

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29年度入学資格試験問題

第1日 (平成28年8月22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12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)

以下の文章を読んで、各問いに答えよ。

n モルの理想気体からなる系の Gibbs エネルギー G (Gibbs の自由エネルギー) について考えよう。 G は示量性なので 1 モルあたりの Gibbs エネルギーを G_m とおけば、

$$G = nG_m \quad (1)$$

である。 G_m をモル Gibbs エネルギーと呼ぶ。

一方、温度 T 、圧力 P 、モル数 n の関数である Gibbs エネルギー G の全微分は、 V 、 S をそれぞれ系の体積ならびにエントロピーとすれば、

$$dG = VdP - SdT + \mu dn \quad (2)$$

で与えられる。式(2)は全微分であるから、 μ は、

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} \quad (3)$$

であり、部分モル Gibbs エネルギーと呼ばれる。この量は、系のモル数に増減があるとき、系の Gibbs エネルギーの単位モルあたりの変化量を表す。

Gibbs エネルギーの場合、モル量 G_m と部分モル量 μ は一致する。すなわち、

$$\mu = G_m \quad (4)$$

である。しかし、任意の熱力学量に関しては、(A) 必ずしもモル量と部分モル量は一致しない。

さて、ここで式(1)を改めて書けば、

$$G = n\mu \quad (5)$$

となる。この式(5)を微分したものと、式(2)は等しいので、これらを比べると、

$$d\mu = \boxed{\text{(ア)}} \quad (6)$$

が得られる。ここで、モル体積 V_m ならびにモルエントロピー S_m を用いた。

式(6)から、温度 T のときの、任意の圧力 P における理想気体の部分モル Gibbs エネルギーの表式が次のように求められる。

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (7)$$

ここで、 R は気体定数、 P^0 は標準圧であり、 μ^0 は圧力 P^0 のときの部分モル Gibbs エネルギーである。

(次頁へ続く)

次に、式(7)を用いて、二種の理想気体の混合について考えよう。

圧力 P の二種の理想気体 1, 2 が、それぞれ n_1 , n_2 モルずつ別々の容器に封入され、温度 T の熱浴に接している。これらの容器を連結させ気体を混合させた。混合後も全圧は変わらず P であった。一方、混合後は、理想気体 1, 2 の分圧はそれぞれのモル分率 x_1 , x_2 を用いると、 (イ) (ウ) となる。ただし、 $x_1 + x_2 = 1$ である。系の Gibbs エネルギーは、理想気体 1, 2 のモル Gibbs エネルギー μ_1 , μ_2 を用いると

$$G = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 \quad (8)$$

で表される。 μ_1 , μ_2 は、式(7)を用いて計算することができる。

混合前と混合後の Gibbs エネルギー G_i , G_f から、混合 Gibbs エネルギー $\Delta_{\text{mix}}G$ を計算すると、

$$G_f - G_i = \Delta_{\text{mix}}G = n_T RT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (9)$$

となった。ここで n_T は、 $n_T = n_1 + n_2$ である。明らかに、混合 Gibbs エネルギーは負であり、理想気体の混合は、自発的に起こる現象であることがわかる。

問 1 下線部(A)に関して以下の問いに答えよ。

(1) 以下の(a)-(d)の量のうち、単一成分系でのモル量と部分モル量が一致するものを全て挙げよ。

(a) エントロピー (b) 体積 (c) 内部エネルギー (d) エンタルピー

(2) n モルの理想気体からなる系の Helmholtz エネルギー A (Helmholtz の自由エネルギー) は、 $A = G - PV$ と表すことができる。(a) 部分モル Helmholtz エネルギー、(b) モル Helmholtz エネルギー、を求めよ。必要であれば、モル体積 V_m ($V_m = V/n$) を用いても良い。

問 2 文章中 (ア) の中に入る適切な数式を求めよ。導出過程も示せ。

問 3 式(6)のような関係式の名称として適切なものを以下の(a)-(c)から選べ。

(a) Gibbs-Helmholtz (b) Gibbs-Duhem (c) Gibbs-Thomson

問 4 文章中 (イ) (ウ) の中に入る適切な数式を求めよ。

(次頁へ続く)

