

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24年度入学資格試験問題

第1日 (平成23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16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 1 (100点)

問1 以下の **ア** から **キ** に当てはまる最も適切な数字・数式あるいは語句を答えよ。

物質の相 (phase) とは、物質の存在形態の一種であり、化学組成だけではなく物理的な状態に関しても一様なものである。相間で密度、成分組成、分子運動などが異なっており、その間で自発的に各成分の物質移動が起こっている。その移動が見かけ上、止まった状態を相平衡と呼ぶ。Gibbs は、系に含まれる物質成分の数 X と系に含まれる相の数 Y を用いて系の自由度 F を記述する一般式 (Gibbs の相律) を見出した。この式は以下の3点を考えることで導くことができる。

1. 示強変数の中で温度と圧力が全体で等しいため、温度と圧力に関して自由度は2である。
2. ある任意の相に注目すると、その相に含まれる独立な成分のモル分率がすべてわかれば、その相の組成を表すことができる。独立な物質成分のモル分率の数は **ア** であり、それが各相にあるので組成を表す示強変数 (組成変数) は全部で **イ** ある。
3. ある1つの成分に対して、相平衡に達しているので、化学ポテンシャルはすべての相で等しい。すなわち、この成分について満足すべき方程式の数は **ウ** 個あるので、独立な化学ポテンシャルの数が **ウ** だけ減少する。それが各物質成分について成り立つので、示強変数 (組成変数) の数は全部で **エ** だけ減少することになる。

つまり、

$$F = 2 + \text{イ} - \text{エ} = \text{オ} \quad (\text{i})$$

となる。

通常、単一成分からなる物質には3つの相 (固相、液相、気相) が存在する。そこで、3つの相が同時に存在する点では自由度が **カ** となる。このような点は **キ** と呼ばれている。 **キ** から伸びる3本の相境界線の傾きを調べることによって、相図を描くことができる。

(次頁へ続く)

問2 相平衡に関する以下の問いに答えよ。

- (1) 温度 T 、圧力 P のもとで、ある物質の相 α と相 β が相平衡にある。相 α から相 β へ相転移したときのモルエンタルピー変化を $\Delta_t H_m$ 、相 α から相 β へ相転移したときのモル体積変化を $\Delta_t V_m$ とするとき、Clapeyronの式：

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_t H_m}{T \Delta_t V_m} \quad (\text{ii})$$

を相平衡にある相 α と相 β の化学ポテンシャルが等しいことを利用して導き出せ。

- (2) 気体状態のときに理想気体として振る舞うある物質の相図を次頁の図1に示す。この物質のモル融解エンタルピーおよびモル蒸発エンタルピーはそれぞれ $0.939 \text{ kJ mol}^{-1}$ と 8.18 kJ mol^{-1} である。下記の問いに答えよ。

- (a) 図中の ・ ・ は固相・液相・気相のいずれであるか答えよ。
- (b) 図中の点Rの右上の領域ではII相とIII相の区別がつかなくなる。この点の名称を答えよ。
- (c) この物質は気体状態のときに理想気体として振る舞い、その気体のモル体積は圧倒的に液体のモル体積より大きく、モル融解エンタルピーおよびモル蒸発エンタルピーは温度によって変化しないとして、Clapeyronの式を解くと、各相境界線の式を求めることができる。圧力 P (Pa)、温度 T (K)としてII相とIII相およびI相とIII相の相境界線を表す関係式を求めると、それぞれ

$$\ln P = \text{A} + \left(\frac{\text{B}}{T} \right) \quad \text{II相とIII相} \quad (\text{iii})$$

$$\ln P = \text{C} + \left(\frac{\text{D}}{T} \right) \quad \text{I相とIII相} \quad (\text{iv})$$

と表すことができる。式中の ~ に当てはまる数字を計算して答えよ。ただし、気体定数を $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ として有効数字3桁で答えよ。

(次頁へ続く)

