

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23年度入学資格試験問題

第1日 (平成22年8月23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 13 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)

問1 図1に、理想気体1モルのカルノーサイクルを示す。下記文中の ~ に当てはまる、最も適切な数値もしくは数式を入れよ。熱量、仕事とも、系に加えられる場合に正、系から失われる場合を負とする。数式には、体積 V_A, V_B 、温度 T_h, T_c 、気体定数 R 、定容熱容量 C_V を用いよ。但し、 C_V は温度によらず一定とする。

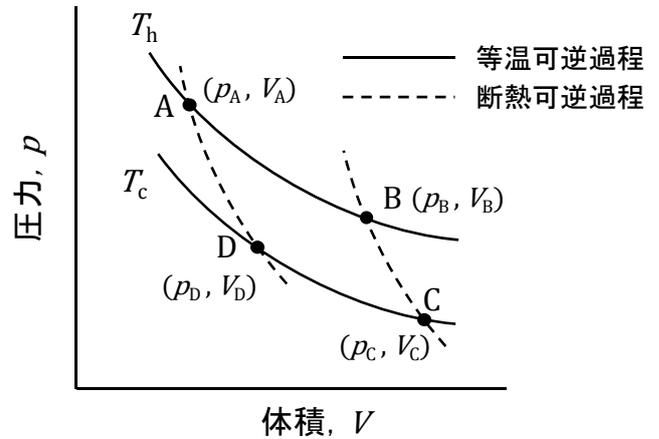


図1

A → B の過程での仕事は である。この過程における内部エネルギーの変化は である。従って、系に加えられた熱量 q_h は と書ける。これから、エントロピー変化 ΔS は と表される。一方、B → C は断熱過程なので、 ΔS は であり、このときの内部エネルギー変化 ΔU は、 C_V を用いて、 と表わせる。

一般に、熱機関の効率 ε は

$$\varepsilon = (\text{系のした仕事}) / (\text{系に加えられた熱量})$$

で定義される。C → D で系に加えられた熱量を q_c とすると、エントロピー S は状態関数であるから、 q_h/q_c は T_h と T_c を用いて と表わせる。この関係を使うと、この機関の効率 ε は、 T_h と T_c を用いて、 と表わせる。

(次頁へ続く)

問2 一般の気体1モルについて、以下の問いに答えよ。

- (1) エンタルピー H を圧力 p と温度 T の関数として表わすと、エンタルピーの全微分 dH は、以下のように表される。ケコに当てはまる適切な数式を答えよ。

$$dH = \text{ケ} dp + \text{コ} dT \quad (\text{I})$$

- (2) ジュール・トムソン膨張は等エンタルピー過程である。以下の関係を導出せよ。但し、 C_p は定圧熱容量である。

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \quad (\text{II})$$

- (3) 式(II)の左辺はジュール・トムソン係数 μ の定義である。

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$$

- (a) エンタルピー H の熱力学的状態方程式と式(II)を用いて、理想気体では $\mu=0$ であることを示せ。
- (b) 状態方程式 $p(V_m - b) = RT$ に従う気体について、 μ を C_p と b で表せ。 V_m はモル体積、 R は気体定数である。

問題 II (100点)

問1 以下の文を読み、空欄 **ア** ~ **ケ** には適当な数式や数字を、空欄 **コ** には不等号を、空欄 **サ** ~ **ス** には原子名を答えよ。但し、**オ**、**カ** には規格化された波動関数を答えよ。

エチレン型分子 $\text{XH}_2=\text{YH}_2$ の π 軌道について、ヒュッケル分子軌道法を用いて考える。原子 X, Y における原子軌道 χ_x , χ_y は、分子面に垂直な p 軌道型関数であり、規格直交化されている。 χ_x , χ_y の係数をそれぞれ C_x , C_y とする。Linear Combination of Atomic Orbital (LCAO) 近似により、 π 軌道 ϕ は χ_x , χ_y , C_x , C_y を用いて $\phi = \text{ア}$ と表わせる。 χ_x , χ_y に関するクーロン積分をそれぞれ α_x , α_y , 共鳴積分を β ($\beta < 0$) とすると、軌道エネルギー ε は永年方程式

