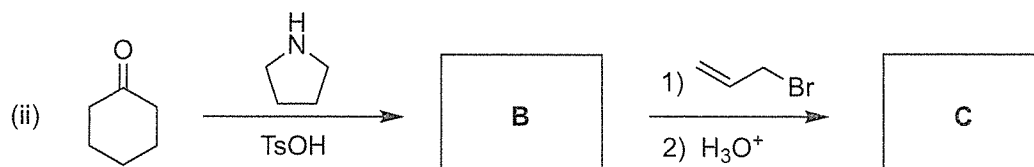
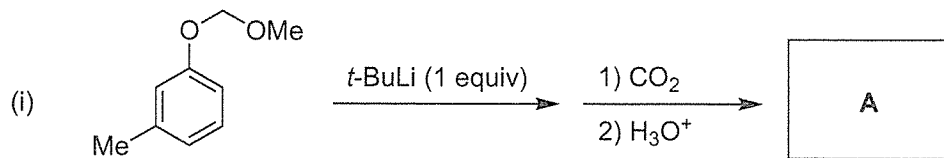


(3) 以下の ア ~ ウ の反応のうち、下線で示した反応剤の濃度を増加させても、反応速度が変化しないものを選び、答えよ。なお、下線で示した反応剤は基質に対して 1 当量から 10 当量まで増加させることとする。



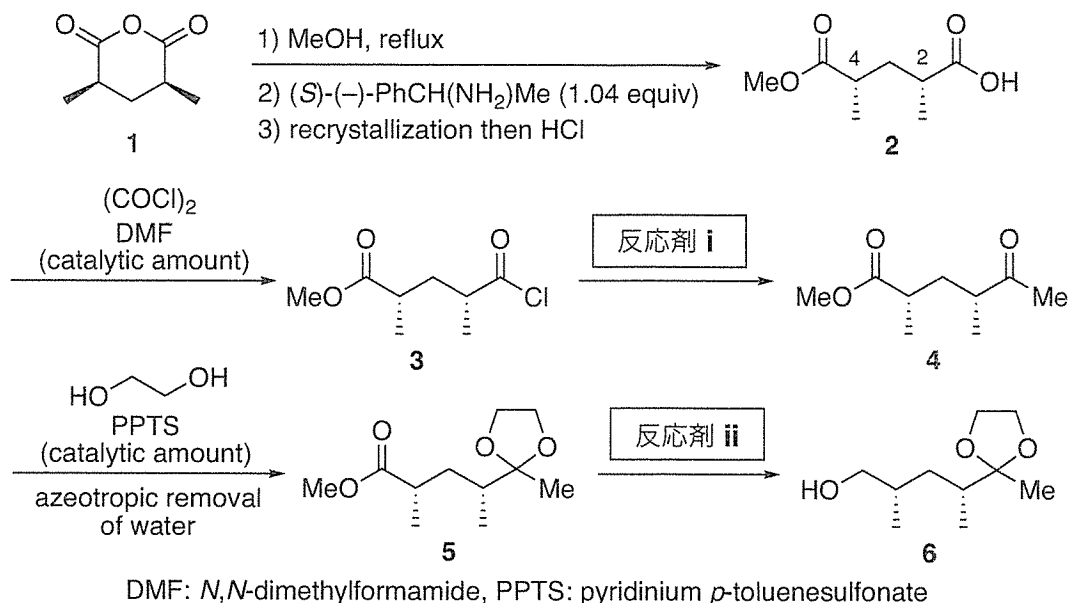
(次頁へ続く)

(4) (i) ~ (viii) に示す合成反応について、空欄 **A** ~ **I** に当てはまる最も適切な有機化合物の構造式を示せ。なお、化合物 **F, H** および **I** についてはそれらの立体化学が分かるように記せ。



(次頁へ続く)

