

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22年度入学資格試験問題

第1日 (平成21年8月24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下さい。

(試験時間 13:00 ~ 16:00)

問題 I (100点)

気体の膨張に関する以下の問いに答えよ。解答の計算過程も記せ。必要なら、以下のマクスウェルの関係式を用いよ。なお、与式は熱力学で通常用いる変数で示されている。

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

問 1

以下の二つの条件下で、単原子分子の理想気体 1 モルが体積 V から体積 $V+dV$ まで膨張する。これに伴い、気体の温度 T が $T+dT$ に変化するとき、 dT を圧力 p , T , V , 及び dV を使って表せ。但し、気体定数を R とせよ。

- (a) 一定圧力での可逆膨張
- (b) 断熱可逆膨張

問 2

一般の気体 1 モルの膨張について考える。

- (1) 温度、体積変化に対する圧力 p の変化量は以下の式で与えられる。

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV \quad (I)$$

このとき、一定圧力での可逆膨張 ($dp=0$) で、体積が dV 変化したときの温度変化を dT とすると、 dT/dV を p , T , V のほか、定温圧縮率 κ , 定容圧力係数 β , 定容モル熱容量 C_V を用いた適切な数式で表わせ。ここで、 κ 及び β を以下の式で定義する。

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad \beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

- (2)

- (a) エントロピー S を温度 T と体積 V の関数とすると、 dS を (I) 式と同様に表わせ。
- (b) 断熱可逆膨張 ($dS=0$) における dT/dV を、 p , T , V , κ , β , C_V を用いた適切な数式で表わせ。

問題 II (100点)

問1 分子 A が中間体である分子 I を経て分子 P となる素反応(1)と(2)において、それぞれの反応速度定数を k_1 , k_2 とおき、分子 X の濃度を $[X]$, 反応速度を r とする。以下の問いに答えよ。



(1) $r(A \rightarrow I) = -d[A]/dt$ を、反応速度定数と $[A]$ を用いて式で表せ。

(2) $[A]$ の時間変化を表す式を、速度定数と A の初期濃度 $[A]_0$ を用いて表せ。

(3) ある反応時間の後では、中間体 I の濃度を定常状態近似できた。そのときの分子 I の濃度 $[I]_{ss}$ を、反応速度定数と $[A]$ を用いて表せ。また、 $r(I \rightarrow P) = d[P]/dt$ を、反応速度定数と $[I]_{ss}$ を用いて式で表せ。

(4) 上の問い(3)で定常状態近似を用いた。この近似が成立する条件を、反応速度定数と $[A]_0$ を用いて式で表せ。計算過程の概略も記せ。

問2 分子 A が分子 C に変化する化学反応(3)において、C が生成する反応速度定数 k_C を次の手順で求めよ。この反応は、素反応(4)に示すように短寿命の状態 B^\ddagger を経て反応が進む。A と B^\ddagger の間には平衡が速やかに成立し、その平衡定数を K とする。図1はエネルギー準位を示す。

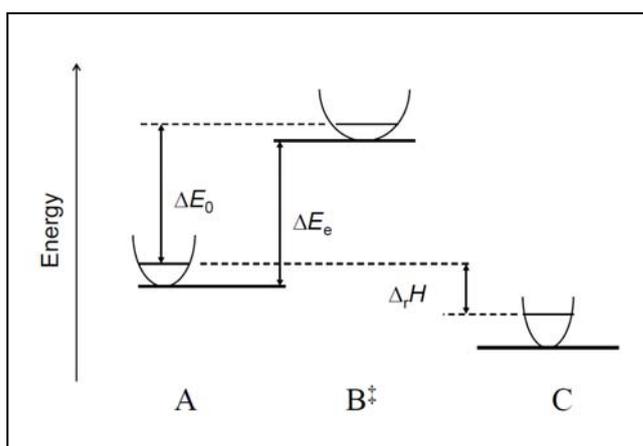


図1 A, B^\ddagger , C のエネルギー準位。 ΔE_e はポテンシャル底のエネルギー準位差, ΔE_0 はゼロ点エネルギー準位差, $\Delta_r H$ は反応エンタルピー。

(次頁へ続く)

(1) 分子 A は振動数 (ν_1, ν_2, ν_3) を持つ。一方、状態 B^\ddagger は $(\nu_4^\ddagger, \nu_2, \nu_3)$, C は (ν_5, ν_6, ν_7) を持つ。ここで、振動数 ν_4^\ddagger は、 B^\ddagger が C に変化するときの反応速度定数とみなしうる。なお、全ての振動数は実数であり、その単位は s^{-1} である。