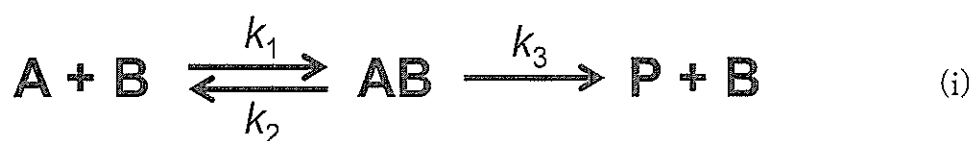
問5 式(9)を導出せよ。

問6 式(9)から混合エントロピー $\Delta_{mix}S$ を求めよ。

問7 温度 T における混合 Gibbs エネルギーは、混合エンタルピー $\Delta_{mix}H$ と混合エントロピー $\Delta_{mix}S$ を用いて、 $\Delta_{mix}G = \Delta_{mix}H - T\Delta_{mix}S$ と表される。
混合エンタルピー $\Delta_{mix}H$ を計算し、理想気体の混合には、発熱、吸熱が起こるのか、あるいは、どちらも起こらないかを答えよ。

問題 II (100点)

化合物 **A** と **B** が化合物 **AB** との平衡状態にあり, **AB** はさらに自発的に反応して生成物 **P** を与え, **B** が再生する反応を考える。反応速度定数をそれぞれ下の式(i)のとおりとする。最初, 系内には **A**, **B** のみが存在し, 初期濃度がそれぞれ A_0, B_0 であるとする。時刻 t での **A**, **B**, **AB**, **P** の濃度を $[A], [B], [AB], [P]$ とする。これらは t の関数として表される。 $[AB]$ に対する定常状態近似を用いて反応式(i)を考えてみよう。以下の問いに答えよ。



問 1 **B** のような物質は何と呼ばれるか記せ。

問 2 **P** の生成速度 $\frac{d[\text{P}]}{dt}$ を $k_3, [AB]$ で表せ。

問 3 $[AB]$ について定常状態の近似が成立することをを用いて, $[AB]$ を $k_1, k_2, k_3, [A], [B]$ で表せ。

問 4 定数 K を $K = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$ と定義する。 $[AB]$ を $K, [A], B_0$ で表せ。

問 5 「**A** が **B** に比べて大過剰存在するので反応初期の時間領域では $[A]$ は時間によらず A_0 とおいてよい」という条件を用いて **P** の反応初期の生成速度 $\frac{d[\text{P}]}{dt}$ を K, A_0, B_0, k_3 で表せ。

問 6 **A** が **B** に比べて大過剰存在するという条件のもとで B_0 を一定にして, **A** の初期濃度 A_0 を変化させる実験を行った。反応初期における **P** の生成速度 $\frac{d[\text{P}]}{dt}$ の上限はいくらか。 B_0, k_3 で表せ。

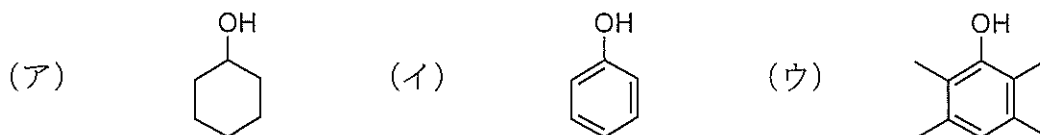
問 7 **B** の初期濃度 B_0 を一定にして, **A** の初期濃度 A_0 を変化させ, **P** の反応初期の生成速度 $\frac{d[\text{P}]}{dt}$ を測定する実験を行うことにより, K と k_3 の値を求めることができるが, k_1 と k_2 の値を別々に求めることはできない。どのような実験を行えば, k_1 と k_2 の値を別々に求めることができるか簡潔に書け。

