

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30年度入学資格試験問題

第1日 (平成29年8月21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15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 以下の文章を読んで、各問いに答えよ。

内部エネルギー U を体積 V 、温度 T の関数と考えたとき、 U の全微分 dU は以下の式(i)で表される。

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (\text{i})$$

ここで理想気体を考える場合、内部エネルギー U は温度 T のみの関数とみなすことができる。 n molの理想気体における内部エネルギー U の無限小変化 dU は、定容モル熱容量 $C_{V,m}$ を用いて以下の式(ii)で表される。なお $C_{V,m}$ は温度 T に依存しないものとする。

$$dU = \boxed{\text{ア}} \quad (\text{ii})$$

一方 n molの理想気体が断熱性の容器に入っており、その体積を V 、温度を T とするとき、断熱可逆過程の内部エネルギー U の無限小変化 dU は n 、 R (気体定数)、 V 、 T を用いて

$$dU = \boxed{\text{イ}} \quad (\text{iii})$$

と表される。

- (1) 文章中の $\boxed{\text{ア}}$ と $\boxed{\text{イ}}$ に当てはまる最も適切な数式を答えよ。
- (2) n molの理想気体を、 V_1, T_1 の状態から V_2, T_2 へ変化させる断熱可逆過程を考える。式(ii)および式(iii)から、 V_1, T_1, V_2, T_2 の関係式を定容モル熱容量 $C_{V,m}$ 、気体定数 R を用いて導出過程を示した上で答えよ。
- (3) n molの理想気体を、 P_1, V_1, T_1 の状態から P_2, V_2, T_2 へ変化させる断熱可逆過程を考える。 P_1, V_1, P_2, V_2 の関係式を定容モル熱容量 $C_{V,m}$ 、気体定数 R を用いて導出過程を示した上で答えよ。

(次頁へ続く)

- (4) ある容器に 25 °C の窒素 0.040 mol が入っており、その容器を断熱的に可逆膨張すると、-55 °C に変化した。系が受けた仕事を計算せよ。なおここで窒素は理想気体とみなし、その定容モル熱容量 $C_{V,m}$ は $21 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。導出過程も示せ。

問2 以下の文章を読んで、各問いに答えよ。

いま系が圧力 P 、体積 V 、温度 T 、エントロピー S の状態にあったとする。この状態がある無限小変化によって可逆的に変化し、そのときに系が受けた非膨張の仕事も含む全仕事を δw_{rev} とすると、内部エネルギー U の無限小変化 dU は

$$dU = \boxed{\text{ウ}} \quad (\text{iv})$$

と表される。またギブズエネルギー G は $G = U + PV - TS$ と表されるので、 δw_{rev} を用いてギブズエネルギー G の無限小変化 dG は

$$dG = \boxed{\text{エ}} \quad (\text{v})$$

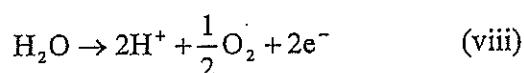
と表される。ここで全仕事 δw_{rev} を体積変化による仕事 δw_{exp} 、非膨張の仕事 δw_{add} に分けると、 $\delta w_{\text{rev}} = \delta w_{\text{exp}} + \delta w_{\text{add}}$ と表されるため、 dG の変化が定圧および定温で起こるとすると

$$dG = \boxed{\text{オ}} \quad (\text{vi})$$

と表される。

- (1) 文章中の $\boxed{\text{ウ}}$ から $\boxed{\text{オ}}$ に当てはまる最も適切な式を答えよ。

- (2) 非膨張の仕事 δw_{add} の一例に水の電気分解が挙げられる。 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ を $\text{H}_2(\text{g})$ と $\text{O}_2(\text{g})$ へ分解する全反応は $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ で表され、この反応の半反応はそれぞれ以下で表される。



(次頁へ続く)