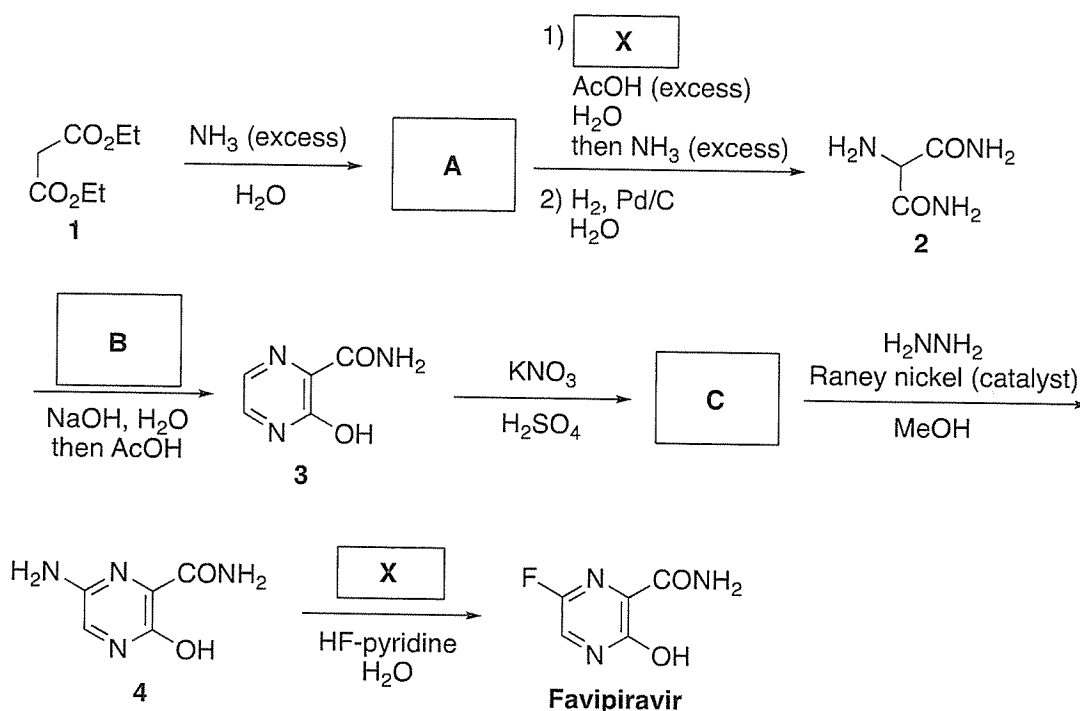
問2 抗生物質モネンシン (Monensin) の部分構造の合成に関する以下の(1)~(7)の問いに答えよ。



- (1) 酸無水物 **1** の ^1H および ^{13}C NMR スペクトルにおいて、それぞれ何種類の非等価な水素および炭素が存在するか答えよ。
- (2) 単一エナンチオマーのモノカルボン酸 **2** はメソ体の酸無水物 **1** から合成される。どのようにして単一エナンチオマーが得られるのか 1) ~ 3) の各過程を踏まえて、わかりやすく説明せよ。
- (3) モノカルボン酸 **2** の 2 位および 4 位の炭素の絶対配置を *R* または *S* で記せ。
- (4) 酸塩化物 **3** は塩化オキサリルと触媒量の DMF を用いてモノカルボン酸 **2** から合成される。DMF は塩化オキサリルと反応して系中で Vilsmeier 反応剤となり、反応が促進される。Vilsmeier 反応剤の構造式を記せ。
- (5) 反応剤 **i** として最も適切なものを以下の ア ~ エ から選び、答えよ。
 (ア) MeLi (イ) MeMgCl (ウ) Me_2CuLi (エ) Me_3OBF_4
- (6) 化合物 **4** から **5** が生成する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。
- (7) 反応剤 **ii** として最も適切なものを以下の ア ~ エ から選び、答えよ。
 (ア) LiAlH_4 (イ) $\text{NaBH}_3(\text{CN})$ (ウ) $\text{H}_2, \text{Pd/C}$ (エ) Li, NH_3

(次頁へ続く)

問3 以下に示すのは抗インフルエンザ薬 Favipiravir (アビガン®) の合成経路である。**A**~**C** はその過程における生成物または反応剤となる有機化合物, **X** は反応剤となる無機化合物である。(1) ~ (5) の問いに答えよ。



- (1) 化合物 **1** の化合物名を英語で記せ。
- (2) **A**~**C** にあてはまる構造式を記せ。
- (3) 化合物 **A** および **4** の反応には同じ反応剤 **X** が用いられている。反応剤 **X** の化学式を記せ。また, **X** が酸性条件下において両反応に共通な反応活性種を生じる機構を, 電子の流れを表す曲がった矢印を用いて記せ。
- (4) 化合物 **4** から Favipiravir が生成する反応機構を, 電子の流れを表す曲がった矢印を用いて記せ。
- (5) **3** は塩基性条件下でアニオンを形成する。最も安定なアニオンの全ての共鳴構造を記せ。

無機化学 (150点) (必須問題)

問1 F_2 および Cl_2 は工業的に有用な物質であり、主に電気分解で生産されている。これらの標準電極電位は $E^\circ(F_2/F^-)=+2.87\text{ V}$ および $E^\circ(Cl_2/Cl^-)=+1.36\text{ V}$ と大きな正の値であり、酸化的に合成するためには強い酸化剤が必要となる。このため、現状これらを大量に生産できる手法は電解酸化のみとなっている。しかし、(A) F_2 はフッ化物水溶液の電解酸化では生産することはできず、溶融したKFとHFの混合物を 90°C 程度で電気分解することにより製造されている。