問題 III (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い (ア), (イ), (ウ) の順を、不等号を用いて記せ。

解答例: (ア) > (イ) > (ウ)

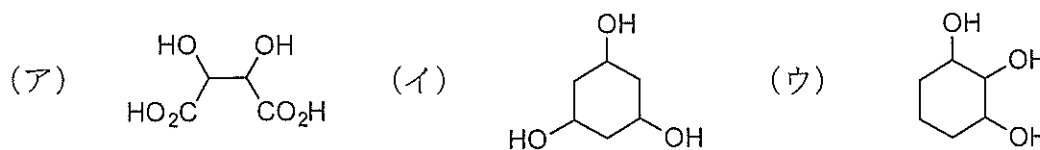
(1) 酸性度の高いものから順に並べよ。



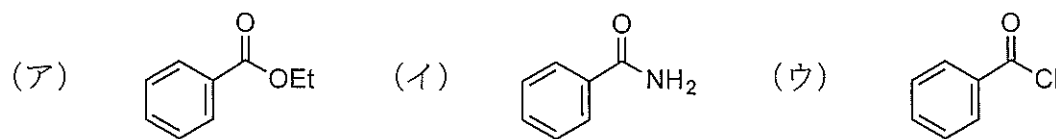
(2) 塩基性度の高いものから順に並べよ。



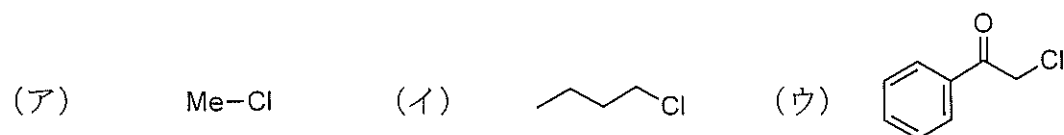
(3) 立体異性体の数の多いものから順に並べよ。



(4) IR スペクトルにおいて、カルボニル基由来の吸収帯が高波数のものから順に並べよ。



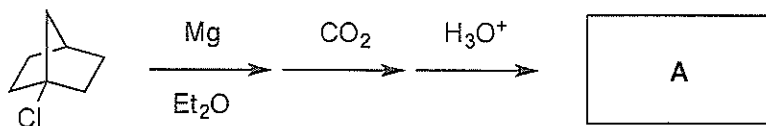
(5) アセトン中で KI との反応速度が速いものから順に並べよ。



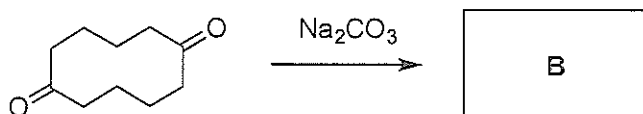
(次頁へ続く)

問2 以下の反応式(1)～(5)について、空欄に当てはまる最も適切な化合物A～Jの構造式を記せ。

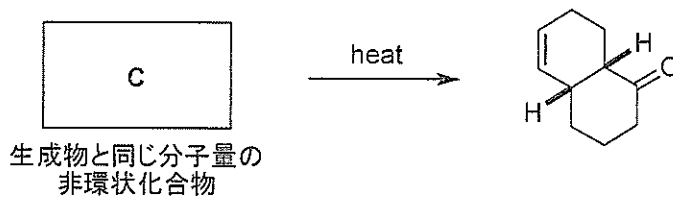
(1)



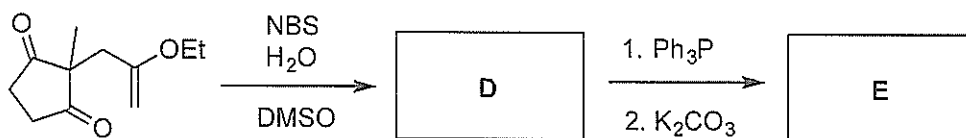
(2)



