

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27年度入学資格試験問題

第1日 (平成26年8月25日)

基礎科目

《600点》

注意 : 問題は問題 I ~ VI の合計 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 理想気体と実在気体の性質の違いについて、以下の問いに答えよ。

- (1) 図1は、温度 0 °C の三種類の実在気体（水素，メタン，エテン）に対して、以下の(i)式で定義される圧縮率因子 Z （理想気体では常に1に等しい）と圧力 p の間のおおよその関係を示したグラフである。

$$Z = \frac{pV_m}{RT} \quad (i)$$

ただし V_m は気体のモル体積， T は絶対温度， R は気体定数を表す。水素に相当するグラフは A，B，C のいずれか。理由を付して答えよ。

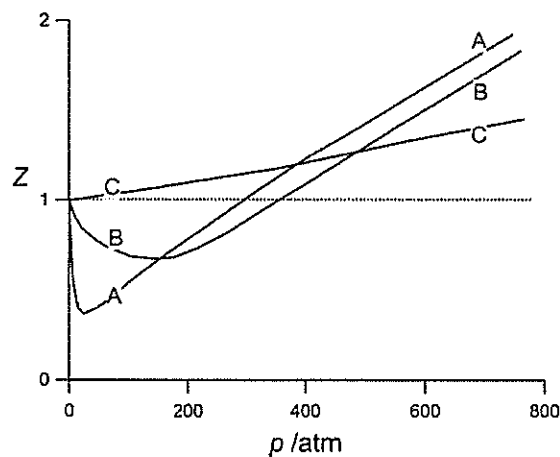


図1

- (2) 実在気体の圧縮率因子 Z は， B と C をそれぞれ第二および第三ビリアル係数として、次の式で与えられる。

$$Z = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \quad (ii)$$

また実在気体の近似的状態方程式として、次のファンデルワールスの式が知られている。

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (iii)$$

ファンデルワールスの式が適用できる気体の第二ビリアル係数 B をファンデルワールスの定数 a と b を用いて表せ。ただし $b/V_m \ll 1$ とせよ。

(次頁へ続く)

(3) 等温での圧縮（体積 V の変化）による内部エネルギー U の変化を表す次式の偏微分は内部圧ともよばれる。

$$\pi_T \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \quad (\text{iv})$$

(a) エントロピー S と体積 V の関数とみなした内部エネルギー U の全微分（以下の(v)式）とマクスウエルの関係式の一つ（以下の(vi)式）を用いて、内部圧 π_T を圧力 p と温度 T の関数として表す式を記せ。

$$dU = T dS - p dV \quad (\text{v})$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (\text{vi})$$

(b) 上で得られた式を用いて、

(ア) 理想気体

(イ) ファンデルワールスの式が適用できる気体

のそれぞれについて内部圧を求めよ。

問2 等しい容積 V を有する二つの室がストップコックで分離され、そのそれぞれに 1 mol の理想気体 A と 3 mol の理想気体 B がそれぞれ圧力 p_1 と p_2 で入っている（図2）。気体 A が入った室は摩擦のないピストンを介して外圧（ p_{ex} ）とつりあっている（ $p_1 = p_{\text{ex}}$ ）。両室の最初の温度は T で、同じ温度 T の熱浴とは外壁を覆う断熱材で隔てられているとする。以下の問いに答えよ。ただし気体定数は R とせよ。

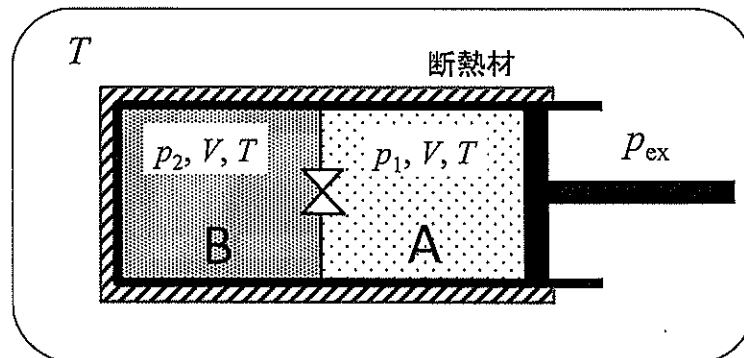
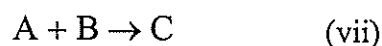