圧力 1 atm, 温度 298 K における 1 mol の $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ を $\text{H}_2(\text{g})$ と $\text{O}_2(\text{g})$ へ分解するときのギブズエネルギー変化 ΔG を $+237 \text{ kJ mol}^{-1}$ としたとき, この分解に必要な最小電圧を求めよ。なお電気素量を $1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$, アボガドロ定数を $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ とし, 過電圧がない理想的な状況であるとする。導出過程も示せ。

問題 II (100点)

以下の文章を読んで各問いに答えよ。

水素原子の波動関数 $\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi)$ は、動径波動関数 $R_{n,l}(r)$ および球面調和関数 $Y_{l,m}(\theta,\phi)$ を用いて式(i)のように書ける。

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

$R_{n,l}(r)$ の一部の具体的な形は以下の通りである。

$$R_{1,0}(r) = 2\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{-r}{a_0}\right), \quad R_{2,0}(r) = \frac{1}{\sqrt{8}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \exp\left(\frac{-r}{2a_0}\right)$$

ここで a_0 はボーア半径を示す。

問1 $l=3$ のとき、 m のとり得る値をすべて書け。

問2 $(n,l) = (3,2)$ の軌道の名称を書け。

問3 s 軌道は球対称で角度に依存しない。すなわち球面調和関数 $Y_{0,0}(\theta,\phi) = A$ (定数) とおいてよい。規格化条件より、

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_{l,m}(\theta,\phi)|^2 \sin\theta \, d\theta \, d\phi = 1 \quad (ii)$$

が成り立つことを考えて A の値を求めよ。

問4 $1s$ 軌道と $2s$ 軌道の原子核の位置 ($r=0$) での電子の存在確率密度の比を求めよ。

問5 $2s$ 軌道は、動径方向に電子密度が 0 になる節をもつ。節となる半径を求めよ。

問6 $\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi)$ の規格化条件は式(iii)に示す通りである。問3の式(ii)を参考にして、 $R_{n,l}(r)$ の規格化条件の式を示せ。

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi)|^2 r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\phi = 1 \quad (iii)$$

問7 $2s$ 軌道において、原子核から半径 r の全球面上に電子を見出す確率が最大となるときの半径を求めよ。導出過程も示せ。

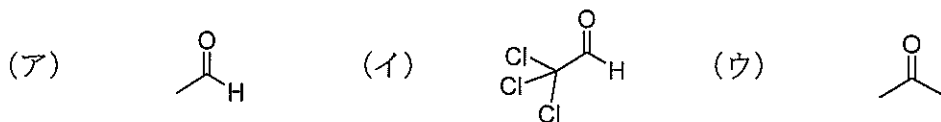
問8 $1s$ 軌道において、電子をボーア半径 a_0 以内に見つける確率を求めよ。導出過程も示せ。

問題 III (100点)

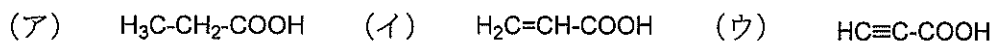
問1 以下の問いに答えよ。ただし、解答は下の例にならない(ア)、(イ)、(ウ)の順を、不等号を用いて記せ。

解答例： (ア) > (イ) > (ウ)