$$\text{イ} = 0$$

を用いて計算できる。

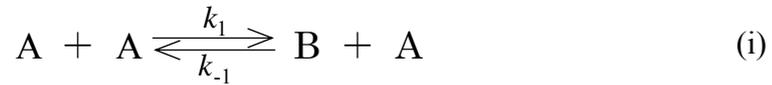
エチレン ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) では $\alpha_x = \alpha_y = \alpha_C$ であるので、 π 軌道のエネルギーは **ウ**, π^* 軌道のエネルギーは **エ** であり、対応する波動関数はそれぞれ **オ**, **カ** である。従って、 σ 結合も併せて、炭素原子間の結合次数は、基底状態では **キ**, $\pi - \pi^*$ 電子励起状態では **ク** である。

X が C, Y が N であるカチオン分子 ($[\text{CH}_2=\text{NH}_2]^+$) について、 $(C_C)^2 / (C_N)^2$ は α_C , α_N , ε を用いて **ケ** と表わされる。ここで、原子 Z (Z は C または N) について、第一イオン化エネルギー I_Z を用いてクーロン積分を $\alpha_Z = -I_Z$ として定義すると、 α_C と α_N には $\alpha_C \text{コ} \alpha_N$ なる大小関係がある。これらを用いると、基底状態における π 電子密度は **サ** に偏り、 $\pi - \pi^*$ 電子励起には負電荷が **シ** から **ス** へと移動する性質がある。

(次頁へ続く)

問2 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

分子 A が示す化学反応において、A の濃度[A]について高濃度極限では1次の反応速度式に、低濃度極限では2次の反応速度式に従うことが分かった。この反応機構のモデルとして、A 同士の衝突により活性な中間体 B が生成し、生成物 P を与えると考えられる。



k_1 , k_{-1} , k_2 は速度定数であり、A, B, P の濃度をそれぞれ[A], [B], [P]と表わす。この反応モデルにおいて、P が生成する反応速度 v_2 は $k_2 [B]$ と表わされる。従って、[B]と[A]の関係を調べる必要がある。

反応式(i)の正反応について、B が生成する速度 v_1 は、 k_1 と[A]を用いて、

$$v_1 = \boxed{\text{ア}}$$

である。また、反応式(i)の逆反応について、B が反応不活性な A に失活する速度 v_{-1} は、 k_{-1} , [A], [B]を用いて、

$$v_{-1} = \boxed{\text{イ}}$$

である。従って、反応式(i), (ii)において B が生成する正味の反応速度は、 k_1 , k_{-1} , k_2 及び[A], [B]を用いて、

$$\frac{d[B]}{dt} = \boxed{\text{ウ}}$$

と表わされる。いま、[B]が一定となる状況を考えると、

$$[B] = \boxed{\text{エ}}$$

であるので、生成物 P の速度式は、 k_1 , k_{-1} , k_2 及び[A]を用いて、

$$\frac{d[P]}{dt} = \boxed{\text{オ}}$$

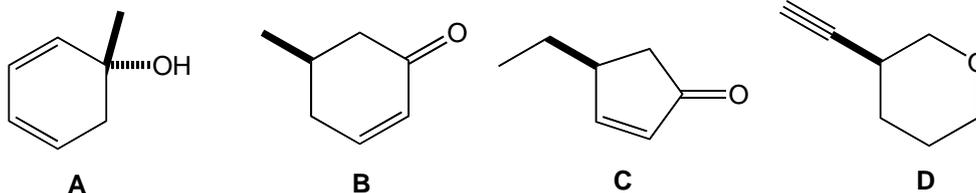
と表わされる。

(次頁へ続く)

- (1) 文中の空欄 ア ~ オ に当てはまる数式を答えよ。
- (2) A の低濃度極限では、 $v_1 \ll v_2$ とみなせる。この理由について説明し、この条件下での P の生成速度が [A] について 2 次になることを示せ。
- (3) 反応式(i)の正反応、逆反応の活性化エネルギーをそれぞれ E_1^a 、 E_{-1}^a 、反応式(ii)の活性化エネルギーを E_2^a とするとき、高濃度極限において P が生成する反応の見かけの活性化エネルギーを求めよ。

問題 III (100点)