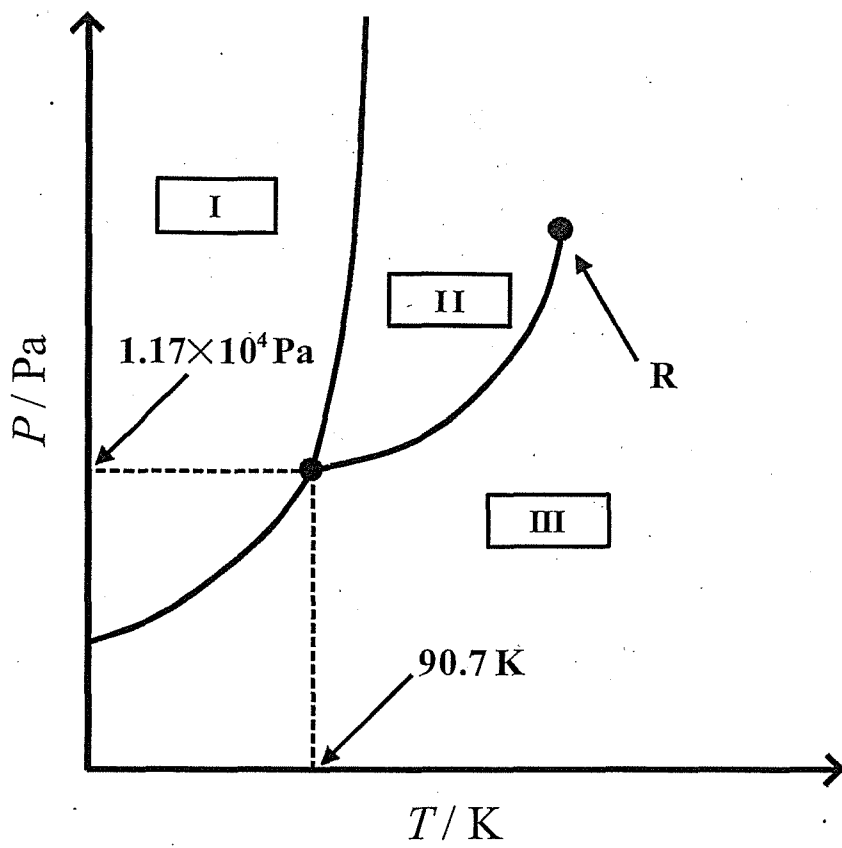


图 1

問題 II (100点)

水素原子の波動関数

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (i)$$

について以下の問いに答えよ。真空の誘電率を ϵ_0 、電気素量を e 、電子の質量を m_e 、プランク定数を h とし、 $\hbar = h/2\pi$ とする。必要があれば、積分公式

$$\int_0^\infty x^k \exp(-\alpha x) dx = k!/\alpha^{k+1} \quad (k > -1, \alpha > 0)$$
 および下の表を用いよ。

動径波動関数 $R_{n,l}(r)$			球面調和関数 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$		
n	l	$R_{n,l}(r)$	l	m	$Y_{l,m}(\theta, \phi)$
1	0	$2\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{-r}{a_0}\right)$	0	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$
2	0	$\frac{1}{\sqrt{8}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \exp\left(\frac{-r}{2a_0}\right)$	1	0	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cos\theta$
2	1	$\frac{1}{\sqrt{24}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{r}{a_0} \exp\left(\frac{-r}{2a_0}\right)$	1	± 1	$\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\theta \exp(\pm i\phi)$

ただし、 $a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_e e^2$ である。

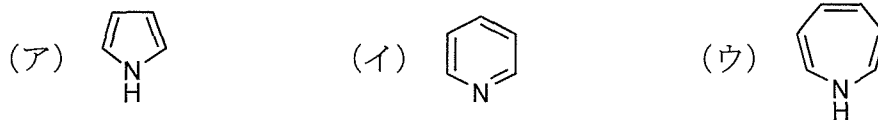
- 問1 $n=3$ のとき、とりうる (l,m) の組をすべて記せ。
- 問2 $l=2$ のとき、電子の軌道角運動量の大きさを記せ。
- 問3 $l=2,3$ のとき、それぞれ何と呼ばれる軌道を表すか。その名称を答えよ。
- 問4 $(n,l,m) = (2,1,0)$ で表わされる軌道の電子密度が最大となる方向を答えよ。
- 問5 Li^{2+} イオンの $1s$ 軌道は、水素原子の $1s$ 軌道と比較して、電子と原子核の平均距離が何倍になると考えられるか。理由とともに答えよ。
- 問6 水素原子の $2s$ 軌道は電子密度が 0 になる節をもつ。節となる半径を求めよ。
- 問7 水素原子の $2p$ 軌道において、原子核から半径 r の球面上に電子を見出す確率が最大となるときの半径 r^* を求めよ。
- 問8 水素原子の $1s$ 軌道における、電子と原子核の平均距離を求めよ。

