

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21年度入学資格試験問題

第1日 (平成20年8月25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 13:00 ~ 16:00)

【下書き用紙】

問題 1 (100点)

1 mol の気体に対する van der Waals の状態方程式

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT \quad (1)$$

について、下記の問いに答えよ。ここで P, V, T, R は、それぞれ気体の圧力、容積、絶対温度、および気体定数である。

問 1 理想気体の状態方程式を補正するための定数 a と b の意味を説明せよ。

問 2 n mol の気体に対する van der Waals の状態方程式はどのように書き直されるか。また、そのように書き直した理由を述べよ。

問 3 臨界温度 T_c は $\frac{8a}{27Rb}$ で表されることを示せ。

問 4 ① 臨界温度 T_c に比べて十分に高い温度 T_1 、② 臨界温度 T_c 、③ 臨界温度 T_c に比べて十分に低い温度 T_2 における P と V の関係を表す曲線（等温線）の概略図をそれぞれ描け。

問 5 一定の組成をもつ閉鎖系の内部エネルギー U は、容積 V と温度 T のみの関数で

あり、 $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$ の関係が成り立つ。この関係式において、

$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ は気体の内部圧 π_T とよばれ、 $\pi_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$ のように表さ

れる。これらの関係式を用いて、

① この気体 1 mol が示す内部圧 π_T を求めよ。

② van der Waals の式(1)において $a=0$ になるとき、この気体の内部エネルギー U は温度のみの関数になり、容積に無関係であることを示せ。

問 6 van der Waals の式(1)において $a=0$ になる気体 1 mol を温度 T で容積 V_1 から V_2 まで等温可逆膨張させたとき、以下の量を求めよ。

① 気体になされた仕事 w 、② 気体へ移動した熱量 q 、③ 内部エネルギー変化 ΔU 、④ エンタルピー変化 ΔH 、⑤ エントロピー変化 ΔS

問題 II (100点)

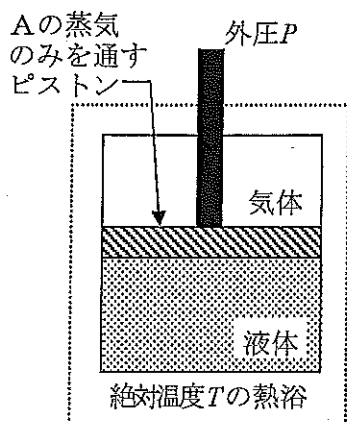


図1 気液平衡を測定するための理想的なピストンを備えた装置

図1に示す装置では、絶対温度 T の熱浴中で、ある物質Aの純液体、もしくはAと別のもう一つの物質Bとからなる混合液体に、Aの蒸気のみを通すことのできる理想的なピストンによって外圧 P が加えられる。ピストンで隔てられた上部の空間は理想気体としてふるまう物質Aの気体で満たされており、その圧力は液体との平衡蒸気圧 P^s に等しい。またここで問題となる範囲での外圧および温度の変化により、物質Aの液体状態でのモル体積 V_{mA}^l と蒸発熱 ΔH_v^A は変化しないものとする。以下の問いに答えよ。

問1 物質Aの純液体を用いて、外圧 P が一定の条件で T を微小量 ΔT だけ変化させたところ、気体の平衡圧力 P^s の変化は、 T 、 P^s 、 ΔH_v^A 、および ΔT の関数として、 $\Delta P^s = \boxed{\text{ア}}$ となった。また、同じく物質Aの純液体を用いて、 T が一定の条件で外圧 P を微小量 ΔP だけ変化させたところ、気体の平衡圧力 P^s の変化は、 T 、 P^s 、 V_{mA}^l 、および ΔP の関数として、 $\Delta P^s = \boxed{\text{イ}}$ と表すことができた。 $\boxed{\text{ア}}$ と $\boxed{\text{イ}}$ に適切な式を記入せよ。

問2 Aの純液体にBを溶質としてわずかに溶解させた希薄溶液は理想溶液としてふるまい、混合による液体の自由エネルギー変化は唯一、混合エントロピーの変化を通じて起こるものとする。統計力学によれば、同じエネルギーを実現する異なる場合の数を Γ とすれば、それに対応するエントロピーは $k_B \ln \Gamma$ で与えられる。 k_B はBoltzmann定数である。液体に含まれるAとBの分子数をそれぞれ N_A および N_B として、①この関係からまず混合エントロピーを求めよ。②その結果をもとに、Aのモル分率 X_A の希薄溶液中におけるAの化学ポテンシャル μ_A が式(1)で表されることを示せ。ただし μ_A^\bullet は純液体Aの化学ポテンシャルである。また x が十分大きな整数の場合、 $\ln x!$ は $x \ln x - x$ で近似できるものとする。

$$\mu_A = \mu_A^\bullet + RT \ln X_A \quad (1)$$

(次頁へ続く)