$C_7H_{10}O$ の分子式を有する以下の光学活性化合物 **A-D** に関する以下の問いに答えよ。



問1 化合物 **A-D** のうち、 pK_a が最も小さいものを **A-D** の記号で答えよ。

問2 次の(ア)~(ウ)の 1H NMR データのうち、化合物 **C** として正しいと思われるものはどれか。(ア)~(ウ)の記号で答えよ。なお、数字はテトラメチルシランを基準とする化学シフト(ppm)を表し、括弧の中は順にシグナルの多重度 (s: 1 重線; d: 2 重線; t: 3 重線; q: 4 重線; m: その他の多重線) および水素数を示す。dd は 2 重線がさらに 2 重線に分裂したシグナルを示す。カップリング定数は省略した。

(ア) 0.90 (t, 3H), 1.40-1.48 (m, 2H), 2.34-2.44 (m, 1H), 2.81 (dd, 1H), 3.06 (dd, 1H), 6.07 (d, 1H), 6.57 (dd, 1H).

(イ) 1.33 (s, 3H), 1.65 (s, 1H), 2.13 (dd, 1H), 2.38 (dd, 1H), 5.75-5.85 (m, 2H), 5.85-5.95 (m, 2H).

(ウ) 0.96 (d, 3H), 1.75-1.85 (m, 1H), 1.88-1.97 (m, 1H), 2.00-2.08 (m, 1H), 2.77 (dd, 1H), 3.02 (dd, 1H), 6.07 (d, 1H), 6.57 (dt, 1H).

問3 化合物 **A** は不安定であり、特に酸性条件下においては速やかにある化合物に変換される。このとき生成する化合物の構造式を示し、その生成機構を、巻矢印 (curved arrow) を用いて示せ。中間体の全ての共鳴構造を描くこと。なお、共鳴構造式を描くとき、右隣の共鳴構造に変化させるときに必要な電子の動きを、巻矢印を使って示すこと。

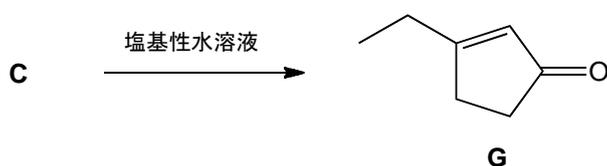
問4 化合物 **B** に対し、銅塩の存在下でメチルグリニャール反応剤を反応させたところ、アキラルな化合物が得られた。この化合物の構造を立体化学がわかるように示せ。

(次頁へ続く)

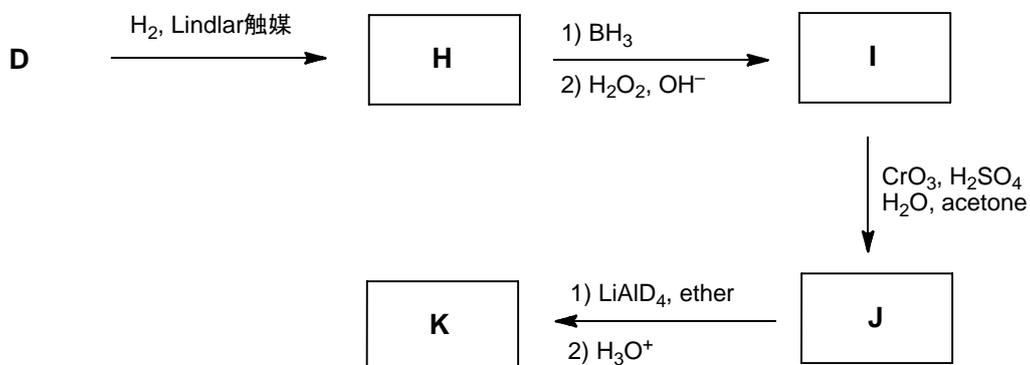
問5 化合物 **B** を、塩基性の重水(D_2O)中でしばらくかくはんし、反応の様子を追跡したところ、まず二つの水素が重水素に置換された $C_7H_8D_2O$ の分子式を有する化合物 **E** が主として生成した。次いで、ゆっくりとさらに三つの水素が重水素で置換され、最終的に $C_7H_5D_5O$ の分子式で表される化合物 **F** が生成した。これ以上の水素-重水素の交換は進行しなかった。化合物 **E** および **F** の構造式を記せ。