図2

(次頁へ続く)

- (1) ある時刻にストップコックを開いたところ、気体 A と B は速やかに混合し、その圧力は外圧 p_{ex} に等しくなったが、温度は $T - \Delta T$ に低下した。混合気体はやはり理想気体として振舞い、気体 A と B の定容モル熱容量はいずれも C_V で与えられ温度によらないものとする。 ΔT を p_{ex} , V , C_V , および R を用いて表せ。
- (2) 上記の混合後、断熱材を取り去ると、気体の温度は再び T に戻った。この状態での系のエントロピーは、混合前の状態と比べてどれだけ変化したか、符号を含めて答えよ。
- (3) 気体の温度が再び T に戻った後、ピストンを固定し混合気体の体積を一定に保ったところ、以下の (vii) 式で表される二次反応により、理想気体として振舞う別の物質 C が生成した。その反応速度定数を k とする。反応は非常に遅く、ピストンを固定した後の時間のみを考慮すればよいとする。



- (a) A の分圧がピストンを固定した直後の半分になる時間 $t_{1/2}$ (半減期) を k と V で表せ。
- (b) その時の混合気体の圧力を p_{ex} を用いて表せ。

問題 II (100点)

以下の文を読み、各問いに答えよ。必要ならば以下の値を用いよ。

$$\begin{aligned} \text{電気素量 } e &= 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}, \text{ 電子の質量 } m = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}, \\ \text{プランク定数 } h &= 6.6 \times 10^{-34} \text{ J s}, \text{ 1気圧 } = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \end{aligned}$$

半径 R の球対称な中空に電子が閉じ込められる場合の電子の波動関数について考える。球の中心からの距離を r とするとポテンシャル $V(r)$ は

$$V(r) = \begin{cases} 0 & (0 \leq r < R) \\ \infty & (r \geq R) \end{cases} \quad (1)$$

と書ける。

球対称なポテンシャル $V(r)$ のもとでエネルギー E で運動する質量 m の粒子のシュレーディンガー方程式は、軌道角運動量量子数が 0 のときには、次のようになる。

$$-\frac{\hbar^2}{2mr} \frac{d^2(r\varphi(r))}{dr^2} + V(r)\varphi(r) = E\varphi(r) \quad (2)$$

ここで \hbar はプランク定数 h を 2π でわったものである。

波動関数 $\varphi(r)$ に r をかけた関数を $\Phi(r) = r\varphi(r)$ とおくと、式(2)は以下のようにまとめられる。

$$\begin{cases} \frac{d^2\Phi(r)}{dr^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \Phi(r) = 0 & (0 \leq r < R) \\ \Phi(r) = \boxed{\mathbf{A}} & (r \geq R) \end{cases} \quad (3)$$

ここで $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ とおくと、式(3)の $0 \leq r < R$ の範囲における $\Phi(r)$ の一般解は、 A と B を任意の係数として、

$$\Phi(r) = A \sin(kr) + B \cos(kr) \quad (4)$$

と書くことができる。

(次頁へ続く)

次に境界条件を満たす解を求める。 $r = 0$ で波動関数のとる値, $\Phi(0) = 0$ から, $\Phi(r) = \text{B}$ となる。また $r = R$ での波動関数の連続の条件, $\Phi(R) = 0$ から, エネルギー E は式(5)のように量子数 n で指定される離散的な値 E_n をとることが導かれ, 対応する波動関数 $\varphi(r) = \varphi_n(r)$ は, 規格化定数を無視すると式(6)となることがわかる。

$$E_n = \text{C} n^2 \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (5)$$

$$\varphi_n(r) = \frac{\text{D}}{r} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (6)$$