問3 図1に示した液体として、問2の希薄溶液を用いた場合の気体の平衡圧力 P^s を、Aの純液体を用いた場合と同じ値に保つためには、外圧 P を ΔP だけ増加させる必要があることがわかった。この ΔP は問2の希薄溶液の に他ならず、 T 、 V_{mA}^l 、および X_A の関数として、 $\Delta P =$ で与えられる。 と にそれぞれ適切な語句、式を記入せよ。

問4 Aと混合されるBの物質が増加すると、次第に理想溶液からのずれが大きくなり、AとBの化学ポテンシャルを正しく表すためには、モル分率 X を活量 a に置き換えなければならない。図1の装置を用いると、気体中にはAの蒸気しか含まれないため、任意の溶液組成におけるAの活量 a_A が、実験的に容易に決定できる。その方法を簡潔に記せ。

問5 問4の方法で、任意の溶液組成におけるAの活量 a_A がわかれば、Bの活量 a_B も式(2)を利用して間接的に決定することができる。

$$\int d \ln a_B = \text{オ} \quad (2)$$

に適切な式を記入せよ。ただし式(2)の利用にあたっては、積分の発散を避けるため、問題にしている溶液が理想性を保つ X_A の下限をあらかじめ実験的に求めておき、それよりも小さな X_A の範囲のみを積分に含める必要がある。

問6 図1の装置は、溶液内反応速度の圧力依存性の測定に用いることもできる。熱力学的に表された反応速度の遷移状態理論によれば、二分子反応の速度定数 k_2 は、Gibbsの活性化自由エネルギー $-\Delta G^{\ddagger}$ を用いて式(3)で表すことができる。

$$k_2 = \frac{k_B T}{h} \times \text{カ} \quad (3)$$

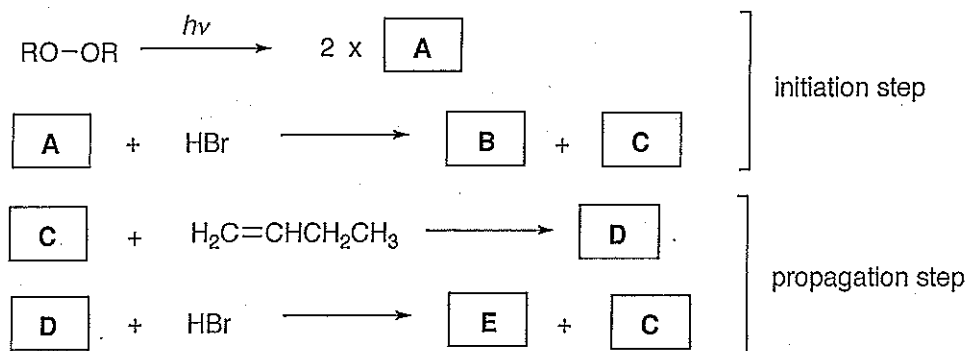
ここで h はPlanck定数である。式(3)によれば、一定温度における速度定数 k_2 の圧力依存性は、遷移状態の構造を反映した重要な速度論的パラメータの一つである を用いて、式(4)で与えられるものと予想される。

$$\left(\frac{\partial \ln k_2}{\partial P} \right)_T = \text{ク} \quad (4)$$

~ に適切な式もしくは語句を記入せよ。

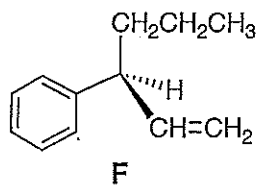
問題 III (100点)

問1 1-ブテンに過酸化物の存在下で HBr を作用させた時に起こる反応の機構を次に示す。化学種 A~E の構造式を示せ。

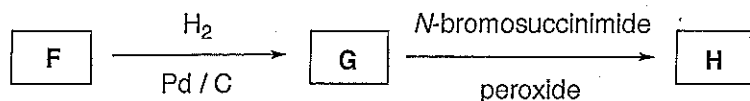


問2 以下の問いに答えよ。

- (1) 化合物 F は光学的に純粋であり、下に示すような絶対立体配置を持つ。IUPAC 規則に従い、絶対立体配置 (*R* または *S*) を含めて英語で命名せよ。