(a) $r(A \rightarrow C) = d[C]/dt$ を、反応速度定数 k_C と $[A]$ を用いて式で表せ。

(b) $r(B^\ddagger \rightarrow C) = d[C]/dt$ を、振動数 ν_4^\ddagger と $[B^\ddagger]$ を用いて式で表せ。

(c) 上の問い(a)と(b)を参考にして、 k_C を振動数 ν_4^\ddagger と平衡定数 K を用いて表せ。

(d) 平衡定数 K は反応物と生成物の分配関数の比で表わされる。振動分配関数 q_{vib} と電子分配関数 q_{el} は次式で与えられるので、これらの式を用いて、 K を変数 ν_i , ΔE_e , T の関数として表せ。解答過程の概略も記せ。

$$q_{\text{vib}} = \prod_i \frac{\exp\left(\frac{-h\nu_i}{2k_B T}\right)}{1 - \exp\left(\frac{-h\nu_i}{k_B T}\right)} \quad (5)$$

$$q_{\text{el}} = \exp\left(\frac{-E_e}{k_B T}\right) \quad (6)$$

h はプランク定数、 k_B はボルツマン定数、 T は温度である。ここでは、並進・回転運動の平衡定数への寄与を無視する。

(2) 次式(7)を用いると、上の問いで求めた平衡定数 K を、変数 ν_i , ΔE_0 , T の関数として表すことができる。

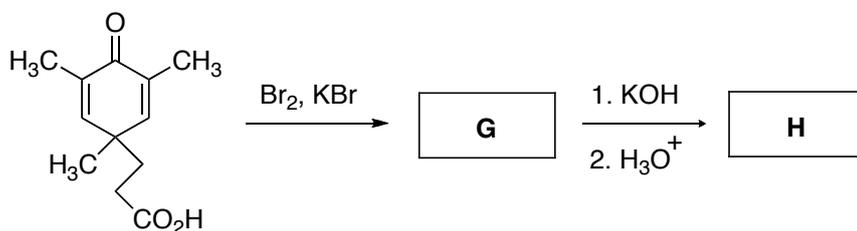
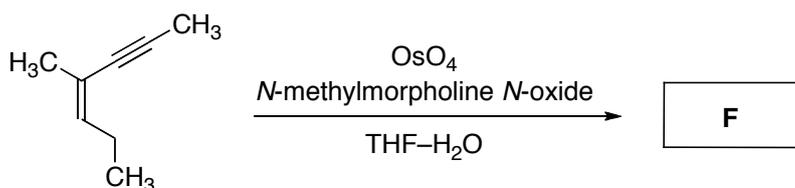
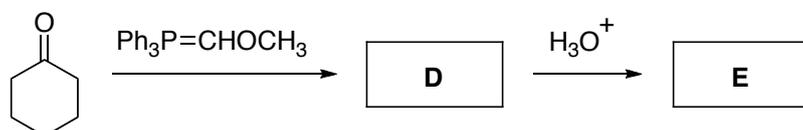
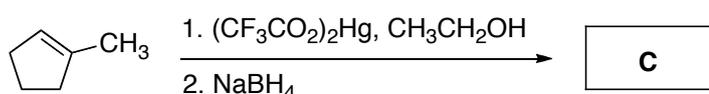
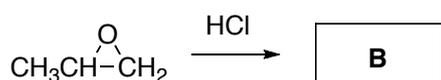
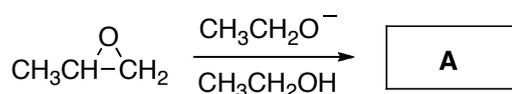
$$E_0 = E_e + \sum_i \frac{h\nu_i}{2} \quad (7)$$

さらに、 $h\nu \ll k_B T$ の条件下では、

$$1 - \exp\left(\frac{-h\nu}{k_B T}\right) \cong \frac{h\nu}{k_B T} \quad (8)$$

と近似できる。全ての振動数にこの近似が適応できるとして、振動数 ν_4^\ddagger を含まない k_C を求めよ。解答過程の概略も記せ。

問2 次の空欄 **A** から **H** に当てはまる適切な化合物の構造式を記せ。ただし、**F**, **G**, および **H** についてはジアステレオマーの立体化学がわかるように示せ。エナンチオマーを区別する必要はない。



(次頁へ続く)