問題 III (100点)

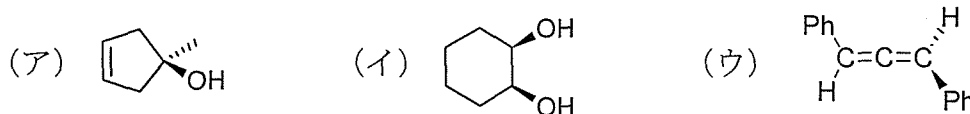
問1 以下の問いに記号で答えよ。

- (1) 次のうち最も沸点の高い化合物を選べ。
(ア) benzyl alcohol (イ) ethylbenzene (ウ) methoxybenzene
- (2) 2-シアノアセトアミド(2-cyanoacetamide)の IR スペクトルにおいて、 2270 cm^{-1} 付近に鋭い吸収が観測された。この吸収がどの結合に帰属されるか選べ。
(ア) $\text{C}\equiv\text{N}$ (イ) $\text{C}=\text{O}$ (ウ) $\text{N}-\text{H}$
- (3) 安息香酸エチル($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)に含まれる水素原子のうち、下線で示した二つの水素原子は、 $^1\text{H NMR}$ において何重線に観測されるか選べ。
(ア) 1 (イ) 3 (ウ) 4

(4) 芳香族性を持たない化合物を一つ選べ。



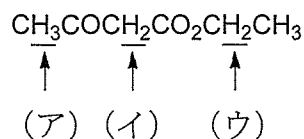
(5) キラルな化合物を一つ選べ。



(6) 無水マレイン酸と Diels-Alder 反応を最も起こしやすい化合物を選べ。

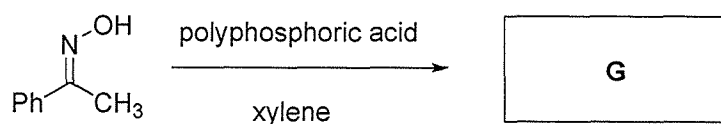
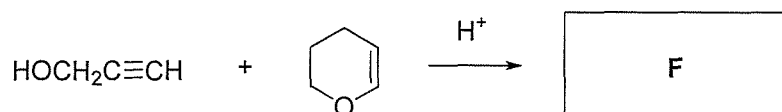
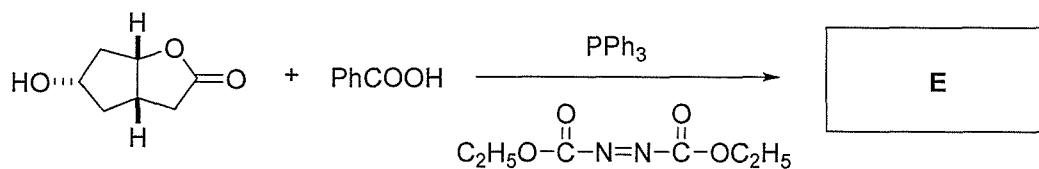
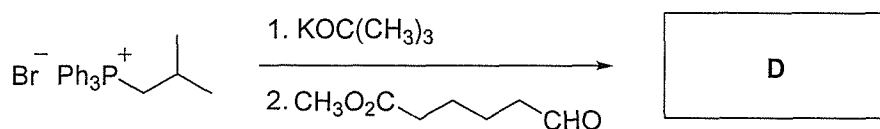
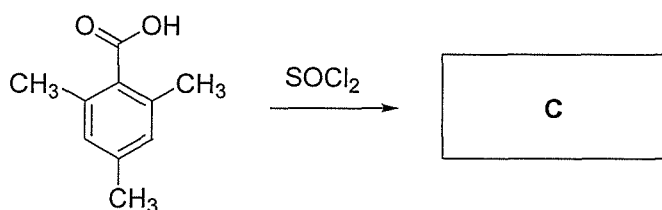
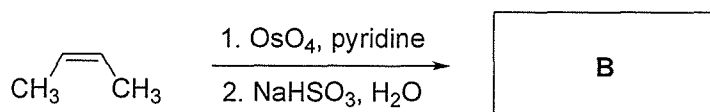
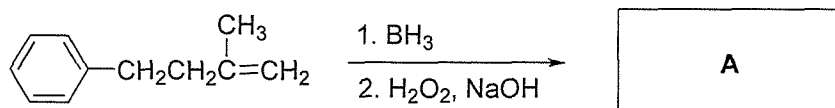