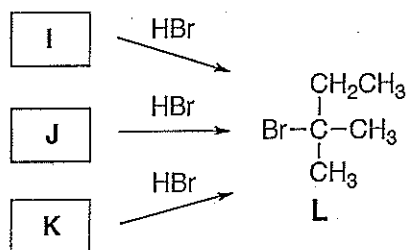
- (2) 化合物 F の反応を下に示す。化合物 G と H の構造式を立体化学がわかるように記せ。また、ラセミ体である場合は、両エナンチオマーを記せ。



(次頁へ続く)

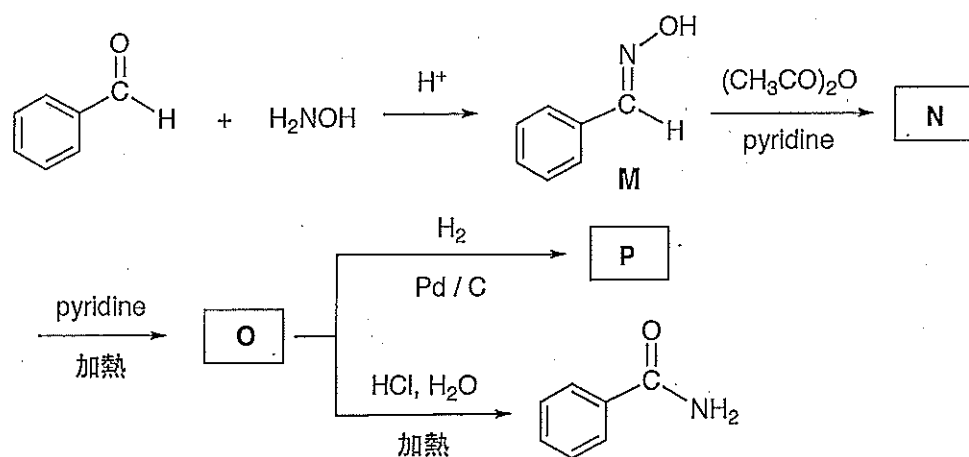
問3 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

C_5H_{10} の分子式を持つアルケン I, J, および K がある。それぞれの化合物を HBr と反応させたところ、いずれも下に示す化合物 L を主生成物として与えた。3つの化合物の熱力学的安定性を比較したところ、I は J よりも安定で、J は K よりも安定であった。



- (1) 化合物 I~K の構造式を記せ。
- (2) 化合物 I~K は互いに何異性体と呼ばれるか答えよ。
- (3) 化合物 K から化合物 L が生じる機構を構造式を用いて示せ。

問4 次の反応スキームに関して、以下の問いに答えよ。

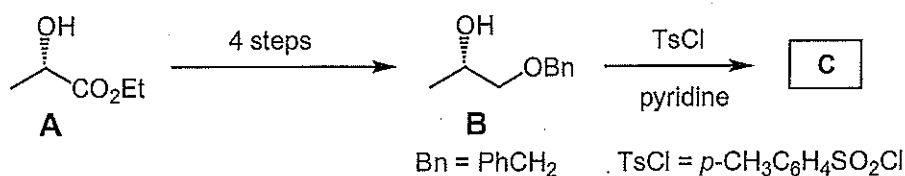


- (1) 化合物 M の一般名称を答えよ。
- (2) 化合物 O の IR スペクトルを測定したところ、 2230 cm^{-1} に鋭い吸収が観測された。反応スキーム中の化合物 N~P を構造式で記せ。

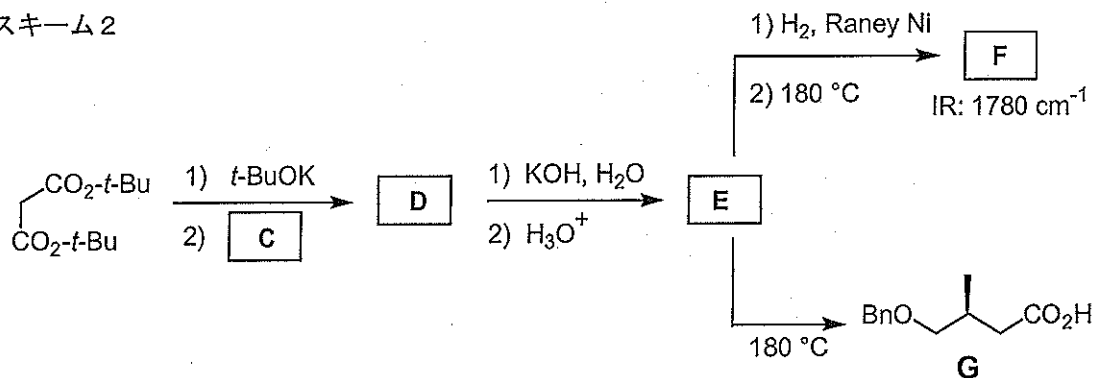
問題 IV (100点)