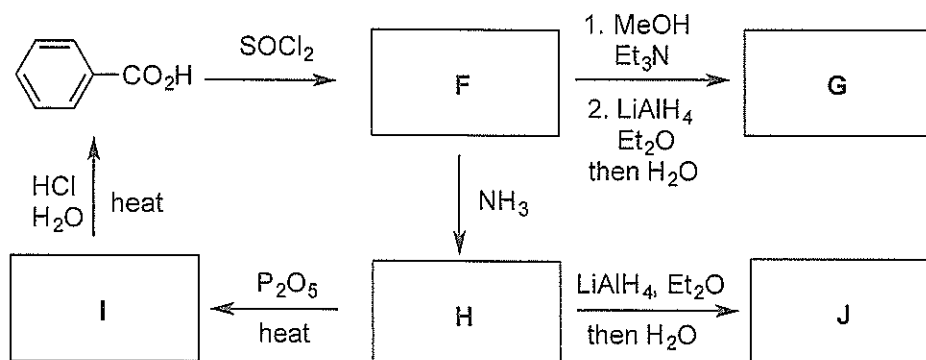
(3)



(4)

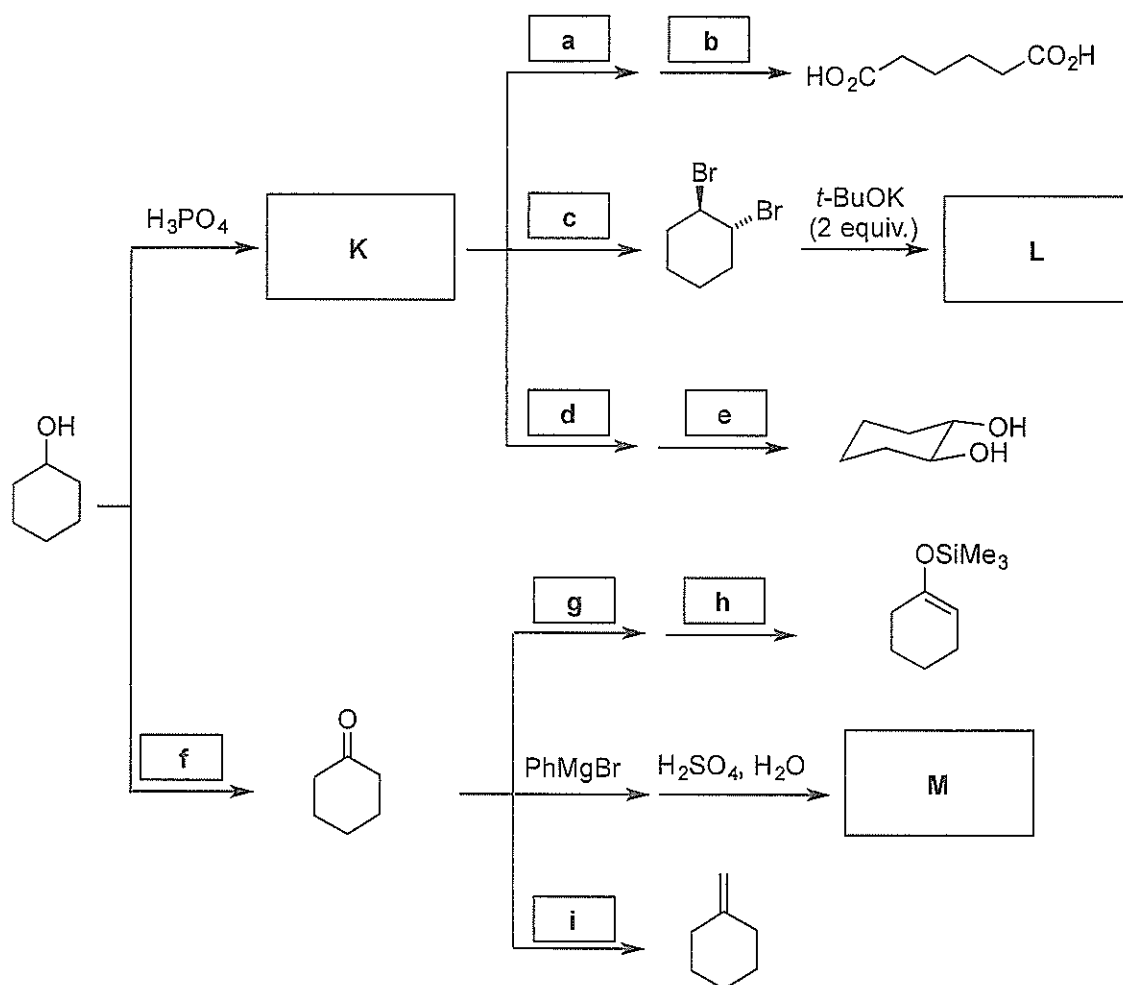


(5)



(次頁へ続く)

問3 以下の反応式について、最も適切な反応剤 a ~ i を【解答群】から選び、記号で答えよ。ただし、全て異なる反応剤を選ぶこと。また、化合物 K ~ M の構造式を記せ。



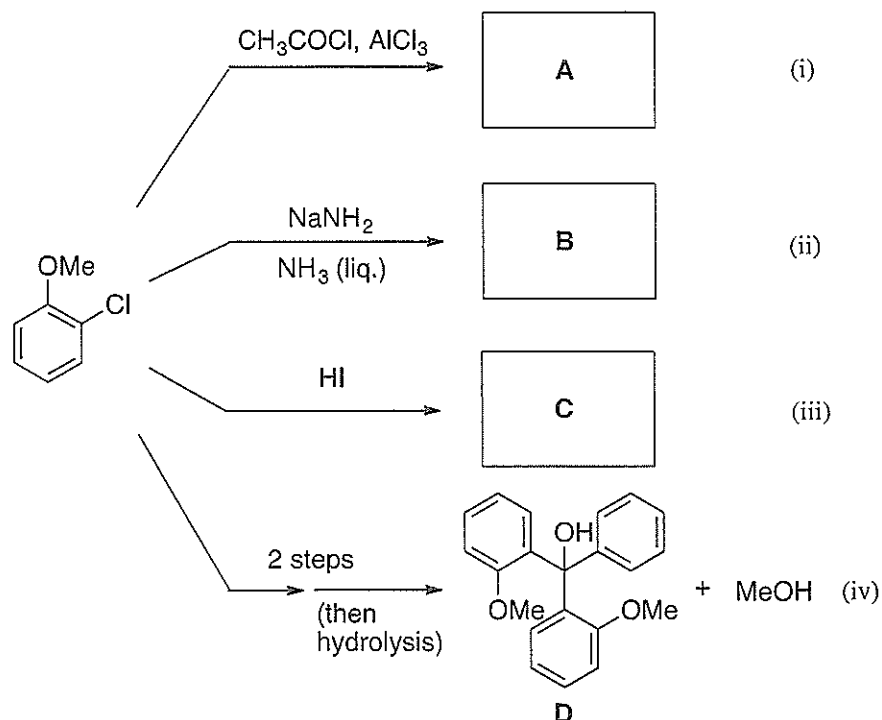
【解答群】

(ア) OsO ₄	(イ) <i>m</i> -CPBA	(ウ) PCC	(エ) DMSO
(オ) O ₂	(カ) O ₃	(キ) HClO ₄ aq.	(ク) Me ₂ S
(ケ) MeLi	(コ) LDA	(サ) H ₂ O	(シ) H ₂ O ₂
(ス) HCHO	(セ) Ph ₃ P ⁺ -CH ₂ ⁻	(ソ) Me ₄ Si	(タ) Me ₃ SiCl
(チ) HBr	(ツ) KBr	(テ) Br ₂	

略号 *m*-CPBA: *m*-chloroperoxybenzoic acid; PCC: pyridinium chlorochromate;
LDA: lithium diisopropylamide

問題 IV (100点)