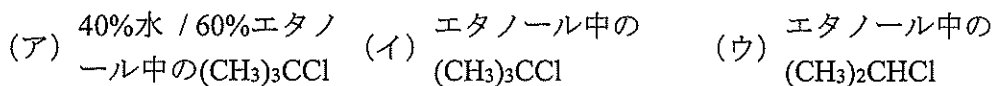
(1) 水和物の生成しやすいものから順に並べよ。



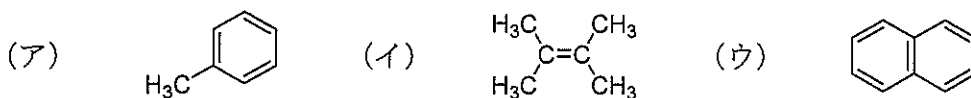
(2) 酸性度の高いものから順に並べよ。



(3) $\text{S}_{\text{N}}1$ 反応が起こりやすいものから順に並べよ。

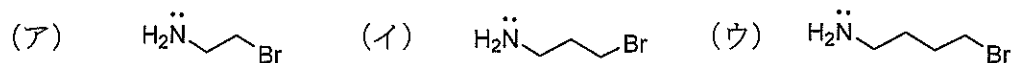
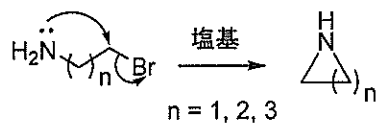


(4) 次の各分子の ^{13}C NMR スペクトル (^1H デカップリング) を測定した時、観測されるシグナル本数の多い順に並べよ。



(次頁へ続く)

(5) 以下の反応において、分子内環化反応の相対速度が速いものから順に並べよ。

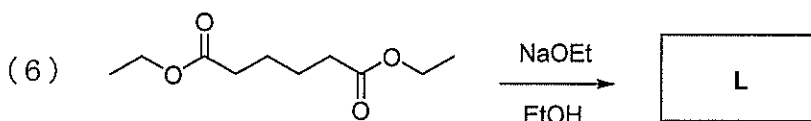
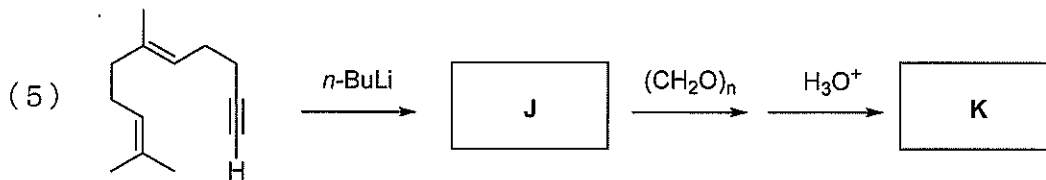
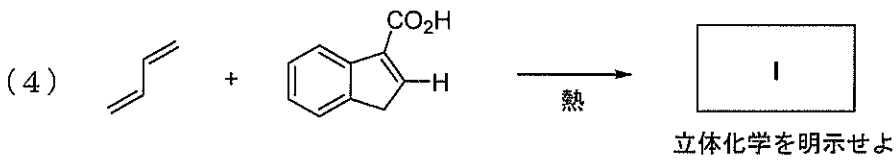
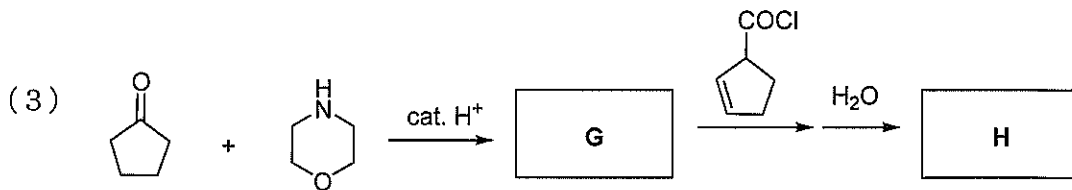
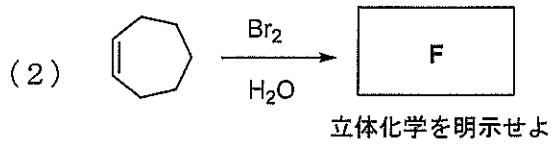
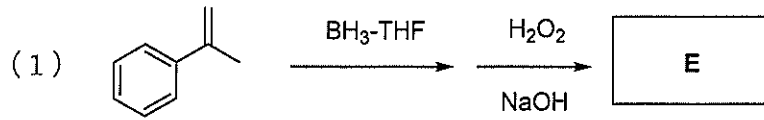