問1 光学的に純粋な化合物 **A** から光学的に純粋な化合物 **F** と **G** を合成する次の2つの反応スキームに関して、以下の問いに答えよ。

スキーム1



スキーム2



- 化合物 **A** を IUPAC 規則に従い、絶対立体配置 (*R* または *S*) を含めて英語で命名せよ。
- 化合物 **A** から化合物 **B** を4段階 (i), (ii), (iii), および (iv) で合成するには、下記の反応剤 (ア) ~ (エ) をどのような順序で使用すればよいか、それぞれ記号で答えよ。

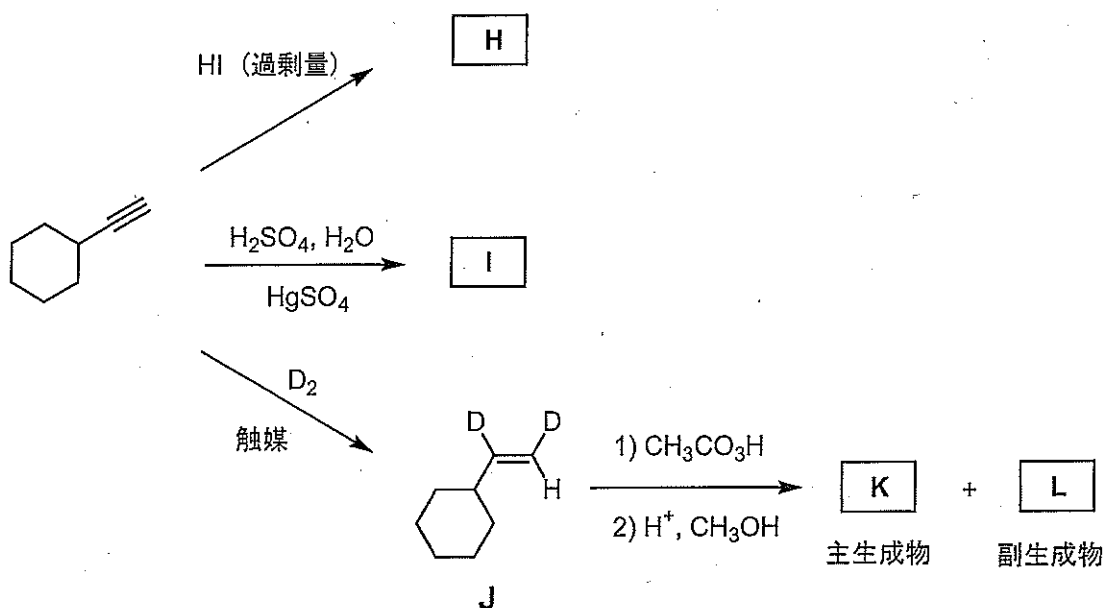
反応剤:

(ア) LiAlH_4 (イ) MeOH, HCl (ウ) 1) NaH , 2) BnCl (エ) $\text{CH}_2=\text{CH-OEt, HCl}$

- 化合物 **C** ~ **F** の構造式を立体化学がわかるように記せ。

(次頁へ続く)