問6 化合物 **A** および **C** を、絶対配置を含めて英語で命名せよ。

問7 化合物 **C** は塩基性水溶液中で、化合物 **G** へ異性化した。この異性化の機構を、構造式と電子の動きを示す巻矢印を用いて説明せよ。

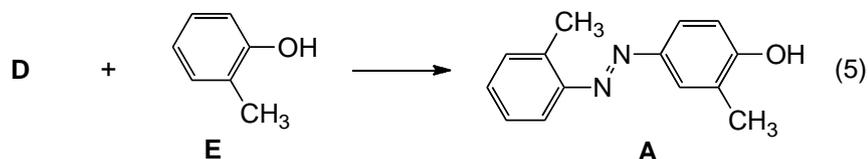
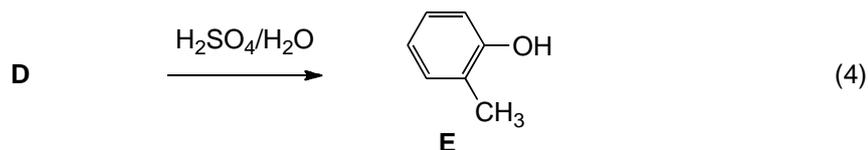
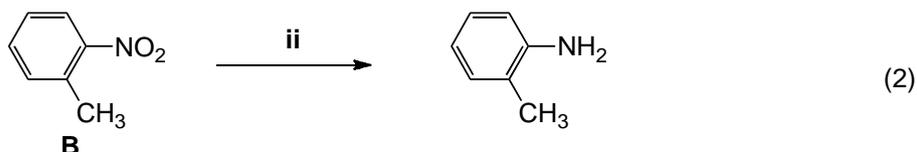
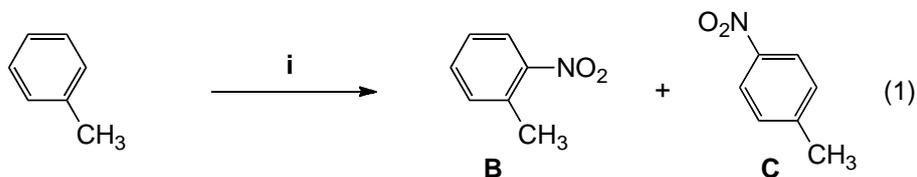


問8 化合物 **D** を出発原料として、次の式に示される一連の反応を行った。化合物 **H**、**J**、**K** の構造式を記せ。



問題 IV (100点)

アゾ色素 **A** は以下の5段階の反応で合成される。以下の問いに答えよ。



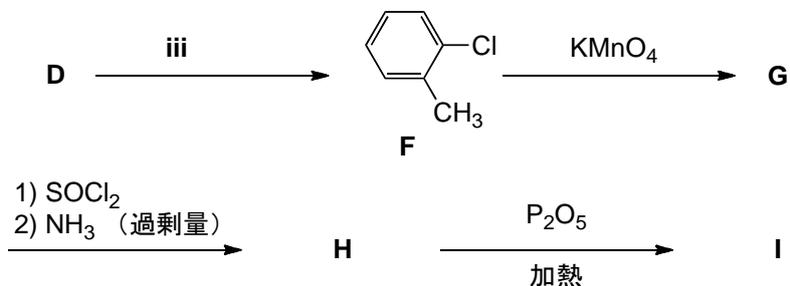
問1 反応式 (1) および反応式 (2) の反応に必要な反応剤 **i** および **ii** を、それぞれ解答欄に示せ (必要な場合は複数の反応剤を用いること)。また、反応式 (3) の生成物 **D** の構造式を解答欄に示せ。

問2 反応式 (1) の生成物 **B** および **C** の混合物に対して、塩化鉄(III)の存在下で塩素を反応させたところ、3種類の3置換ベンゼンが主に得られた。これらの構造式を示せ。

問3 反応式 (5) について、電子の動きを表す巻矢印(curved arrow)を用いて反応機構を示し、化合物 **A** が位置選択的に得られた理由を構造式を用いて説明せよ。