問2 次の文章を読み、化合物 **A**, **B**, **C**, **D** の構造式を記せ。ただし、立体化学を区別して答える必要はない。

過酸化ベンゾイルの存在下、化合物 **A** ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}$) と *N*-ブロモスクシンイミドを反応させると化合物 **B** ($\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Br}_2$) が得られる。化合物 **B** は、ピリジン中で加熱すると、化合物 **C** ($\text{C}_{16}\text{H}_{14}$) を与える。パラジウム触媒の存在下、化合物 **C** は2当量の水素と反応する。また化合物 **C** は、オゾン分解-亜鉛還元により生成物 **D** ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$) とグリオキサール (CHOCHO) を与える。

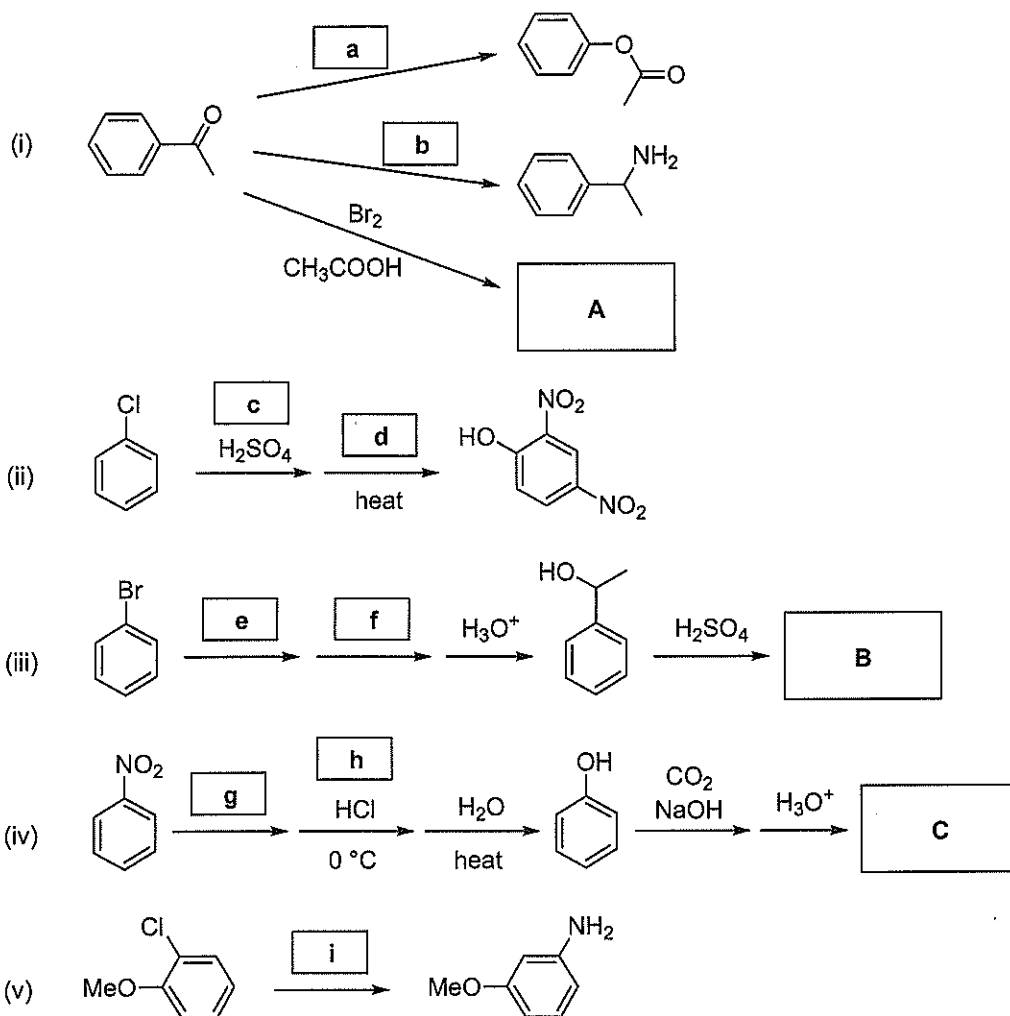
(次頁へ続く)