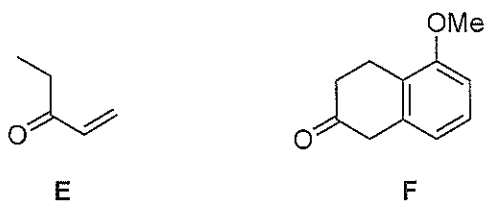
問1 1-クロロ-2-メトキシベンゼンの変換反応 (i) ~ (iv) に関する以下の問いに答えよ。



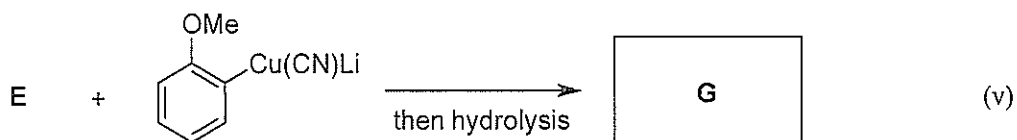
- 反応 (i) ~ (iii) の主生成物 **A**, **B** および **C** の構造式を記せ。
- 反応 (i) において **A** が位置選択的に得られる理由を述べよ。
- 反応 (iii) は Brønsted 酸として HCl や H_2SO_4 を用いた場合には進行しない。HI を用いる理由を反応機構とともに述べよ。
- 反応 (iv) は 2 段階反応である。2 段階目の反応の終了後に加水分解を行うと、化合物 **D** とともにメタノールが生成する。それぞれの段階で用いる反応剤または化合物を示せ。

(次頁へ続く)

問2 次の化合物 E および F に関する以下の問いに答えよ。

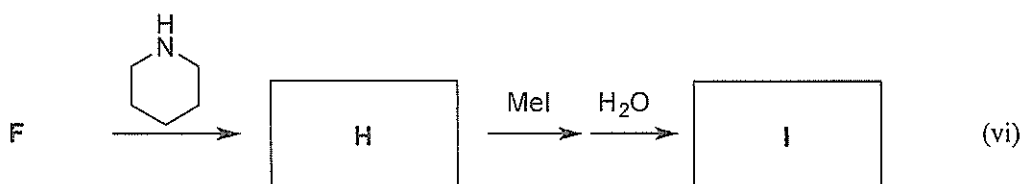


(1) 反応 (v) における化合物 G の構造式を記せ。



(2) 酸性条件下で化合物 F から生成可能な 2 種類のエノールの構造式を記し、どちらがより安定であるかについて理由を付して答えよ。

(3) 反応 (vi) における化合物 H および I の構造式を記せ。



(4) 反応 (vii) では、三環式化合物 J が主生成物として得られた。化合物 J の構造式を記せ。



(5) 反応 (vii) において、化合物 E と F から化合物 J が生成する反応の機構を、電子の動きを示す曲がった矢印を用いて記せ。

問題 V (100点)

問1 第2周期の元素に関して、以下の問いに答えよ。

(1) N_2 分子と O_2 分子とでは、分子軌道のエネルギー準位の序列が一部異なっている。該当する軌道を明示すると共に、理由を簡潔に説明せよ。

(2) 一酸化炭素 (CO) の分子軌道について、右図を参照しながら以下の文章の空欄 (あ) ~ (か) に入る適切な語句を答えよ。

1σ 軌道は主に酸素原子側に局在しており、非結合性の軌道と見なせる。最高被占軌道は (あ) 軌道で、(い) 原子側にある (う) 性の孤立電子対である。最低空軌道は二重に (え) した (お) 性 π 軌道で、主として C $2p$ 軌道の性格を持っている。また、 CO 分子の電子双極子モーメントの実測値は小さく、双極子の負の末端は (か) 原子である。