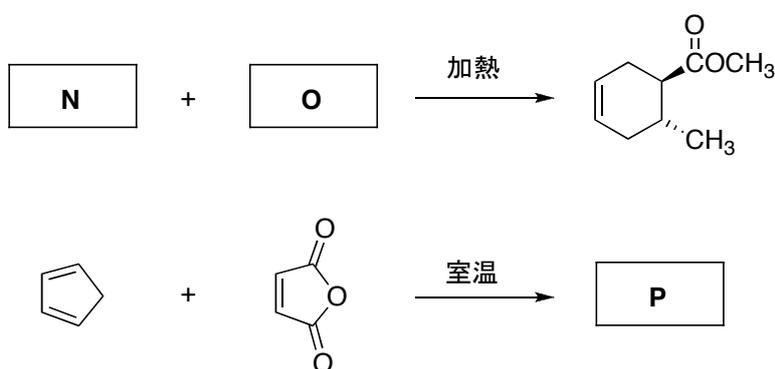
問3 次の文章を読んで、以下の問いに答えよ。

Diels-Alder 反応は、**I** ジエンが求ジエン体と反応して環状化合物をあたえる反応である。この反応がおこるためには、**I** ジエンが s-**J** 形配座でなければならない。また、反応は立体**K** 的であって、それは**I** ジエンと求ジエン体の両方に関して**L** 付加反応であるためである。生成物が架橋二環式化合物となる場合には、置換基がエンドあるいはエキソの配置をとりうるが、求ジエン体の置換基が π 電子をもっている場合には、**M** 体を取りやすい。

- (1) 文章中の空欄**I**から**M**に入る最も適切な語句を下記の中から選び、その語句を記入せよ。ただし、空欄**I**から**M**にはすべて異なる語句を用いること。

孤立 集積 共役 共鳴 選択 特異 認識
最高被占軌道 (HOMO) 最低空軌道 (LUMO)
シス トランス シン アンチ エンド エキソ

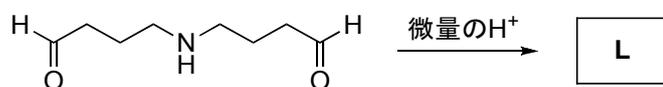
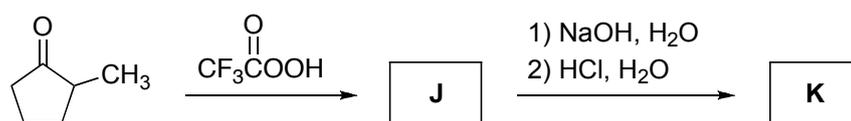
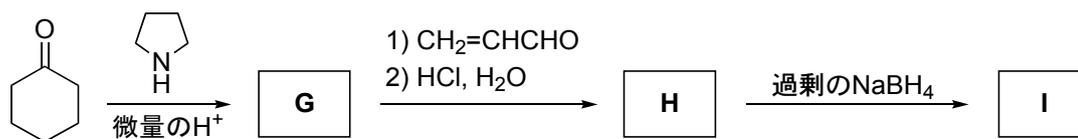
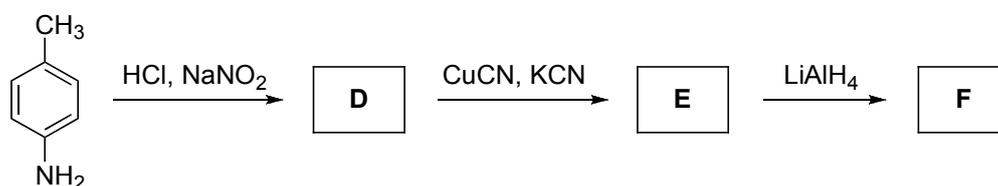
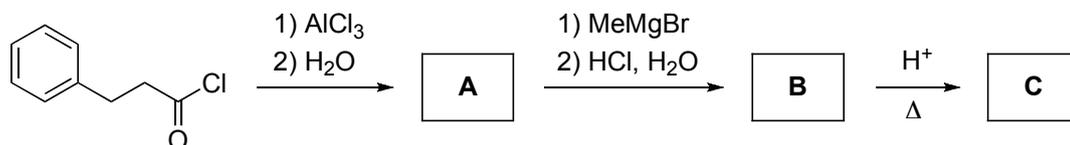
- (2) Diels-Alder 反応に関する上の文章を参考にして、次の空欄**N**から**P**に当てはまる適切な化合物を立体化学がわかるように、その構造式を記せ。



問題 IV (100点)