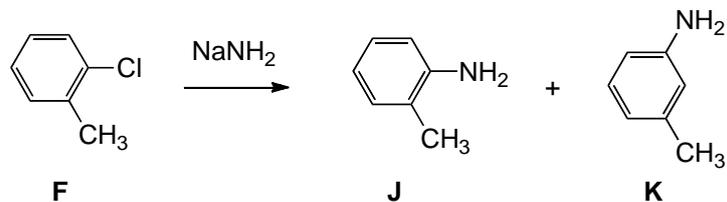
(次頁へ続く)

問4 下式に示すように、化合物 **D** を出発原料とする変換反応を行った。**iii** として適切な反応剤、**G-I** として適切な構造式をそれぞれ解答欄に示せ（必要な場合は複数の反応剤を用いること）。



問5 化合物 **B**, **E**, **F** を、芳香環の求電子的臭素化反応に対して反応性が高いものから順に並べよ。

問6 化合物 **F** にナトリウムアミド (NaNH_2) を反応させたところ、生成物は **J** および **K** の混合物であった。電子の動きを表す巻矢印を用いて反応機構を示せ。



問題 V (100点)

問 1 水分子に関連する以下の問いに答えよ。

- (1) アクア酸には、中心金属イオンに配位した水分子に酸性プロトンが存在する。 Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} のアクア酸の酸性度の序列は下のようになる。この理由を説明せよ。



- (2) 単核オキソ酸の酸の強度は、経験則である Pauling の規則を用いて推定することができる。例えば、元素 M の単核オキソ酸 $[\text{O}_p\text{M}(\text{OH})_q]$ では $\text{p}K_a \approx 8 - 5p$ と推定される。しかし炭酸では、この式から推定される酸解離定数の値と実測値 ($\text{p}K_{a1} = 6.4$) が大きく異なる。炭酸の $\text{p}K_{a1}$ の Pauling の規則による推定値を記し、このような大きな差異が見られる理由を簡潔に記せ。ただし、 K_{a1} は第一解離定数である。

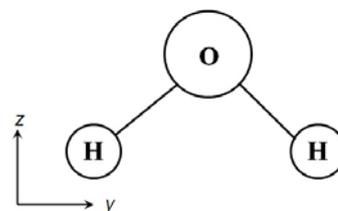
- (3) 水分子中の 2 個の水素原子の 1s 軌道から 2 個の対称適合線形結合 ϕ_+ と ϕ_- ができる。ただし、 ϕ_+ は結合性、 ϕ_- は反結合性とする。

(a) 水分子の属する点群を答えよ。

(b) 2 個の水素原子を A, B とし、それぞれの 1s 軌道を ψ_{A1s} , ψ_{B1s} と表すとき、 ϕ_+ と ϕ_- をそれぞれ ψ_{A1s} と ψ_{B1s} を用いて記せ。

(c) 下の表は、水分子の属する点群に関する指標表の一部であり、その群の対称操作と、 ϕ_+ と ϕ_- の対称型 (対称種) に対する指標を示したものである。表中の空欄 (あ) ~ (え) に適切な記号または数値を入れよ。なお、水分子は下図のような座標系に置かれていると考えよ。

	E	(あ)	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
ϕ_+	1	1	1	(い)
ϕ_-	1	(う)	(え)	1

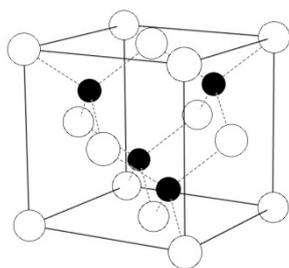


(d) 水分子中の酸素の原子軌道 ($2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) のうち、 ϕ_+ あるいは ϕ_- と重なりあって分子軌道をつくるものを、それぞれすべて答えよ。

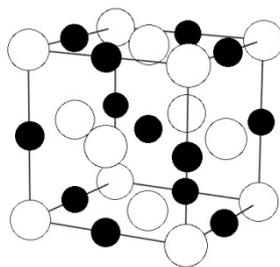
(次頁へ続く)

問2 AXの組成(A:金属イオン, X:陰イオン)で表される立方晶系のイオン性結晶について, Aに対するXの配位数が(a)4の場合, (b)6の場合, (c)8の場合を考える。以下の問いに答えよ。