ここで基底状態 ($n = 1$) の電子が半径 R の中空の壁を押す力の平均値 F は,

$$F = -\frac{dE_1}{dR} \quad (7)$$

となるので, 基底状態の電子が壁に及ぼす圧力 P は,

$$P = \frac{F}{\text{E}} = \text{F} \quad (8)$$

となる。式(8)を使って半径 0.1 nm の球内に基底状態の電子を閉じ込める際に必要な圧力を試算すると G 万気圧という高圧であることがわかる。

問1 文中の A ~ G にあてはまる数値, 数式, 関係式を答えよ。 G は有効数字 2 桁で答えよ。

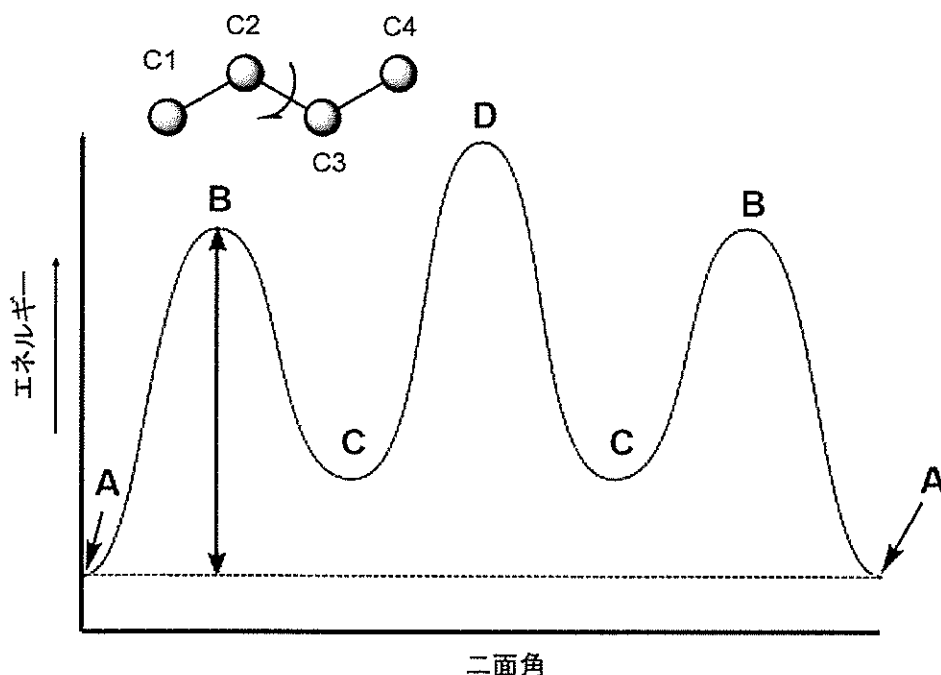
問2 電子の波動関数の絶対値の 2 乗の値が意味するところを書け。

(次頁へ続く)

- 問3 基底状態にある電子が、原点から半径 r で厚さ dr の球殻内に見いだされる確率を $D(r)dr$ と表わすとき、 $D(r)$ を動径分布関数と呼ぶ。動径分布関数 $D(r)$ を式で示せ。ただし $D(r)$ は規格化されているものとする。
- 問4 (a) $D(r)$ を用いて基底状態にある電子の原点からの平均距離を求める式を書け。
(b) 基底状態にある電子の原点からの平均距離を計算せよ。
- 問5 電子の基底状態における正確なエネルギーは、文中の式(5)から求まるが、不確定性原理 ($\Delta r \cdot \Delta p \geq \hbar/2$; Δr と Δp は、電子の位置 r と運動量 p の観測値の不確かさの程度を表わす) の要請からも基底状態のエネルギーの大きさを見積もることができる。実際に導出の過程を示して基底状態のエネルギーの大きさを見積もれ。ここで運動量 p の平均は 0 であるから $\Delta p = |p|$ と考えてよいものとする。

問題 III (100点)