問3 以下の空欄 E ~ L 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, I については、立体化学を明示せよ。



問題 IV (100点)

問1 反応式 (i) ~ (v) について、以下の問いに答えよ。



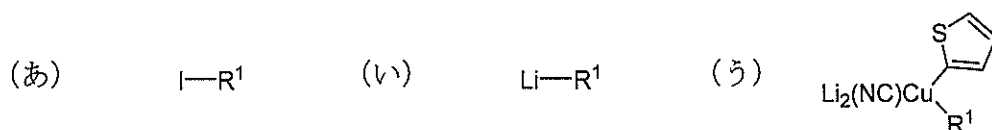
【解答群】

(ア)	HNO ₃	(イ)	Na ₂ SO ₄	(ウ)	NaNO ₂
(エ)	NaNH ₂ / NH ₃ (liq)	(オ)	NH ₄ Cl	(カ)	NH ₃ , NaBH ₃ (CN)
(キ)	DBU ¹⁾	(ク)	NaOH	(ケ)	NaH
(コ)	KMnO ₄	(サ)	MCPBA ²⁾	(シ)	Na ₂ Cr ₂ O ₇
(ス)	Mg, Et ₂ O	(セ)	AlCl ₃	(ソ)	Sn, HCl
(タ)	CH ₃ CO ₂ H	(チ)	CH ₃ CH ₂ OH	(ツ)	CH ₃ CHO

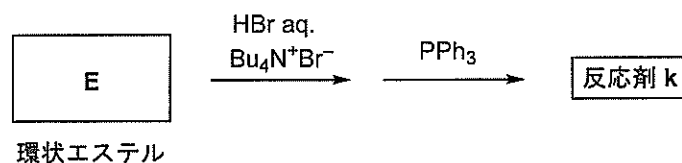
1) 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene, 2) *m*-chloroperoxybenzoic acid

(次頁へ続く)

- (1) 2,5-dimethoxytetrahydrofuran には複数の立体異性体が存在する。これらのうち、アキラルなものの構造式を、立体構造がわかるように記せ。
- (2) 2,5-dimethoxytetrahydrofuran を水中で加熱すると、直鎖状ジアルデヒドである化合物 **D** を与える。また、2種類の触媒の存在下、化合物 **D** の脱水を伴う二量化により、本合成経路の鍵中間体が得られる。化合物 **D** の構造式を記せ。
- (3) 反応剤 **j** として最適なものを以下の (あ) ~ (う) より選び、記号で答えよ。



- (4) 反応剤 **k** は、下式に示すように環状エステル **E** から2段階の反応で得られる、ヘキサンに難溶な白色固体である。反応剤 **k** ならびに環状エステル **E** の構造式を記せ。

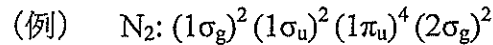


- (5) PGF_{2α} における、以下の炭素の絶対配置を *R* または *S* で示せ。

- (i) 12位の炭素
(ii) 15位の炭素

問題 V (100点)

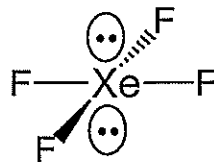
問 1 N_2 における基底状態の電子配置 (内殻を省略している) を参考に, 以下の問いに答えよ。



- (1) O_2 の基底状態の電子配置を記し, O_2 が常磁性を示す理由を説明せよ。
- (2) O_2^- および Cl_2^- における結合次数を計算式と共に記せ。