(7) 最も酸性の強い水素原子を選べ。



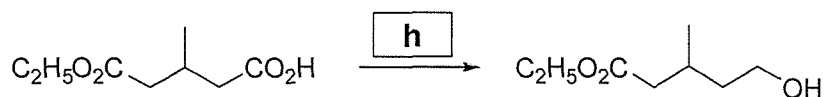
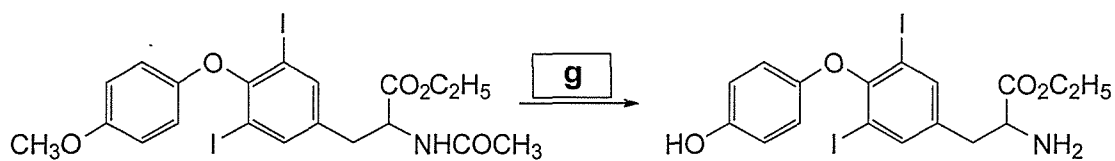
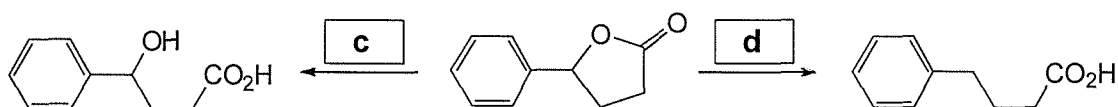
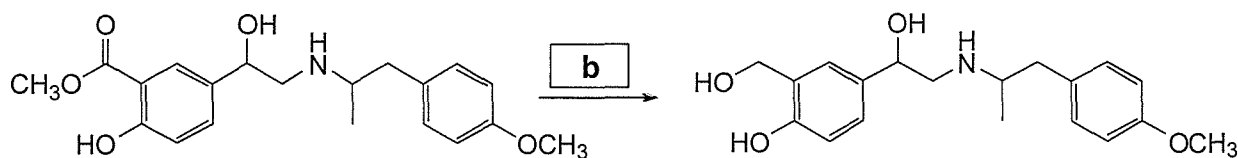
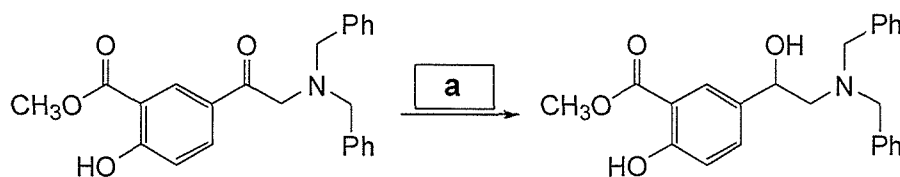
(次頁へ続く)

問2 次の空欄 **A** から **G** に当てはまる適切な化合物の構造式を記せ。ただし、**B**, **D**, **E** については立体化学がわかるように示せ。



(次頁へ続く)

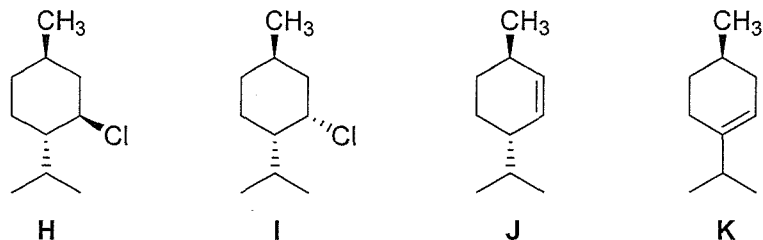
問 3 次の反応に最も適切な反応剤 **a**~**h** を下記の中から選び、(ア)~(ク)の記号で答えよ。ただし、全て異なる反応剤を選ぶこと。