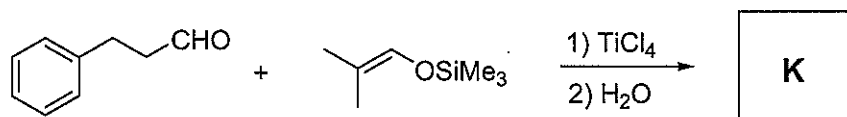
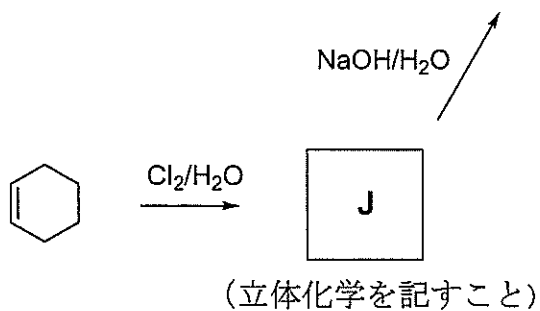
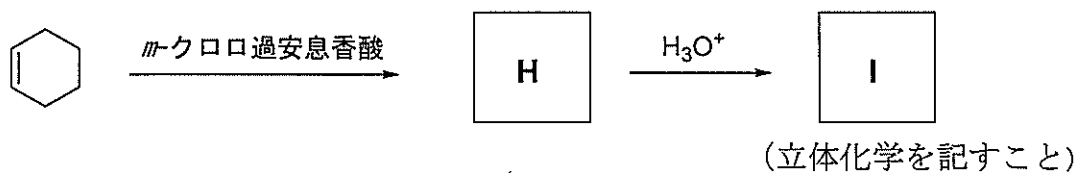
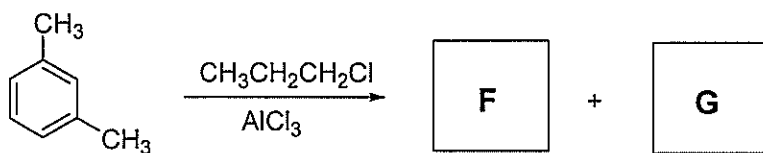
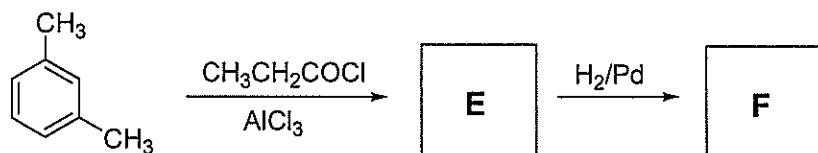
問1 下図はブタンのC2-C3結合を回転した際に生じる各立体配座A~Dのポテンシャルエネルギーを二つのメチル基の二面角(C1-C2-C3が作る平面とC2-C3-C4が作る平面のなす角)に対して示したグラフである。以下の問いに答えよ。



- (1) 立体配座 **C** と **D** を Newman 投影式を用いて示せ。また、この配座はそれぞれ何と呼ばれているか記せ。
- (2) エタンとプロパンの炭素-炭素結合の回転障壁はそれぞれ、12 kJ/mol と 14 kJ/mol である。立体配座 **B** は立体配座 **A** に比べてどの程度不安定か。kJ/mol を単位として答えよ。また、その算出方法も示すこと。ただし、各配座における置換基間の相互作用には加成性があるものとする。
- (3) 「立体配座」の英訳を記せ。
- (4) ブタンの各立体配座間は相互変換可能であるが、一般的に立体異性体間は相互変換出来ない。鏡像関係にない立体異性体を何と呼ぶか、答えよ。

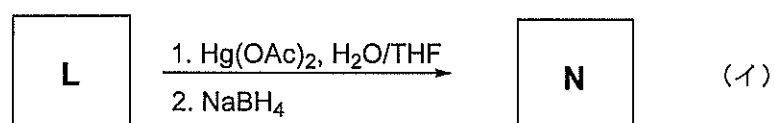
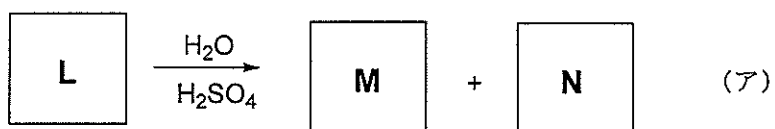
(次頁へ続く)

問 2 以下の空欄 E~K に当てはまる最も適切な化合物の構造式を記せ。ただし、化合物 F の分子量は化合物 G と同じである。また、化合物 I と J はその立体化学が分かるように記せ。ただし、エナンチオマーを区別する必要はない。



(次頁へ続く)

問3 3-Methyl-1-butene (**L**) を用い、式 (ア)、(イ) に示す条件で反応を行ったところ、式 (ア) ではアルコール **M** とアルコール **N** が混合物として得られたが、式 (イ) ではアルコール **N** のみが得られた。以下の問いに答えよ。