問1 以下の問いに答えよ。

(1) 次の空欄 **A** から **L** に最も適切な化合物を構造式で記せ。

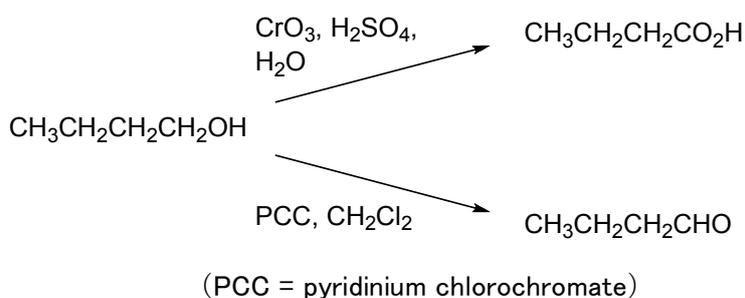


(2) 化合物 **J** の生成機構を、電子対の動きを示す曲がった矢印を用いて書け。

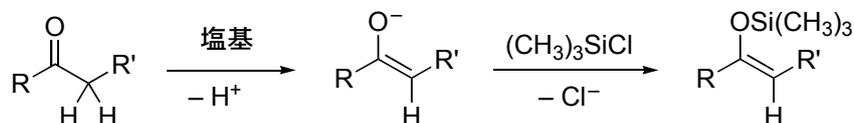
(次頁へ続く)

問2 以下の問いに答えよ。

- (1) 次式に示すように、三酸化クロムから調製される2種類の酸化剤を用いてブタノールを酸化したところ、異なる生成物が得られた。酸化剤の種類によって生成物が異なる理由を鍵となる中間体の構造を含めて記述せよ。



- (2) 次式に示すように、カルボニル化合物から、塩基を用いて発生させたエノラートイオンを、トリメチルクロロシランを用いて、シリルエノールエーテルとして捕捉することができる。



この知見をもとに、下表に示す2通りの条件を用いて、2-メチルシクロヘキサノンからシリルエノールエーテルを調製したところ、2種類の異性体 **A**, **B** が下表に示す比率で得られた。**A**, **B** の構造を書け。また、反応条件によって主生成物が異なる理由を簡潔に記述せよ。

反応条件	生成比
条件(a) : <i>i</i> -Pr ₂ NLi, THF, -78 °C, 1 h; 続いて (CH ₃) ₃ SiCl, 1 h	A : B = 99 : 1
条件(b) : (CH ₃ CH ₂) ₃ N, (CH ₃) ₃ SiCl, DMF, 130 °C, 90 h	A : B = 12 : 88

問題 V (100点)

問1 第四周期の元素について、以下の問いに答えよ。

(1) Cu の基底状態の電子配置を例にならって示せ。

[解答例] B : [He](2s)²(2p)¹

(2) Cu⁺と Cu²⁺の未対電子の数をそれぞれ記せ。

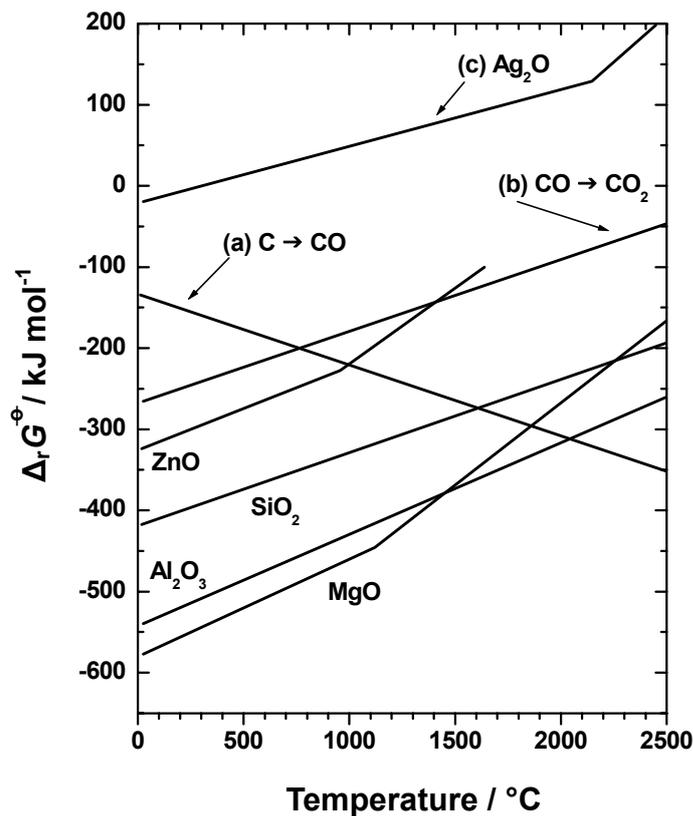
(3) Ge の結晶中に、ある元素をドーピングすると、n 型半導体の性質を示す。この元素を第四周期の中から選び、記せ。また、n 型半導体のバンド構造を占有バンド、ドナーバンド、空のバンドを用いて図示せよ。