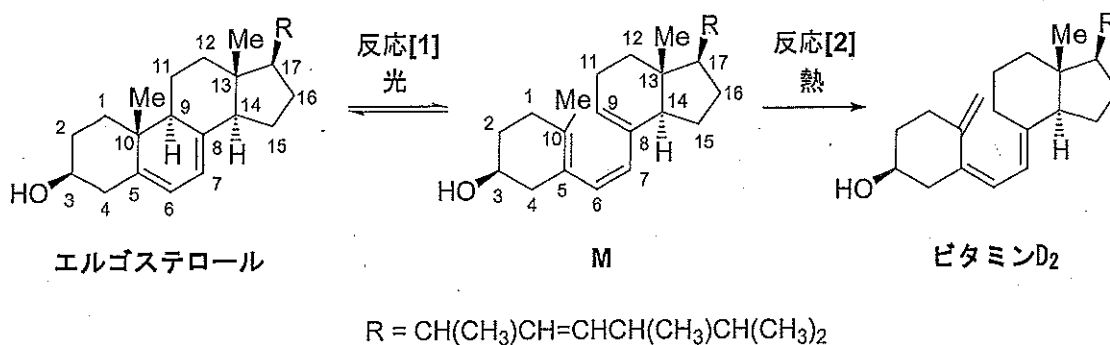
問2 エチニルシクロヘキサンの反応に関する以下の問いに答えよ。



- (1) 生成物 **H** および **I** を構造式で記せ。
- (2) エチニルシクロヘキサンと重水素から化合物 **J** を合成するために必要な触媒を記せ。
- (3) 生成物 **K** および **L** の構造式を立体配置がわかるように記せ。ただし、エナンチオマーを区別して示さなくてよい。

(次頁へ続く)

問3 次の反応スキームに関して、以下の文章中の空欄（ア）～（ク）に入る適切な数字または語句を下記の(a)～(s)の中から選び記号で答えよ。



日光に当たると、皮膚に存在するエルゴステロールは **M** を経てビタミン D₂ に変換される。反応[1]は、光照射下で進行する可逆反応であり、一般的に（ア）と呼ばれる。**M** からエルゴステロールに戻る反応の立体化学は、光によって励起された **M** のトリエン部分の（イ）軌道により支配されている。この軌道は（ウ）であり、環化の際に（エ）的に閉環するため 9 位の水素と 10 位のメチル基がトランスに配置する。

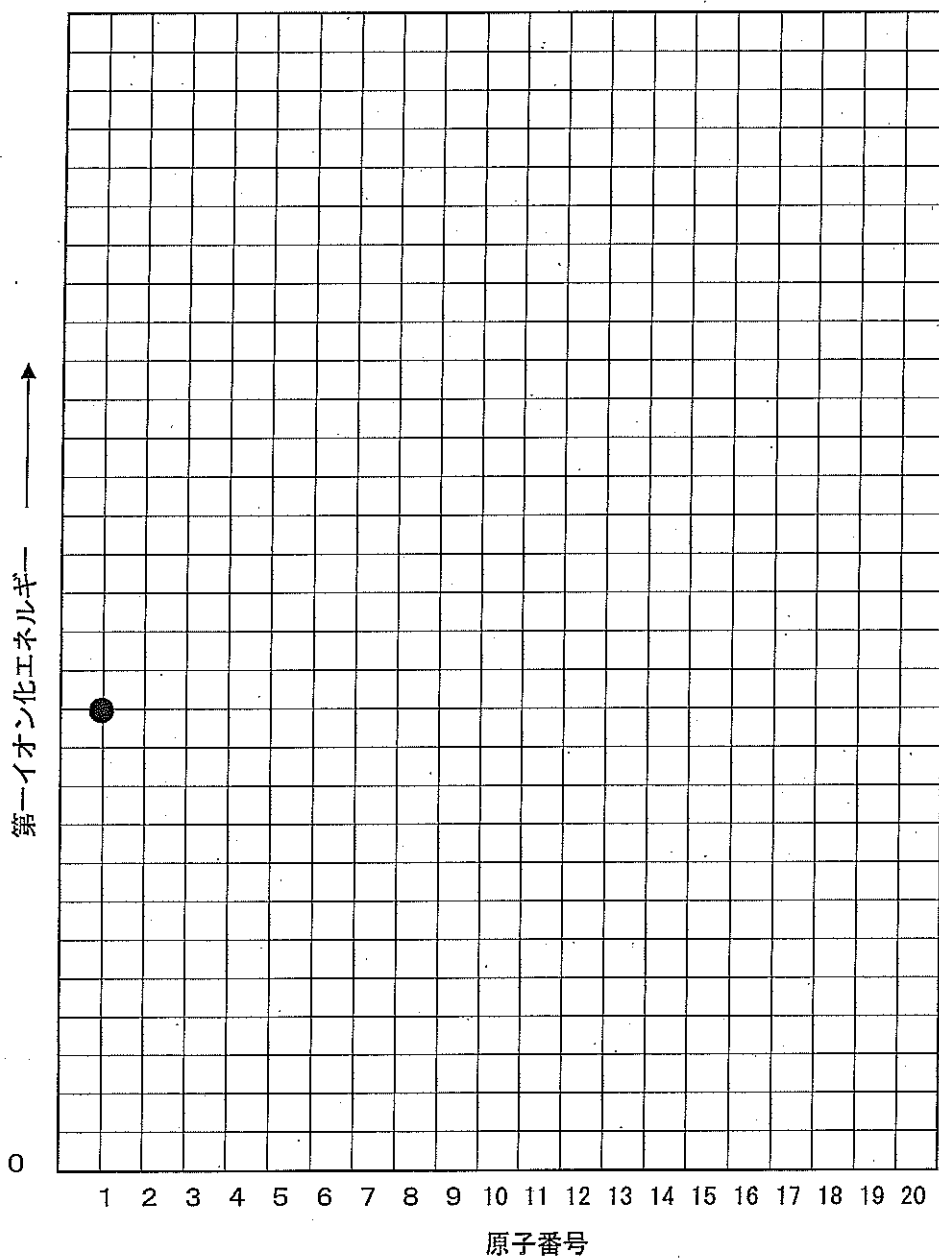
一方、反応[2]は、（オ）と呼ばれ、環状の遷移状態を経て進行するペリ環状反応の一種であり、反応[1]に比べてゆっくりと進行する熱反応である。この反応はπ電子を含む（カ）組の電子対が関与した（キ）員環の遷移状態をとり、10 位のメチル基水素の（ク）面型転位が進行する。