上述の F_2 製造プロセスで用いられている(B)HFは沸点が 19.5°C であり、それ自身を(C)溶媒として用いることもできる。例えば、水溶媒中で酸として働く酢酸も、HF溶媒中では塩基として働く。しかし、HFは(D)ガラスを侵すなど反応性が高く、かつ毒性が強いため、その取り扱いには十分な注意が必要である。

以下の(1)～(7)の問いに答えよ。

- (1) 第二周期元素(Li～Ne)の第一イオン化エネルギーの序列を解答欄にプロットせよ。なお、横軸は原子番号、縦軸は第一イオン化エネルギーとし、エネルギーは元素間の相対値でよい。
- (2) 下線部(A)の理由を記せ。
- (3) 下線部(B)に関して、17族元素のハロゲン化水素化合物(HF, HCl, HBr, HI)の沸点の大小関係を不等号を用いて示し、その理由を簡潔に記せ。
- (4) 下線部(C)に関して、HFの自己イオン化反応式を記述せよ。
- (5) 下記文章中の空欄 ～ に当てはまる適切な語句・数値・数式等を記入せよ。

水中においてHBrとHIのどちらが強い酸であるかを知ることはできない。これは水中において、 H_3O^+ よりも強い酸をすべて H_3O^+ の酸性度まで引き下げる 効果による。ここで自己プロトリス定数が K_{sol} の溶媒を用い、ここにある酸を溶かした際の溶媒中における酸性度定数を K_a 、その共役塩基の塩基性度定数を K_b とすると、次式が成立する。

$$\text{---} \quad \text{(い)} \quad \text{---}$$

ここで、 pK_a が $< pK_a <$ の範囲にあるとき、溶媒中で酸は を受けずに強さを区別することができる。したがって、この条件を満たすHF溶媒中ではHBrとHIの強さを区別できる。

(次頁へ続く)

- (6) 下線部(D)に関して、ガラス (SiO_2) と HF の反応式を記述せよ。また、HF 溶液の使用および保存に適した容器の材質を答えよ。
- (7) フッ素は遷移金属と化合物を形成する。固体のフッ化物 MF_2 ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$) の格子エンタルピーを図 1 に示す。なお、これらの化合物中の金属イオンには 6 個の F が八面体型に配位しており、 $M\text{-F}$ 結合は等価であるとして、以下の (i) および (ii) の問いに答えよ。

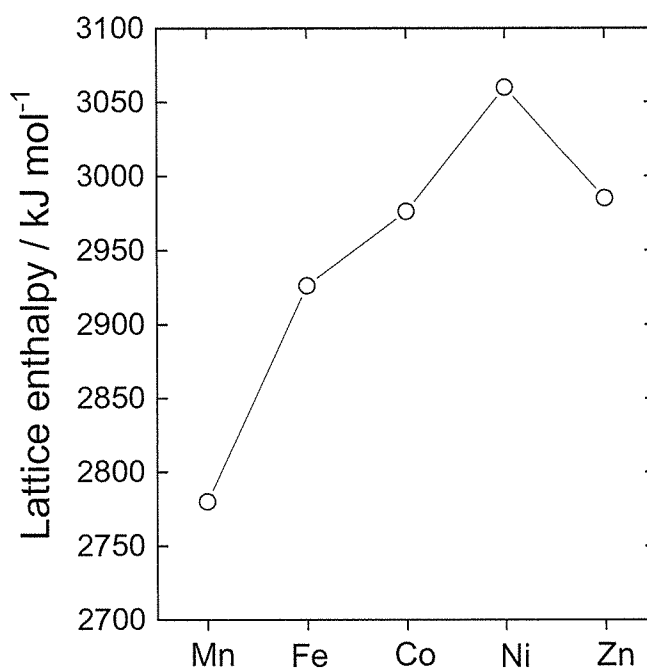


図 1 フッ化物 MF_2 ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$) の格子エンタルピー

- (i) FeF_2 の d 軌道の電子配置 (基底状態) を示せ。
- (ii) フッ化物 MF_2 ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$) の格子エンタルピーは第 4 周期 (左から右) に沿って直線的に変化せず、 NiF_2 で極大を示す。この理由を配位子場安定化エネルギー (LFSE) の観点から簡潔に説明せよ。

(次頁へ続く)

問2 銅は鉄とともに、紀元前から現代に至るまで様々な用途で人類を支えてきた重要な金属である。その性質に関わる(1)および(2)の問いに答えよ。

(1) 図2は銅のプルベ図の一例である。以下の(a)~(e)に答えよ。なお、温度を298 K, $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ の活量を1, O_2 分圧を1 bar, $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.34 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = +0.52 \text{ V}$, $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +1.23 \text{ V}$, $\ln 10 \times (RT/F) = 0.059 \text{ V}$ (F :ファラデー定数, R :気体定数, $T = 298 \text{ K}$)とせよ。