- (1) (a), (b)における結晶構造を下図に示す。ここで●はA, ○はXとする。これにならって(c)における結晶構造を図示せよ。



配位数が4の場合



配位数が6の場合

- (2) (a) ~ (c)の結晶構造名(解答例:スピネル型構造)を答えよ。
- (3) (a)においてAとXが同じ元素であると仮定した場合の結晶構造名を答えよ。
- (4) A, Xのイオン半径をそれぞれ r_A , r_X ($r_A < r_X$)とする。剛体球モデルを用いて球同士が接触していると仮定したとき, (a)の場合には $r_A/r_X = 0.23$ である。(b), (c)の場合における r_A/r_X の値を求めよ。
- (5) K^+ と Br^- のイオン半径はそれぞれ 1.33 \AA , 1.96 \AA である。(4)の結果を用いてKBrの結晶構造を予測せよ。
- (6) KClは(b)の結晶構造をとる。格子定数(6.28 \AA), KとClの原子量(K: 39.1, Cl: 35.5), アボガドロ定数($6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)を用いて, KClの密度(g cm^{-3})を求めよ。

問題 VI (100点)

2価の金属イオン M^{2+} を含む pH 緩衝溶液を EDTA (エチレンジアミン四酢酸) 溶液でキレート滴定することを考える。次の点に留意して以下の問いに答えよ。

- ・濃度はすべて体積モル濃度とする。
- ・多塩基酸である EDTA の化学種のうち、4 価のアニオンである Y^{4-} のみが錯生成するとする。
- ・溶液中の M^{2+} , Y^{4-} , MY^{2-} の濃度をそれぞれ, $[M]$, $[Y]$, $[MY]$ とおく。
- ・錯生成定数 K_f を $K_f = \frac{[MY]}{[M] \cdot [Y]}$ とする。
- ・滴定前の溶液の体積および M^{2+} の濃度をそれぞれ V_M , C_M とする。
- ・滴定液の EDTA の全濃度を C_L , 滴定中に加えた体積を V_L とする。
- ・ M^{2+} の水酸化物は無視できるものとする。

問1 EDTA について以下の問いに答えよ。

- (1) Y^{4-} の分子構造を示せ。
- (2) Y^{4-} は何座の配位子か。数字で答えよ。

問2 滴定中における溶液内の金属イオンに関する質量保存 (物質収支) の条件を表わす式を記せ。

問3 溶液中の EDTA に関する質量保存 (物質収支) の条件を表わす式を記せ。ただし, EDTA の全濃度 (錯生成して MY^{2-} になっているものを除く) に対する Y^{4-} 濃度の分率を α とする。

(次頁へ続く)

問4 滴定率 ϕ を $\phi = \frac{V_L C_L}{V_M C_M}$ と定義すると、上記の2つの質量保存の式および

$K_f = \frac{[MY]}{[M] \cdot [Y]}$ から、 ϕ は次式のように導かれる。この式を導出せよ。

$$\phi = \frac{1 - \frac{[M]}{C_M}}{\frac{1}{1 + \frac{1}{K_f \alpha [M]}} + \frac{[M]}{C_L}}$$

問5 以下の(1)～(3)の場合における $[M]$ を問4の ϕ の式から導け。

- (1) $\phi = 0$ (滴定前)
- (2) $\phi = 1$ (当量点)
- (3) $\phi = 2$ (当量点の倍の滴定量)

ただし、(2)については $K_f \alpha [M] \gg 1$ を用いた近似解を求めてもよい。

問6 以下の条件下における滴定曲線 (pM を V_L に対してプロットした図) を描け。

ただし、 $pM = -\log_{10} \{ [M] / (\text{mol dm}^{-3}) \}$ とする。

- ・ 図に $\phi = 0, 1, 2$ のときの点 (V_L, pM) の座標を明示すること。
- ・ 溶液の pH を下げると滴定曲線がどう変化するかを図示すること。

滴定条件

$$C_M = C_L = 0.020 \text{ mol dm}^{-3}, \quad K_f = 1.0 \times 10^{13} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3, \quad \alpha = 0.10, \quad V_M = 0.050 \text{ dm}^3$$