数字または語句

- (a) Cope 転位 (b) 環化付加反応 (c) Claisen 転位 (d) 電子環状反応
 (e) [1,5]シグマトロピー転位 (f) [1,7]シグマトロピー転位 (g) 最高被占
 (h) 最低空 (i) 同旋 (j) 逆旋 (k) アンタラ (l) スプラ
 (m) 4 (n) 5 (o) 6 (p) 7 (q) 8 (r) 対称 (s) 反対称

問題V (100点)

問1 水素からカリウムまでの原子の第一イオン化エネルギーはどのように変化するか。下図を参考にして概略を描け。なお、下図ではそれぞれの軸のラベルなどが記入してあるが、これらを解答用紙に書き写す必要はない。また、第一イオン化エネルギーの絶対値を問う問題ではないので、縦軸の目盛は示されていない。下図には水素の第一イオン化エネルギーがプロットされているので、この位置を基準とし、相対的な大小関係に注意せよ。



(次頁へ続く)

問2 イオン性固体である2属金属の酸化物 (MgO, CaO, BaO) 結晶について以下の問いに答えよ。なお、これらの結晶はいずれも岩塩型構造を持つ。

- (1) MgO 結晶のカチオンとアニオンの配位数はそれぞれいくらか。
- (2) MgO 結晶の格子定数は 421 pm である。最隣接カチオン-アニオン間距離を有効数字 3 桁で求めよ。
- (3) MgO 結晶の格子エンタルピーは図1の Born-Harber サイクルを用いることによって求めることができる。
 - (a) (iii)は Mg (g)のイオン化である。(あ)に入る適切な式を記せ。
 - (b) (iv)は O₂ (g)の解離である。(い)に入る適切な式を記せ。
 - (c) MgO の格子エンタルピーを求めよ。ただし、必要なデータは下の表1の通りである。