問 2 分子およびイオンの構造に関する以下の問いに答えよ。

- (1) NO_2F 分子について可能なルイス構造を, 共鳴構造を含めて全て記せ。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。また, そのうちで最も安定な構造を選び, その理由を説明せよ。なお, NO_2F は N を中心原子とする分子である。
- (2) SO_3^{2-} および SF_4 の立体構造を, 原子価殻電子対反発モデル (VSEPR モデル) から予測し, 以下の例にならって図示せよ。なお単結合か多重結合かを区別する必要は無い。



(例) XeF_4 の立体構造

問 3 酸・塩基に関する以下の問いに答えよ。

- (1) 以下の(a)~(c)に記した 2つの酸のうち, より強い酸をそれぞれ 1つ選べ。
 (a) $HClO_3, HClO_4$ (b) BF_3, BCl_3 (c) $[Fe(OH_2)_6]^{3+}, [Fe(OH_2)_6]^{2+}$
- (2) 以下の(d)~(f)に記したイオンまたは化合物が酸として働く場合, より安定な錯体を形成する塩基をそれぞれ 1つ選べ。

酸	塩基
(d) C_6H_5OH	: $(C_2H_5)_2O, (C_2H_5)_2S$
(e) Al^{3+}	: F^-, Cl^-
(f) Pt^{2+}	: SCN^-, NCS^-

(次頁へ続く)

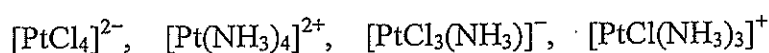
問4 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

Ni 錯体である $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ は平面四角形構造をとり、点群としては (あ) に属する。本錯体では、d 軌道のなかで最もエネルギー準位の高い (い) 軌道には電子が入らない。この電子配置では不対電子が存在しないため、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ は反磁性を示す。一方、 $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ は点群としては (う) に属し、(え) 個の不対電子が存在するため、常磁性を示す。

$[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ の化学式を持つ錯体も $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ と同じ平面四角形構造をもつが、二つの異性体が存在する。このうち *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ の構造は一本の (お) 回回転軸と (か) 枚の鏡映面をもつため、その構造の点群は C_{2v} に属する。一方で、*trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ の点群は D_{2h} であり、その構造には (き) 本の (く) 回回転軸と (け) 枚の鏡映面が存在する。

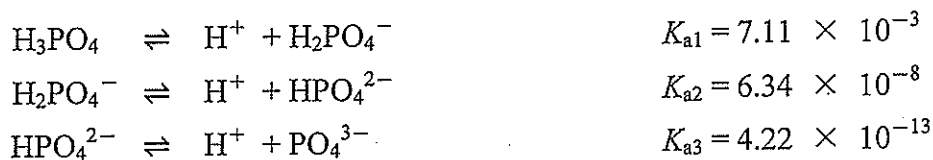
$[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ などの平面四角形錯体の合成においては、脱離基のトランス位にある配位子が配位子置換反応の速度に影響を与える。この性質を利用すると、たとえば (こ) を出発物質に用い、中間体 (さ) を経ることにより、*trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ の選択的合成が可能となる。

- (1) (あ) ~ (う) に適切な記号を記せ。
- (2) (え) ~ (け) に適切な数字を記せ。
- (3) (こ) および (さ) に当てはまる錯体を以下からそれぞれ1つ選べ。



問題 VI (100点)

問1 緩衝液に関する以下の問いに答えよ。ただし、以下の平衡式および平衡定数(酸解離定数 K_a) を用いること。また、すべての化学種の活量係数を1とする。



pH 7.00 のリン酸緩衝液を調製するために、 NaH_2PO_4 水溶液 (0.100 M) と NaOH 水溶液 (0.100 M) を用意した。

(1) この NaH_2PO_4 水溶液の pH を以下の手順で計算した。ア ~ ク の空欄に当てはまる適切な式、数値を埋めよ。ただし、イオン A の容量モル濃度を [A] と表記する。