- | | | |
|-----------------------------|---|----------------------------|
| (ア) HCl, CH ₃ OH | (イ) HI, CH ₃ CO ₂ H | (ウ) NaOH, H ₂ O |
| (エ) NaOCH ₃ | (オ) BH ₃ | (カ) NaBH ₄ |
| (キ) LiAlH ₄ | (ク) H ₂ , Pd/C | |

(次頁へ続く)

問4 化合物 **H** および化合物 **I** のエタノール中ナトリウムエトキシドによる脱離反応について、以下の問いに答えよ。



- (1) 化合物 **H** および化合物 **I** の最も安定ないす形配座をそれぞれ図示せよ。
- (2) 化合物 **H** は単一の生成物 **J** を与えるが、化合物 **I** の生成物は化合物 **J** と化合物 **K** の混合物になる。その理由を説明せよ。
- (3) 化合物 **I** の反応の方が化合物 **H** の反応より速く進行する。その理由を説明せよ。

問題 IV (100点)

問1 求核置換反応の立体化学を調べるために、(S)-1-chloro-1-phenylethane を用い、二つの条件で求核置換反応を行った。以下の問いに答えよ。

- (1) (S)-1-chloro-1-phenylethane の構造式を絶対配置を含めて記せ。
- (2) (S)-1-chloro-1-phenylethane を無水酢酸中、酢酸カリウムと反応させると、1-acetoxy-1-phenylethane が得られたが、ほぼラセミ体であった。酢酸カリウムの濃度を2倍に増加させるとこの反応の速度はどうか。次の三つから選び記号で記せ。
(ア) 約2倍速くなる (イ) ほとんど変化しない (ウ) 約2倍遅くなる
- (3) (S)-1-chloro-1-phenylethane を、無水アセトン中、酢酸テトラエチルアンモニウムと反応させると、同じく 1-acetoxy-1-phenylethane が得られたが、その光学純度は原料の光学純度に近かった。酢酸テトラエチルアンモニウムの濃度を2倍に増加させるとこの反応の速度はどうか。次の三つから選び記号で記せ。
(ア) 約2倍速くなる (イ) ほとんど変化しない (ウ) 約2倍遅くなる

問2 分子式 C_6H_{12} の構造未知の炭化水素 **A** は、触媒量の Pd/C により 1 当量の H_2 と反応した。また、この炭化水素 **A** は、HBr と過酸化物の存在下で光照射すると臭化物 **B** を与えた。さらに **A** を酸性 $KMnO_4$ 水で処理すると、二つの化合物を与え、その一つはプロピオン酸 (CH_3CH_2COOH) と同定された。また、もう一方の化合物 **C** に水酸化ナトリウムとヨウ素の希薄水溶液を加えるとヨードホルムの黄色い沈殿が生じた。**A**、**B**、**C** の構造式を記せ。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 文章中の空欄 a~j に入る最も適切な語句を下記の中から選び、その記号を記入せよ。ただし、空欄 a~j にはすべて異なる記号を入れること。

臭素はシクロヘキセンのようなアルケンと迅速に反応するが、ベンゼンとは反応しない。しかし、 FeBr_3 や AlCl_3 などのルイス酸を加えるとベンゼンとも反応する。生成物はブロモベンゼンであり、この反応は一般に芳香族 **a** 反応と呼ばれる。

ベンゼンにニトロ基を導入する反応では、濃硝酸と濃硫酸の混合物から発生する強力な求電子剤 **b** を利用する。また、反応性の高い炭素求電子剤を用いるとアルキル基やアシル基をベンゼンに導入することができる。これは **c** 反応とよばれる人名反応として知られている。

置換ベンゼンの臭素化では置換基により反応性が大きく異なる場合がある。例えばフェノールと臭素の反応では、 AlCl_3 が存在しなくても **d** トリブロモフェノールが生成する。これは OH 基が芳香環を活性化しているためである。一方、ニトロベンゼンの臭素化ではルイス酸存在下高温が必要であり、その生成物は *m*-ブロモニトロベンゼンである。同様に、反応性を低下させる置換基としては **e** , **f** がある。