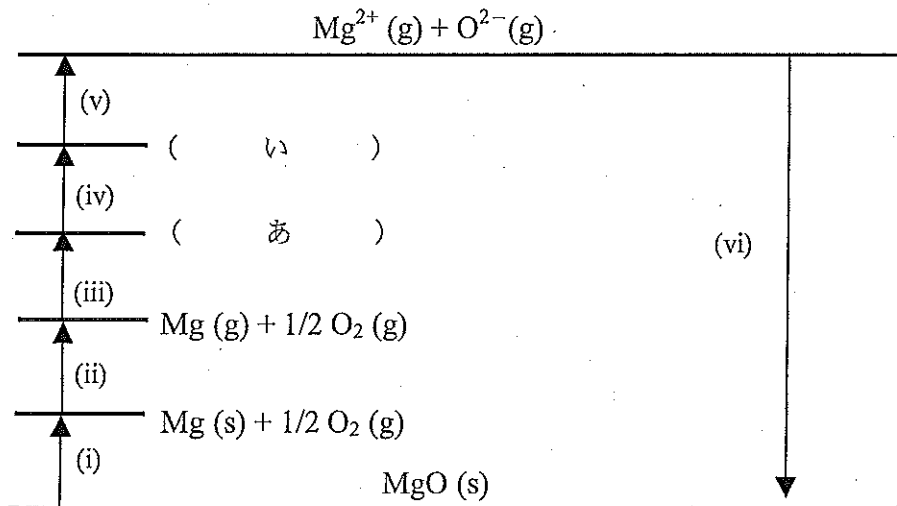


図1 MgO のボルンハーバーサイクル

表1

	$\Delta H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
Mg (s)の昇華	+ 148
Mg (g)から Mg ²⁺ (g)へのイオン化	+ 2188
O ₂ (g)の解離	+ 492
電子の付加による O (g)から O ²⁻ (g)の生成	+ 703
MgO (s)の生成	- 601

- (4) 酸化カルシウム (CaO) 結晶, 酸化バリウム (BaO) 結晶の格子エンタルピーはそれぞれ 3401 kJ mol⁻¹, 3054 kJ mol⁻¹ である。CaCO₃ と BaCO₃ ではどちらが低温で分解しやすいか、理由を付して答えよ。

(次頁へ続く)

問3 以下の文章を読み、下の問いに答えよ。

二酸化炭素は温室効果ガスの一つであり、その温室効果は、赤外線を吸収することにより、地球からの熱放出が阻害されることに起因する。温暖化防止対策の一つとして二酸化炭素の固定化が提唱されている。簡便な化学的固定化の一つに、飽和石灰水に二酸化炭素を吸収させる方法がある。この反応により①沈殿が析出するが、さらに二酸化炭素を通じると、②無色透明の溶液となる。以下の問いに答えよ。

- (1) 二酸化炭素の振動の自由度はいくつあるか。
- (2) 赤外線を吸収する二酸化炭素の基準振動の様式を全て描け。
- (3) 上の問題(2)で答えた基準振動が赤外活性と考える理由を記せ。
- (4) 二酸化炭素と水酸化物イオンの反応を、酸・塩基の概念で説明せよ。
- (5) 下線部①と②の変化を反応式で記せ。
- (6) 二酸化炭素に比べて一酸化炭素は金属原子に対して強いドナー性を示し、分光化学系列において最上位に位置する。その理由を記せ。

問題 VI (100点)

問1 水溶液の pH に関する以下の問いに答えよ。

濃度尺度はモル濃度，温度は 25 °C とする。必要であれば，表 1 の活量係数を利用すること。25 °C における水の自己プロトリス定数は $K_w = 1.01 \times 10^{-14}$ である。

表 1 水溶液中のイオンの活量係数 (25 °C, 拡張デバイ-ヒュッケル式から求めた計算値)

イオン	イオン強度/ mol dm ⁻³		
	0.001	0.005	0.01
H ⁺	0.967	0.933	0.914
OH ⁻	0.964	0.926	0.900
Cl ⁻	0.964	0.925	0.899