電荷バランスは式(i)のように書ける。

$$[\text{H}^+] + \boxed{\text{ア}} = [\text{OH}^-] + \boxed{\text{イ}} + 2 \times \boxed{\text{ウ}} + 3 \times [\text{PO}_4^{3-}] \quad (\text{i})$$

ここで、 NaH_2PO_4 水溶液の仕込み濃度 F ($= 0.100 \text{ M}$) が $F \gg K_{a1}$ および $F \gg K_w / K_{a2}$ を満たしているので、式(i)において $[\text{H}^+]$ と $[\text{OH}^-]$ は他の項よりも小さく無視できる。また、 $[\text{PO}_4^{3-}]$ もほとんど生成しないため無視できる。したがって、

$$\boxed{\text{ア}} = \boxed{\text{イ}} + 2 \times \boxed{\text{ウ}} \quad (\text{ii})$$

となる。これらの3つの項は、 F , $[\text{H}^+]$, K_{a1} , K_{a2} を用いて書き表すと、

$$\boxed{\text{ア}} = \boxed{\text{エ}} \quad (\text{iii})$$

(次頁へ続く)

$$\boxed{\text{イ}} = \frac{\boxed{\text{オ}}}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] K_{a1} + K_{a1}K_{a2}} \quad (\text{iv})$$

$$\boxed{\text{ウ}} = \frac{\boxed{\text{カ}}}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] K_{a1} + K_{a1}K_{a2}} \quad (\text{v})$$

となる。したがって、 $[\text{H}^+]$ は変数を用いて、

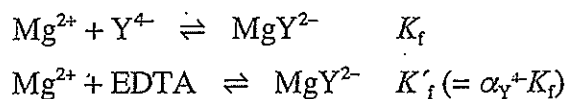
$$[\text{H}^+] = \boxed{\text{キ}} \quad (\text{vi})$$

となる。これから pH の値を計算すると、 $\boxed{\text{ク}}$ と求められる。

- (2) 50.0 mL の NaH_2PO_4 水溶液に NaOH 水溶液を加えて、pH 7.00 の緩衝液を調製した。加えた NaOH 水溶液の量を求めよ。また、計算過程も示すこと。
- (3) pH 12.00 のリン酸緩衝液も、これらの水溶液から調製することができる。50.0 mL の NaH_2PO_4 水溶液に何 mL の NaOH 水溶液を加えればよいか、計算過程も示して答えよ。
- (4) 調製した pH 7.00 緩衝液の緩衝能を評価するために、同物質量の強酸もしくは強塩基を少量、緩衝液に加えて pH 変化をそれぞれ調べた。pH 変化は同じか、または、どちらかが大きいかが。理由を付して簡潔に説明せよ。ただし、緩衝能とは pH をある値変化させるために必要な強酸もしくは強塩基の量である。

(次頁へ続く)

問2 0.0500 M の Mg^{2+} 水溶液 50.0 mL を 0.0500 M のエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) 溶液 ($\text{pH} = 10.00$) で滴定する。滴定における反応式は以下である。



式中の EDTA は金属イオンと結合していないすべての EDTA を意味し、 K_f および K'_f はそれぞれの反応の平衡定数である。また、多塩基酸である EDTA の化学種のうち、4 価のアニオンである Y^{4-} のみが錯生成するとし、 $\alpha_{\text{Y}^{4-}}$ は EDTA の全濃度に対する Y^{4-} 濃度の分率とする。以下の問いに答えよ。

- (1) K'_f は何と呼ばれるかを記せ。
- (2) EDTA 滴定では、塩基性条件下で行うことが一般的である。この理由を簡潔に答えよ。
- (3) EDTA 溶液を 50.0 mL 加えたときの容量モル濃度 $[\text{Mg}^{2+}]$ を求めよ。ただし、 $K_f = 10^{8.79}$ であり、 $\text{pH} = 10.00$ のときの $\alpha_{\text{Y}^{4-}}$ は 0.30 である。