- (a) 金属Cuは酸性から中性の水溶液中において、溶存する酸素によって熱力学的に $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ へと酸化されうる。この反応の全反応式を示せ。またその電圧 E_{cell} をpHの関数で表せ。
- (b) 水分子等が関与することなく $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ が $\text{Cu}^+(\text{aq})$ へと還元される場合を想定し、この際の $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)$ の値を示せ。
- (c) $\text{Cu}^+(\text{aq})$ は容易に $\text{Cu}(\text{s})$ と $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ へ不均化するため、図2中に示されていない。この不均化反応の $\log K$ (K :平衡定数)を計算過程と共に示せ。
- (d) 酸化銅(I) (Cu_2O)はp型半導体特性を示し、光エネルギー変換材料として広く研究されている。 Cu_2O がp型特性を示す理由を簡潔に説明せよ。
- (e) $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ を原料として $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ を得る方法の1つとして、電気化学的な還元が知られている。この際に起こる反応の還元半反応式を記せ。

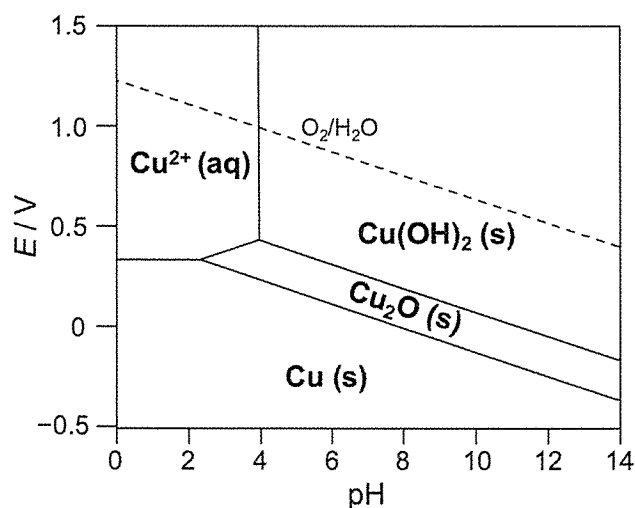


図2 銅のプルベ図の一例

(次頁へ続く)

(2) 以下の (ア) ~ (カ) に当てはまる適切な用語・記号・式等を答えよ。

Cu と Fe の合金を得ることは一般的に困難であるが、一方で Cu と Ni では両元素の原子半径が近く、また両者の純金属の結晶構造が同じ (ア) であるため、(イ) 型固溶体を形成しやすい。図 3 に Cu と Ni の二成分系の相図の一部分を示す。この際、固体の蒸気圧および溶液の蒸気圧は大気圧と比較すれば無視しうるため、Gibbs 相律において (ウ) 系とよばれる。その自由度 F は、平衡状態下にある相の数 P 、成分の数 C を用いて、 $F =$ (エ) と表される。図 3 中の状態 (i) は、Cu と Ni をモル比 3:2 で混合し、温度 T_1 で溶解させた状態に相当する。この状態から徐々に温度を下げていくと、温度 T_2 で固溶体相の析出が始まる。さらに温度が T_3 まで下がると、析出する固溶体の中に含まれる Ni の濃度は (オ) mol% となる。この状態 (iii) で析出した固溶体が全成分 (固溶体+液相) に占める割合は (カ) となる。

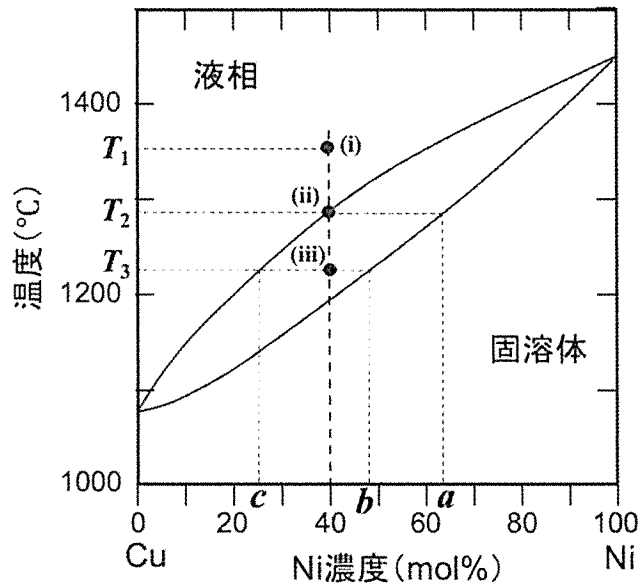


図 3 Cu-Ni 二成分系の相図