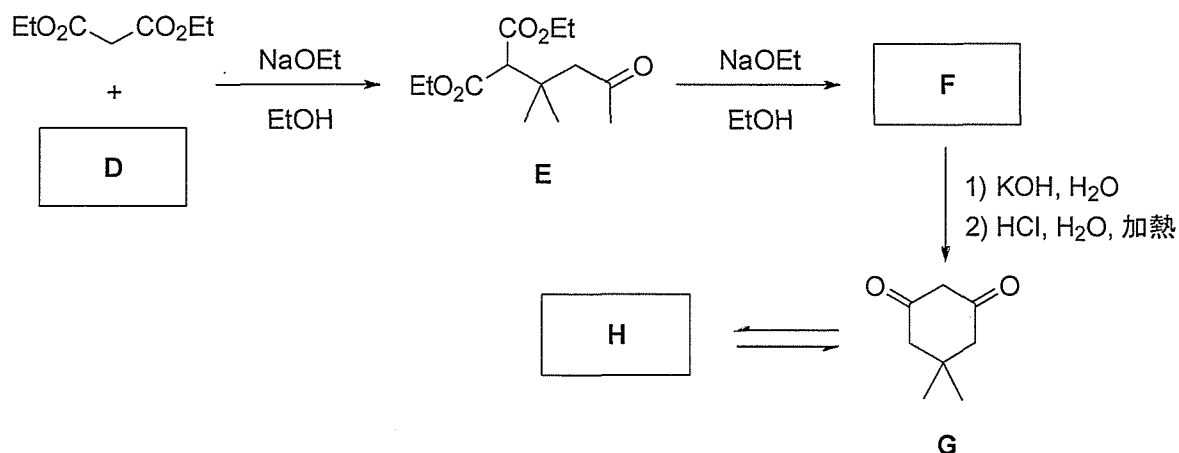
AlCl_3 の存在下、ベンゼンと 1-クロロプロパンとの反応では、イソプロピルベンゼンが主生成物となる混合物が得られる。これは、**g** カルボカチオンが溶液中では存在せず、より安定な **h** カルボカチオンに転位するためである。また、この反応ではアルキル基が複数導入された化合物が生成する。これは、最初に導入されたアルキル基の **i** 性により第二のアルキル基の導入が促進されるためである。

一方、1-フルオロ-2-ニトロベンゼンにメタノール中 NaN_3 を反応させると、1-アジド-2-ニトロベンゼンが得られる。この反応は芳香族 **j** 反応と呼ばれ、付加脱離機構で進行する。

- | | | | |
|-------------------|-------------------|--------------------|-----------------------|
| (ア) 求核置換 | (イ) 求核付加 | (ウ) 求電子置換 | (エ) 求電子付加 |
| (オ) ルイス酸 | (カ) ルイス塩基 | (キ) 電子供与 | (ク) 電子求引 |
| (ケ) 第1級 | (コ) 第2級 | (サ) 第3級 | (シ) 第4級 |
| (ス) 1,2,4- | (セ) 1,3,5- | (ソ) 2,4,5- | (タ) 2,4,6- (チ) 3,4,5- |
| (ツ) SO_2 | (テ) SO_3 | (ト) NO^+ | (ナ) NO_2^+ |
| (ニ) Diels-Alder | (ヌ) Wittig | (ネ) Friedel-Crafts | (ノ) aldol |
| (ハ) アミノ基 | (ヒ) シアノ基 | (フ) メトキシ基 | |
| (ヘ) トリフルオロメチル基 | | | |

(次頁へ続く)

問4 下記の反応について、以下の問いに答えよ。



- (1) 化合物 **D** の構造式を記せ。
- (2) 化合物 **F** の分子式は $C_{11}H_{16}O_4$ である。化合物 **E** から化合物 **F** が生成する反応機構を電子の動きを示す曲がった矢印を用いて示せ。
- (3) 化合物 **G** の 1H NMR を重水素化クロロホルム中室温で測定したところ、**G** の構造から予測されるシグナルに加えて、化合物 **H** のシグナルが観測された。その特徴的なシグナルは 8.2 ppm の幅広なシグナルと 5.5 ppm の一重線であり、**G** と **H** の比率は約 2:1 であった。化合物 **H** の構造式を記せ。