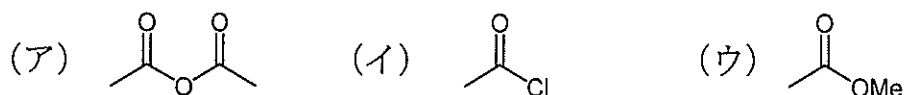
- (1) 化合物 **L** およびアルコール **M**, **N** の最も適切な構造式を記せ。
- (2) 式 (ア) でアルコールが混合物として得られるのはなぜか。中間体の構造を明記して説明せよ。
- (3) 3-Methyl-1-butanol を **L** から合成する方法を記せ。

問題 IV (100点)

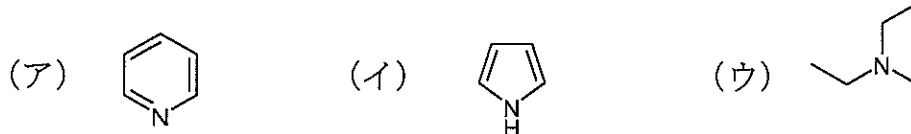
問1 以下の問いに答えよ。ただし、解答は下の例にならって(ア)、(イ)、(ウ)の順を不等号を用いて記せ。

解答例： (ア) > (イ) > (ウ)

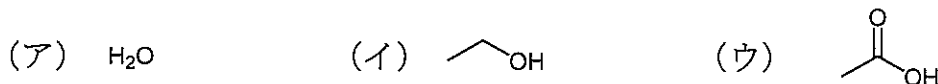
(1) アルカリによる加水分解を受けやすい順に並べよ。



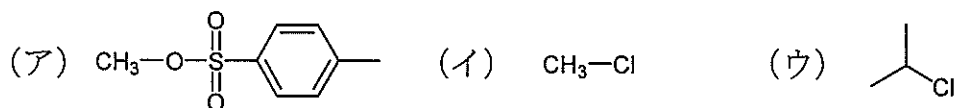
(2) 塩基性の強い順に並べよ。



(3) 酸性の強い順に並べよ。



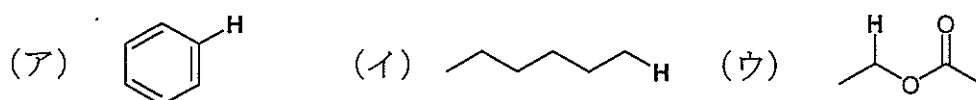
(4) $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応が起こりやすい順に並べよ。



(5) $\text{S}_{\text{N}}1$ 反応が起こりやすい順に並べよ。

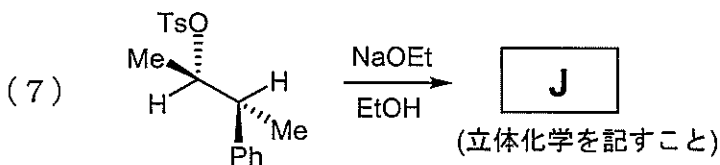
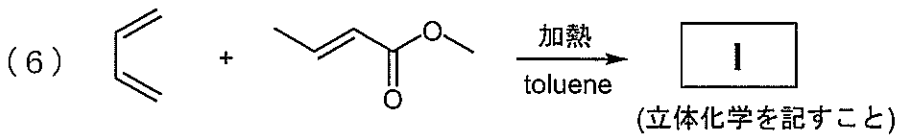
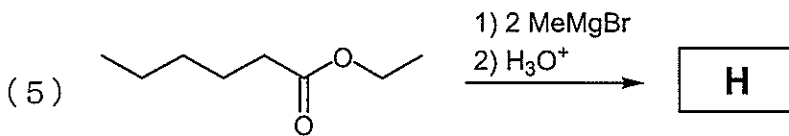
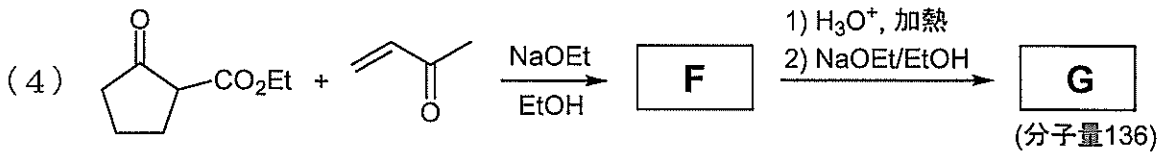
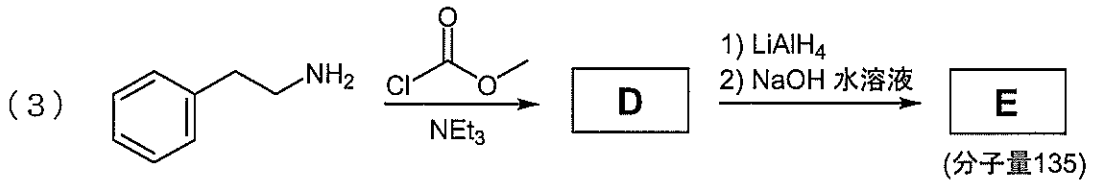
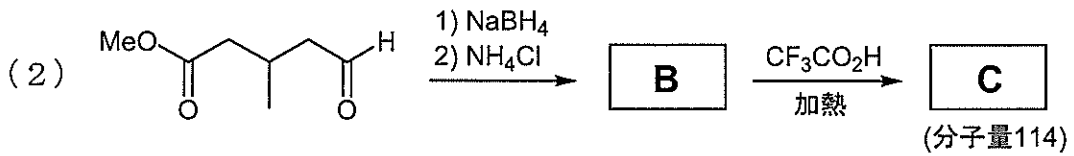
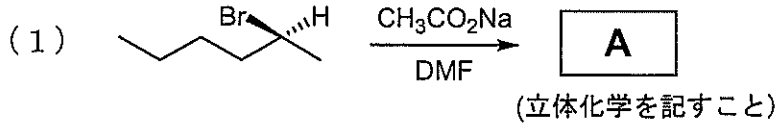