(4) Cu²⁺と Ca²⁺のアクア酸の強度は Cu²⁺ > Ca²⁺である。この理由を簡単に記せ。ただし、Cu²⁺と Ca²⁺のイオン半径はほぼ同程度である。

(5) Ni や Cu の鉱石は硫化物であることが多い。この理由を簡単に記せ。

(次頁へ続く)

問2 大部分の金属は、酸化物鉱石から還元製錬法により製造されており、還元剤として $C(s)$, $CO(g)$, $H_2(g)$ などが用いられている。下図は金属酸化物 $[xM(s, l \text{ または } g) + 1/2 O_2(g) \rightarrow M_xO(s \text{ または } l)]$ の標準反応ギブズエネルギー ($\Delta_r G^\ominus$) の温度変化を示した Ellingham 図である。なお、図中の(a)は $C(s) + 1/2 O_2(g) \rightarrow CO(g)$, (b)は $CO(g) + 1/2 O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ の反応について記したものである。以下の問いに答えよ。



- (1) 図中において反応(a)と反応(b)は正負の異なる傾きを有している。この理由を簡単に説明せよ。
- (2) 図中(c)は Ag_2O についての折れ線である。 $\Delta_r G^\ominus$ が正になる温度ではどのような反応が起こるか示せ。
- (3) SiO_2 が C で金属へ還元されるのに必要な条件を記せ。
- (4) 還元剤として金属を用いることにより酸化物を還元することも可能である。 Mg が熱力学的に SiO_2 を還元できる条件を求めよ。また、その条件の下での全反応を示せ。

(次頁へ続く)

問題 VI (100 点)

問 1 弱酸 HA の水溶液を水酸化ナトリウム水溶液で滴定することを考える。これに関する次の文章を読み、以下の問い(1)~(4)に答えよ。問題文中に定義されていない記号を用いて解答するときは、定義を示すこと。

この問題では、濃度はモル濃度で表し、滴定に關与する化学種の活量係数はすべて 1 とする。また、pH は、水素イオンの濃度 $[H^+]$ を用いて、 $pH = -\log_{10}[H^+]$ と定義し、水のイオン積は、 $K_w = 10^{-14.000}$ 、HA の解離定数(濃度平衡定数)は $K_a = 1.80 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ とする。

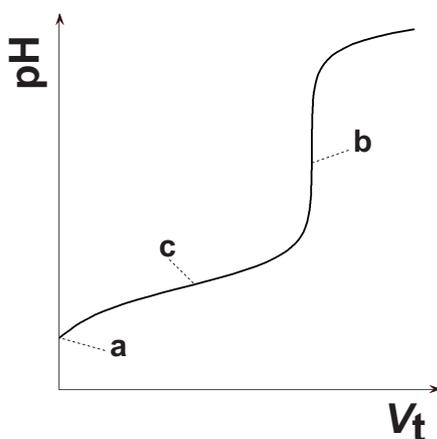


図 1 弱酸 HA 水溶液の NaOH 水溶液による滴定曲線の模式図

弱酸 HA の強塩基 NaOH による滴定の滴定曲線は、図 1 の太い実線のようになり、その形は次式で表される。

$$\frac{V_t}{V_s} = \frac{c_{HA}^0}{c_{NaOH}^0 + \Delta} \left(\frac{K_a}{[H^+] + K_a} - \frac{\Delta}{c_{HA}^0} \right) \quad [1]$$

ここで、 V_t , V_s , c_{NaOH}^0 , c_{HA}^0 は、それぞれ、試料溶液に加えた滴定溶液の体積、滴定前の試料溶液(HA の水溶液)の体積、滴定溶液の NaOH 濃度、滴定前の試料溶液の HA 濃度である。また、 Δ は、溶液中の $[H^+]$ と水酸イオン濃度 $[OH^-]$ の差、 $\Delta = [H^+] - [OH^-]$ である。

(1) 上の式 [1] を、導くために必要な、次の二つの条件を表す式を記せ。

1. 質量バランス(物質の保存あるいは物質収支)
2. 電荷バランス(電気的中性)