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。

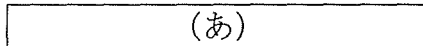
- (1) 窒素分子 (N_2) は反磁性、酸素分子 (O_2) は常磁性である。このことをふまえて、 N_2 と O_2 の基底状態の分子軌道エネルギー準位図をそれぞれ示せ。ただし、それぞれの原子の 2s 軌道と 2p 軌道から形成される分子軌道のみでよい。また、軌道にスピン状態が分かるように “↑”, “↓” を用いて電子を書き入れ、最高被占軌道 (HOMO) と最低空軌道 (LUMO) を示せ。
- (2) N_2 と O_2 の分子軌道のエネルギー準位の順序が一部異なるのはなぜか。理由を簡潔に記せ。
- (3) N_2 , O_2 , および O_2^- の結合次数 ($b(\text{N}_2)$, $b(\text{O}_2)$, $b(\text{O}_2^-)$) を求めよ。その際、計算過程を明記せよ。
- (4) 一酸化窒素アニオン (NO^-) のルイス構造を示し、それぞれの原子の形式電荷を答えよ。
- (5) フッ素分子 (F_2) は結合エネルギー (平均結合解離エンタルピー) が O_2 や N_2 と比べて非常に小さいため、反応性が高い。例えば、水分が存在すると、 O_2 およびフッ化水素 (HF) を生成する反応が自発的に進行する。しかし、同様の反応はヨウ素 (I_2) では自発的には進行しない。このことをそれぞれの反応の標準自由エネルギー変化を求めることで示せ。計算には以下の標準 (電極) 電位を用い、またファラデー定数を 96500 C mol^{-1} とせよ。ただし、 HF および HI は水中で完全に解離しているとせよ。

$$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +1.23 \text{ V}, \quad E^\circ(\text{F}_2/\text{F}^-) = +2.87 \text{ V}, \quad E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = +0.54 \text{ V}$$

(次頁へ続く)

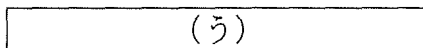
問2 以下の問いに答えよ。

①アンモニア (NH_3) の沸点は、同族の他の元素の水素化物 (PH_3 , AsH_3) よりも高い。そのため比較的容易に非水溶媒として用いることができ、液体 NH_3 中での酸塩基反応は水を溶媒としたときと同様に扱うことができる。ある酸 HA が液体 NH_3 中で次式

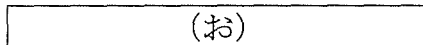


の平衡を示す場合、酸 HA の液体 NH_3 中での酸性度定数 $K_{\text{a(am)}}$ は、モル濃度を用いると、 $K_{\text{a(am)}} = \boxed{\hspace{2cm}} \quad (\text{い})$ となる。ここで、 $\text{p}K_{\text{a(am)}} < 0$ であれば HA は液体 NH_3 中で強酸として働く。

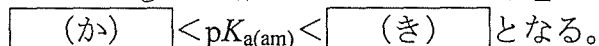
また、ある塩基 B が液体 NH_3 中で



の平衡を示す場合、塩基 B の液体 NH_3 中での塩基性度定数 $K_{\text{b(am)}}$ は、モル濃度を用いると、 $K_{\text{b(am)}} = \boxed{\hspace{2cm}} \quad (\text{え})$ となる。ここで、 $\text{p}K_{\text{b(am)}} < 0$ であれば B は液体 NH_3 中で強塩基として働く。液体 NH_3 の②自己プロトリス平衡を考え、共役酸 HB^+ の酸性度定数を $K_{\text{a(am)}}$ 、液体 NH_3 の自己プロトリス定数を K_{NH_3} ($\text{p}K_{\text{NH}_3} = 33$) とすると、 $\text{p}K_{\text{a(am)}}$ 、 $\text{p}K_{\text{b(am)}}$ 、 $\text{p}K_{\text{NH}_3}$ の間には次の関係が成り立つ。



すなわち、共役酸を考えた場合、 $\text{p}K_{\text{b(am)}} < 0$ は $\text{p}K_{\text{a(am)}} > \text{p}K_{\text{NH}_3}$ に対応する。したがって、③酸あるいは塩基が液体 NH_3 中でその強さを区別できる範囲は



ただし、 HA は強酸としてふるまう場合、未解離の HA の濃度はごくわずかであり、溶液の酸性の強さには寄与しないとせよ。また、 B が強塩基としてふるまう場合も同様である。