(6) 下図の太字で示した水素の $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 中) ケミカルシフトが TMS を基準物質として、より大きな正の値を示す順に並べよ。



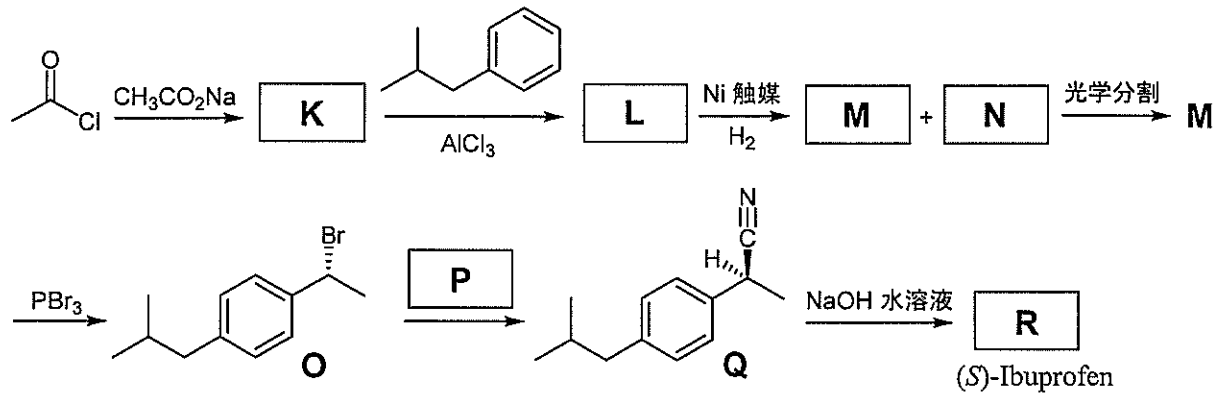
(次頁へ続く)

問2 以下の(1)～(7)に示す有機合成反応について、空欄A～Jに当てはまる最も適切な有機化合物の構造式を記せ。なお、Iについてエナンチオマーを区別する必要はない。



(次頁へ続く)

問3 (*S*)-Ibuprofen の合成反応に関する以下の問いに答えよ。



(1) 空欄 **K**, **L**, **M**, **N**, **R** に当てはまる適切な有機化合物の構造式を記せ。ただし、化合物 **M**, **N**, **R** については立体化学がわかるように記せ。

(2) 化合物 **O** から **Q** への反応に必要な適切な反応剤 **P** の化学式を示せ。また、本反応に適していると考えられる溶媒を以下の (ア) ~ (オ) から選べ。