(2) $c_{HA}^0 = 0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ の場合、滴定前の HA 水溶液の pH (図 1 中の点 a) は、いくらになるか。

(次頁へ続く)

(3) 当量点 ($V_t c_{\text{NaOH}}^0 = V_s c_{\text{HA}}^0$) の pH は、強酸を強塩基で滴定する場合とは異なり、アルカリ側にある (図 1 中の点 b)。この当量点における pH は、次式で近似的に表されることを示せ。

$$\text{pH} \approx \frac{\text{p}K_a + \text{p}K_w}{2} - \frac{1}{2} \log_{10} \left(\frac{1}{c_{\text{NaOH}}^0} + \frac{1}{c_{\text{HA}}^0} \right) \quad [2]$$

(4) c_{NaOH}^0 も c_{HA}^0 も十分濃厚 (たとえば 0.1 mol dm^{-3} 程度以上) であれば、図 1 の点 c の付近の曲線は、次式で表される。

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{p}{1-p} \quad [3]$$

ここで、 $p = V_t c_{\text{NaOH}}^0 / (V_s c_{\text{HA}}^0)$ である。この式は、HA とそのナトリウム塩 NaA から緩衝液を調製する時に便利なヘンダーソン・ハッセルバルヒ式

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{C_{\text{NaA}}}{C_{\text{HA}}} \quad [4]$$

と等価であることを示せ。ここで、 C_{NaA} と C_{HA} は、それぞれ NaA と HA の仕込み濃度、つまり、溶液を作るために量り取った NaA と HA の物質量を溶液の容積で除したものである。

問 2 ポテンシオメトリー (電位測定法) に関する次の文を読み、空欄 ア ~ ク に適切な語句または記号あるいは数式を解答欄に記せ。ただし、ファラデー定数は $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ 、気体定数は $R = 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ である。解答にあたって、新しい記号を用いる場合はその定義を示すこと。

電池は、二つの酸化還元対が互いに相手を酸化または還元する反応を二つの電極のそれぞれ片方で行わせる化学反応系である。この二つの電極間の端子間電圧 E は、二つの酸化還元対による酸化還元反応を電極を介さずに一つの溶液中で行わせたときの反応のギブズエネルギー変化 ΔG と、 の関係式で結ばれている。ただし、この式で、 n は反応電子数、 F はファラデー定数である。 E を分析化学的に用いる方法をポテンシオメトリーという。

ポテンシオメトリーを用いると、溶液中の化学種に対する作用電極の電位応答から、その濃度もしくは活量や、錯体の安定度定数、溶解度積などを測定することができる。このとき、作用電極と対 (ペア) にして用いるもう片方の電極のことを という。 が浸された溶液と作用電極が浸され

(次頁へ続く)

た試料溶液とでは、溶液の電解質組成が一般に異なるので、この異種溶液間には電位差が発生する。この電位差のことを [ウ] という。この電位差はイオンの移動度が化学種によって異なることから発生するので [エ] と呼ばれる。[ウ] は試料溶液の組成が変わると変化する。したがって、試料溶液が変わることによる [ウ] の変化が、二つの電極間の E に影響する。

この影響を抑えるためにカチオンとアニオンの移動度がほぼ等しい塩の濃厚溶液を二つの溶液の間に挿入する方法が約 100 年前に考案された。この濃厚塩溶液をベースとした電池の構成要素を [オ] という。これを用いると、作用電極の電位変化のみに注目することができる。言いかえれば、 E の変化は、試料溶液と作用電極からなる半電池の反応を反映していると思なすことができる。作用電極の電位と酸化還元対の活量との関係を表す式のことを [カ] 式という。たとえば、酸化体 Ox が、 n 電子反応で Rd に還元される半電池反応



に対して、[カ] 式は、[キ] で表される。

ポテンシオメトリーは、電極反応が酸化還元反応である場合に限定されない。ガラス電極は、溶液とガラス薄膜との間の電位差が水素イオン（ヒドロニウムイオン）の活量に対して [カ] 応答し、 $25^\circ C$ では pH が 1 変化するとガラス電極の電位は、約 [ク] mV 変化する。pH を 0.001 の精度で測定するためには、したがって、ポテンシオメトリーの測定精度は [ク] /1000 mV 程度でなければならない。しかし [オ] を用いても、[ウ] の変動を [ク] /1000 mV 以下に抑えるのは難しいので、pH を 0.001 の精度で測定することは、普通はあきらめた方がよい。