(1) pH の定義を記せ。記号をもちいた場合はその意味も記せ。

(2) 次の水溶液の pH を求めよ。

i) 1.00×10^{-3} mol dm⁻³ HCl

ii) 1.00×10^{-8} mol dm⁻³ HCl ただし，この濃度では活量と濃度は等しいとしてよいものとする。

問2 2プロトン酸 (2塩基酸) H₂A を含む水溶液を 0.1 mol dm⁻³ NaOH 水溶液で滴定したところ，図 1 の実線で示す滴定曲線が得られた。

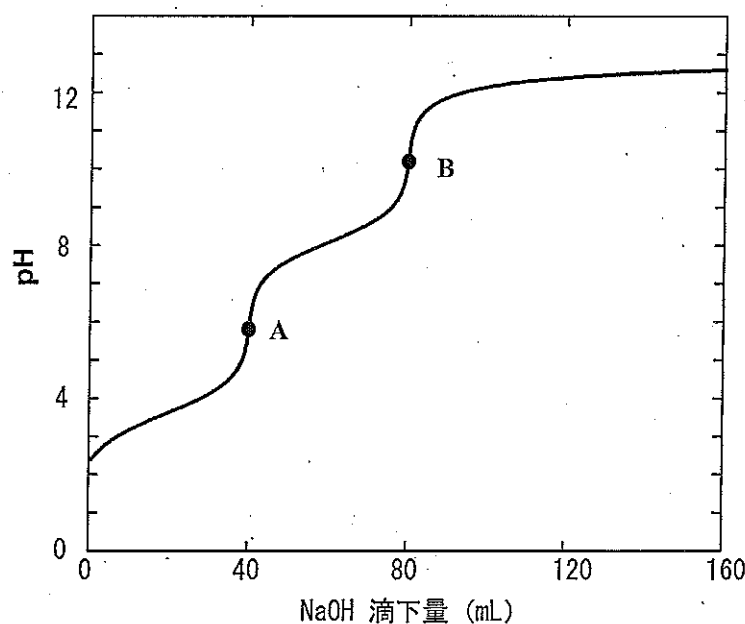


図 1 2プロトン酸 H₂A の NaOH 水溶液による滴定曲線

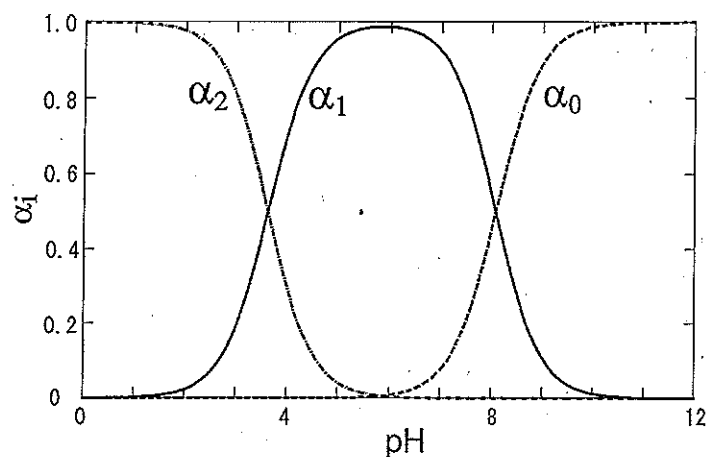


図2 H₂A, HA⁻, A²⁻ の分率 α_2 , α_1 , α_0 の pH 依存性。縦軸の α_i は, α_0 , α_1 , または α_2 を表す。

図1において、点A、B付近でpHの急激な変化が見られた。滴下したNaOH水溶液の全量は、点Aと点Bで、それぞれ、 $4.0 \times 10^{-2} \text{ dm}^3$ (40 mL)と $8.0 \times 10^{-2} \text{ dm}^3$ (80 mL)であった。点AでのpHは5.6、また、 $6.0 \times 10^{-2} \text{ dm}^3$ (60 mL)滴下したときのpHは8.1と見積もられた。図2の曲線 α_2 , α_1 , α_0 は、次式で定義されるH₂A, HA⁻, A²⁻の分率 α_2 , α_1 , α_0 を示す。

$$\alpha_2 = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]}$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]}$$

$$\alpha_0 = \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]}$$

ここで、[H⁺]など[]は化学種のモル濃度を表す。また、 K_1 , K_2 は

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}, K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}$$

で定義されるH₂Aの解離定数(濃度平衡定数)である。滴定前のこの試料の体積を V_A 、濃度を c_A とし、試料に滴下したNaOH溶液の体積を V_B 、濃度を c_B とする。

以下の問い(1)~(6)に答えよ。ただし、この滴定に関与するイオン種の活量は濃度と等しいものとする。

- (1) 滴定中の溶液内の電気的中性(電荷均衡)条件はどのように表されるか。
- (2) 滴定中の溶液内のH₂Aについての物質収支(物質保存)条件、およびNa⁺についての同条件はどのように表されるか。

- (3) (1), (2) の条件と上の解離平衡の条件から、次式を導け。

$$\Delta + \frac{p}{1/c_A + p/c_B} = \frac{\alpha_1 + 2\alpha_0}{1/c_A + p/c_B}$$

ここで $\Delta = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$ ，また， $p = V_B c_B / (V_A c_A)$ である。

- (4) 図1の点A付近では上の式において $\Delta \ll p/(1/c_A + p/c_B)$ であることを考慮し、また、点Aが当量点(第一当量点)であると見なして、点AにおけるpHを $\text{p}K_1$ と $\text{p}K_2$ を使って表せ。
- (5) $6.0 \times 10^{-2} \text{ dm}^3$ (60 mL) 滴下した時のpHを求めるには、図1, 2が参考になる。この点でのpHは、 $\text{p}K_2$ に相当することを示せ。
- (6) $\text{p}K_1$ を求めよ。