(ア) H_2O (イ) CH_3OH (ウ) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (エ) $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ (オ) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$

(3) 化合物 **Q** から (*S*)-Ibuprofen (**R**) を合成するアルカリ加水分解反応は、アミドを經由して2段階で進行する。この反応の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。

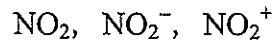
問題 V (100 点)

問 1 以下の問いに答えよ。

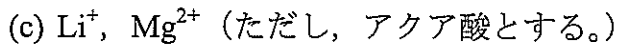
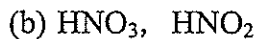
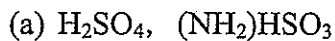
- (1) 異核 2 原子分子 NO の基底状態における分子軌道エネルギー準位の序列は、次のようになる。なお、以下に示す分子軌道は、各原子の原子価殻軌道を用いて組み立てられるものである。

$$(1\sigma) < (2\sigma) < (3\sigma) < (1\pi) < (2\pi) < (4\sigma)$$

- (a) NO の基底状態の電子配置を記せ。
- (b) NO の結合次数を求めよ。なお、計算過程も記述すること。
- (c) NO, N₂, O₂ のうち常磁性を示さない分子をすべて答えよ。
- (d) 次に示す分子およびイオンのルイス構造を O-N-O 結合角の大きい順に解答欄の左から順に描け。



- (2) 次の酸の組み合わせのうち、酸性度が大きいものを選んで解答欄に記し、その理由も簡潔に説明せよ。



- (3) CO₂ について、以下の問いに答えよ。

(a) CO₂ の属する点群を記せ。また、振動の自由度はいくつあるか答えよ。

(b) CO₂ の逆対称伸縮振動は、赤外活性である。この振動モードのラマン活性の有無について、理由とともに記せ。

(次頁へ続く)

問2 下図は酸性溶液中における酸素のフロスト図である。フロスト図とは元素 X について N 価の X^N が X^0 になる半反応式 $X^N + Ne^- \rightarrow X^0$ の標準（電極）電位を E° としたとき、酸化数 N に対して NE° をプロットしたものである。

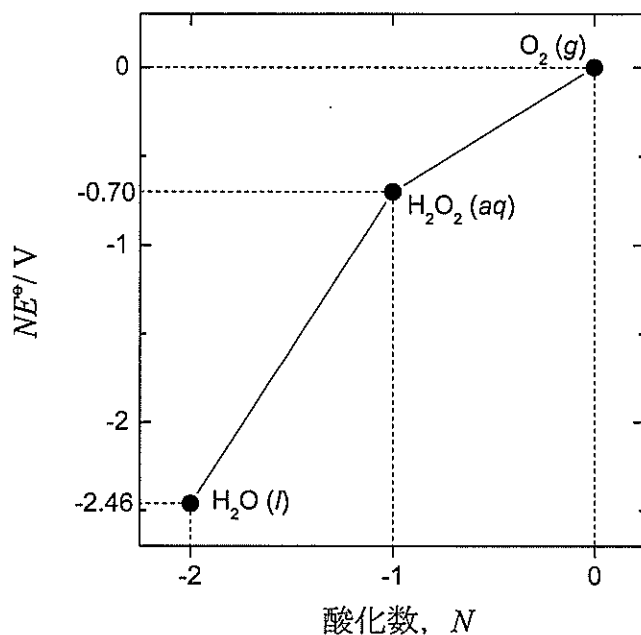


図1 酸性溶液中における酸素のフロスト図

- (1) 過酸化水素は、酸化剤および還元剤としての性質を示す。それぞれに対応する半反応式を記述せよ。
- (2) 過酸化水素は、酸性溶液中で不均化することが知られている。この理由をフロスト図から求めた標準（電極）電位を用いて説明せよ。
- (3) 過酸化水素と Fe^{2+} が共存する水溶液系を考える。このとき、 Fe^{2+} は過酸化水素を還元することができるか、熱力学的に考察せよ。ただし、 $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = +0.77$ V とする。また、活量はすべて1とせよ。

(次頁へ続く)