- (1) 上記の文章中の空欄 $\boxed{\hspace{2cm}} \quad (\text{あ}) \sim \boxed{\hspace{2cm}} \quad (\text{お})$ に適切な反応式あるいは数式を記入せよ。
- (2) 上記の文章中の空欄 $\boxed{\hspace{2cm}} \quad (\text{か})$ と $\boxed{\hspace{2cm}} \quad (\text{き})$ に当てはまる数値を記入せよ。
- (3) 下線部①に関して NH_3 の沸点が高い理由を簡潔に記せ。
- (4) (a) 下線部②について、液体 NH_3 の自己プロトリス平衡を示せ。
(b) 液体 NH_3 のように酸としても塩基としても働くことができる性質を何と呼ぶか記せ。

(次頁へ続く)

- (5) 下線部③に関する以下の文章中の空欄 (く) ~ (こ) に適切な語句あるいは化学式を記入せよ。

溶媒中で酸あるいは塩基がその強さを区別できなくなるのは、その酸あるいは塩基の強さが溶媒の酸あるいは塩基としての強さまで引き下げられることに起因し、この効果は (く) 効果と呼ばれている。液体 NH_3 がこのような効果を示すときに酸性を示す化学種は (け) であり、塩基性を示す化学種は (こ) である。

- (6) 金属ナトリウムを液体 NH_3 に溶解させると電気伝導性のある溶液が得られる。このような性質を示す理由を、反応式を用いて簡潔に説明せよ。
- (7) NH_3 がフッ化水素酸 (HF) に溶けるときの反応を反応式で示し、式中に現れる化学種が、酸、塩基、共役酸、共役塩基のいずれに該当するか示せ。

問題 VI (100点)

問1 25°Cの水溶液のpHについて、以下の問いに答えよ。ただし、活量は濃度と等しいとし、25°Cの水の自己プロトリス平衡定数 K_w は 1.00×10^{-14} である。また、濃度にはモル濃度 mol dm^{-3} を用い、これを M と表記する。

- (1) $3.00 \times 10^{-8} M$ の HCl 溶液の pH を求めよ。
- (2) $0.100 M$ の NH_4Cl 溶液の pH を求めよ。ただし、アンモニウムイオンの pK_a は 9.24 とする。
- (3) 濃度 $C(M)$ の二塩基酸 (H_2A) の pH を求めるために必要な式を全て記せ。ただし、記号は定義して用いること。

問2 酸性水溶液中の亜硫酸 (H_2SO_3) をヨージメトリー (ヨウ素を酸化剤として用いる酸化還元滴定) により定量する。以下の問いに答えよ。

- (1) 以下の半電池反応式を記せ。
 - (ア) 酸性水溶液中で H_2SO_3 を還元体、 SO_4^{2-} を酸化体とする半電池反応式
 - (イ) I^- を還元体、 I_3^- を酸化体とする半電池反応式
- (2) 酸性水溶液中で H_2SO_3 に対して過剰の I_3^- を加えたときに進行する化学反応式を記せ。また、その化学反応が熱力学的に進行するためには (1) の (ア)、(イ) で記した二つの半電池反応式の標準酸化還元電位 (標準電極電位) にどのような関係が必要か、式を用いて簡潔に説明せよ。ただし、記号は定義して用いること。

(3) ある H_2SO_3 水溶液 50.00 mL に 0.1 M の I_3^- 水溶液を 5.00 mL 加えた。溶液内に残った I_3^- を 0.05 M のチオ硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 水溶液によりビュレットを用いて滴定したところ、4.86 mL 必要であった。 H_2SO_3 水溶液の H_2SO_3 濃度を有効数字 3 桁で計算し、記せ。ただし、1 mol の I_3^- を還元するのに 2 mol の $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ が必要である。また、 I_3^- 水溶液の濃度のファクター（補正係数）は 1.025、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液のファクターは 0.980 とする。

(4) (3) で答えた H_2SO_3 濃度の誤差を、その誤差が $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液のファクター 0.980 の誤差 0.007 のみで決まっているとして、有効数字 1 桁で計算して記せ。ただし、変数 x の関数である q の誤差 δq は、 x の誤差 δx を用いて以下のように表わされる。

$$\delta q = \left| \frac{\partial q}{\partial x} \right| \delta x$$