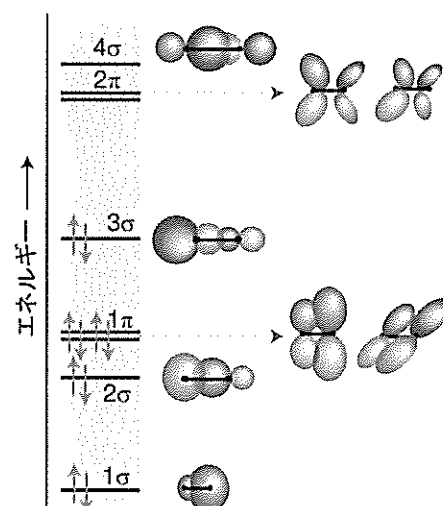


図 CO の分子軌道エネルギー準位図と軌道の模式図 (左側が C 原子, 右側が O 原子)。

(3) シアン酸イオン (NCO^-) について以下の問いに答えよ。

(a) すべての共鳴構造をルイス構造により図示せよ。

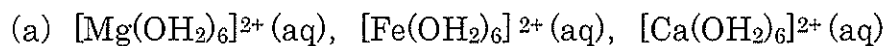
ただし、すべての原子がオクテット則 (八隅子則) を満たすこと。

(b) 最も共鳴への寄与の大きなルイス構造を選び、その理由を説明せよ。

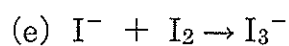
(次頁へ続く)

問2 酸と塩基について以下の問いに答えよ。

(1) (a) ~ (c) に示す酸について酸性度の高いものから順に並べよ。



(2) (d) ~ (f) のそれぞれの反応について Lewis 酸を記せ。



問3 二酸化炭素分子 (CO_2) の対称性に関する以下の問いに答えよ。

(1) CO_2 の点群を記せ。

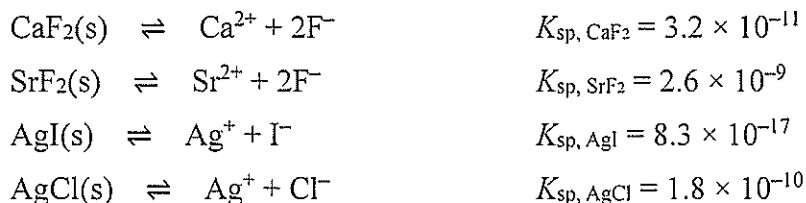
(2) CO_2 の基準振動モードはいくつあるのか。その数を答えよ。

(3) CO_2 の基準振動モードの一つである逆対称伸縮は赤外活性である。

この振動はラマン活性であるかどうか簡単な理由とともに答えよ。

問題 VI (100点)

沈殿平衡と沈殿滴定に関する以下の問いに答えよ。ただし、以下の平衡式と平衡定数(溶解度積 K_{sp})を用いること。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。なお、 CaF_2 の式量を 78, SrF_2 の式量を 126 とする。



問1 ビーカーに NaI 水溶液 (0.100 M) が 100 mL あり、それを AgNO_3 水溶液 (0.100 M) で滴定する。

- (1) AgNO_3 水溶液を 50 mL 加えた時の $[\text{Ag}^+]$ を求めよ。
- (2) AgNO_3 水溶液を 100 mL 加えた時の $[\text{Ag}^+]$ を求めよ。
- (3) AgNO_3 水溶液を 125 mL 加えた時の $[\text{Ag}^+]$ を求めよ。
- (4) 上記(3)の時点で $\text{NaCl}(\text{s})$ が不明量混入してしまった。その結果、 $[\text{Ag}^+]$ が大きく変わった。この理由を答えよ。また、混入した $\text{NaCl}(\text{s})$ のモル数を x とし、 x を $[\text{Ag}^+]$ で表す式を、charge balance の式を考慮して求めよ。なお、 $\text{NaCl}(\text{s})$ 混入による水溶液の体積変化を無視する。

問2 CaF_2 と SrF_2 が 0.100 g ずつ混ざった混合粉末がある。沈殿平衡を用いて分離を行い、 SrF_2 を Sr 収率 50% で回収したい。

- (1) 分離方法を計算式とともに示せ。ただし、ここでは CaF_2 の含有率は計算しなくて良い。
- (2) (1) で得られた SrF_2 中の CaF_2 の含有率を mol% で求めよ。