問3 岩塩型構造を有するイオン性固体MX (M^+ :カチオン, X^- :アニオン) について, 以下の問いに答えよ。

- (1) 格子中の1つのカチオンに着目する。このときの第2近接イオンの数およびイオン種を答えよ。また, 最近接カチオン—アニオン間の距離を R として, 中心カチオンから第2近接イオンまでの距離を求めよ。
- (2) 設問(1)と同様に, 第3近接イオンの数およびイオン種を答えよ。また, 中心カチオンから第3近接イオンまでの距離を求めよ。
- (3) イオン性固体MXの格子エンタルピー (ΔH_L°) を表1に示す熱力学的パラメーターを用いて表せ。

表1

	エンタルピー変化
MX(s)の標準生成エンタルピー	ΔH_f°
M(g)から $M^+(g)$ へのイオン化エンタルピー	ΔH_{ion}°
$X_2(g)$ の標準解離エンタルピー	$X_2(g) \rightarrow 2X(g)$ ΔH_{dis}°
X(g)の電子取得エンタルピー	ΔH_{eg}°
M(s)の標準昇華エンタルピー	ΔH_{sub}°

- (4) 岩塩型構造を有する次の3種類の化合物について, 格子エンタルピーの大小関係を示し, その理由を説明せよ。

NaF, MgO, NaI

問題 VI (100点)

問1 酢酸アンモニウム ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 水溶液の緩衝能に関する以下の問いに答えよ。酢酸の酸解離定数 $K_{a1} = 10^{-4.74}$, アンモニウムの酸解離定数 $K_{a2} = 10^{-9.26}$, 水の自己プロトリス定数 $K_w = 10^{-14.00}$ を用いよ。活量係数はすべて1とせよ。また, 濃度にはモル濃度を用い, 単位 mol dm^{-3} を M と表記する。

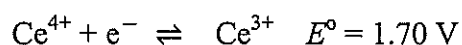
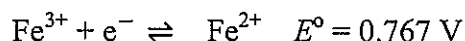
- (1) 以下の水溶液の pH を計算し, 有効数字3桁で記せ。なお, 計算過程も記すこと。
- (a) 0.100 M CH_3COOH 水溶液
 - (b) 0.100 M NH_3 水溶液
 - (c) 0.100 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 水溶液
- (2) 0.100 M の HCl 水溶液 100 mL に 0.100 M の $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 水溶液を加えることによって, 穏和に中和することを考える。これは, 強酸の弱塩基による滴定とみなすことができる。ここで加えた体積を V mL とする。
- (a) 縦軸 pH, 横軸 V の図を描け。ただし, $V = 0, 100, 200$ mL における pH の値を図中に明記すること。それぞれの V における pH の計算過程もあわせて記せ。
 - (b) $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 水溶液の代わりに CH_3COONa 水溶液を用いた。このときの pH- V 図は, (a) の pH- V 図と比べると, どのように変化するか簡潔に述べよ。また, CH_3COONa ではなく $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ を用いる利点を述べよ。

(次頁へ続く)

問2 以下の問いに答えよ。ただし、 $(RT/F) \times \ln 10 = 0.0592$ とする (R : 気体定数, $T = 298 \text{ K}$, F : ファラデー定数)。

(1) 1 M HClO_4 水溶液中に溶解している Fe^{2+} を Ce^{4+} で滴定する。このとき指示電極には白金電極を用い、飽和カロメル電極を参照電極として両電極間の電圧をモニターする。飽和カロメル電極の電位は 0.241 V である。

また、指示電極では、以下の2つの反応が平衡である。



ここで、 E° はそれぞれ $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}] = 1$ および $[\text{Ce}^{3+}]/[\text{Ce}^{4+}] = 1$ のときの電位 (式量電位) である。

(a) $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}] = 100$ のときのセル電圧を求めよ。

(b) 当量点のときのセル電圧を求めよ。

(2) 半電池セルを2つ組み合わせて、ポテンショメトリー (電位測定法) を行う場合、それぞれのセルの溶液の電解質組成が一般に異なるため、この異種溶液間には液間電位が発生する。この液間電位を小さくするために塩橋が用いられることが多い。

(a) 液間電位がなぜ発生するのか、簡潔に説明せよ。

(b) 塩橋には塩化カリウムや硝酸カリウムを寒天に固めたものを一般に使用する。この理由を述べよ。