

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)

2023年度入学資格試験問題

第1日 (2022年8月22日)

化学Ⅱ

《550点》

注意 : 問題は、物理化学・有機化学・無機化学の合計3科目あり、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 : 30 ~ 16 : 30)

【下書き用紙】

物理化学 (200点) (必須問題)

問1 図1は1モルの理想気体が可逆的に $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$ と循環するサイクルである。以下の問いに答えよ。ただし、 R は気体定数、 C_V および C_p はそれぞれこの気体の定容熱容量および定圧熱容量であり、温度に対して一定である。

(1) このサイクルに関して、次の(a)~(d)の物理量を温度 T_1, T_2, T_3, T_4 , および R, C_V のうち必要なものを用いて表せ。

- (a) 過程 $A \rightarrow B$ における外界にした仕事
- (b) 過程 $B \rightarrow C$ における外界にした仕事
- (c) 過程 $B \rightarrow C$ における外界から得た熱量
- (d) 過程 $B \rightarrow C$ におけるエントロピー変化

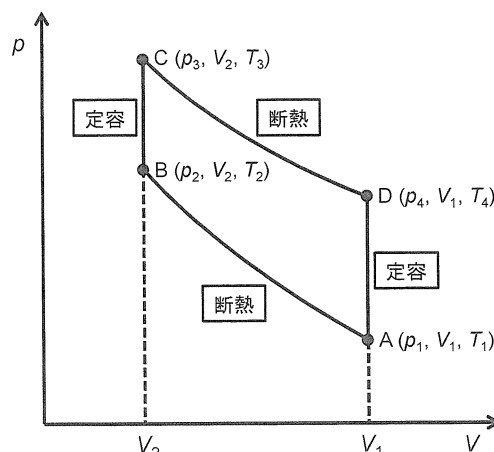


図1 循環サイクルにおける圧力 p - 体積 V の関係

(2) 過程 $A \rightarrow B$ において、下記の関係が成り立つことを示せ。ただし、 $\gamma = C_p/C_V$ である。また、必要があれば、 $C_p - C_V = R$ を使用してもよい。

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \quad (i)$$

(3) 一般に、熱機関の効率 η は、

$$\eta = \frac{\text{系のした仕事}}{\text{系に加えられた熱量}} \quad (ii)$$

で定義される。このサイクルの効率を V_1, V_2, γ を用いて表せ。

(次頁へ続く)

問2 ジュールートムソン膨張について、以下の文章を読んで、問いに答えよ。
 ただし、 p : 圧力、 V : 体積、 T : 温度、 n : モル量、 R : 気体定数、 C_p : 定圧熱容量、 U : 内部エネルギー、 H : エンタルピー、 S : エントロピー、 μ : ジュールートムソン係数、 b : 気体分子の体積に関わる正の定数である。

図2のように、両側にピストン、内部にスロットルを備えた断熱の管において、最初、左側に体積 V_1 の気体が入っており、右側の体積は 0 であった。左側と右側のピストンの圧力をそれぞれ p_1, p_2 ($p_1 > p_2$) に維持すると、左側にあった気体はゆっくりとスロットルを通過して、すべて右側に移動し、最終的に体積 V_2 となった。ただし、スロットル中の気体は体積が 0 であるとみなせる。

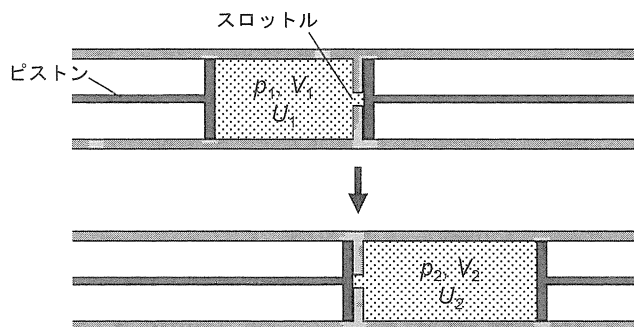


図2 ジュールートムソン膨張の実験装置図

H を p と T の関数とすると、 H の全微分 dH は次のように表される。

$$dH = \boxed{\text{(ア)}} dp + \boxed{\text{(イ)}} dT \quad \text{(i)}$$

ジュールートムソン膨張は等エンタルピー過程であるため、式(i)において $dH=0$ とすると、

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \boxed{\text{(ウ)}} \quad \text{(ii)}$$

となり、この左辺がジュールートムソン係数 μ の定義である。さらに、次の式(iii)~(vi)

(次頁へ続く)

$$H = U + pV \quad (\text{iii})$$

$$dU = TdS - pdV \quad (\text{iv})$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (\text{v})$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \quad (\text{vi})$$

を用いると、 μ は式(vii)のように p, V, T, C_p で表される。

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \boxed{\quad} \quad (\text{工}) \quad (\text{vii})$$

この気体が、下記の状態方程式に従うとする。

$$p(V - nb) = nRT \quad (\text{viii})$$

このとき、 μ を n, C_p, b で表すと、

$$\mu = \boxed{\quad} \quad (\text{オ}) \quad (\text{ix})$$

となり、ジュールトムソン膨張させると、この気体の温度は $\boxed{\quad} \quad (\text{カ})$ ことがわかる。

- (1) $\boxed{\quad} \quad (\text{ア})$ から $\boxed{\quad} \quad (\text{オ})$ に当てはまる適切な数式を答えよ。また、 $\boxed{\quad} \quad (\text{カ})$ に当てはまる適切な語句を下から選べ。

上昇する・不変である・低下する

- (2) ジュールトムソン膨張が等エンタルピー過程であることを式を用いて説明せよ。

(次頁へ続く)

問3 以下の文章を読んで、各問に答えよ。ただし、 \hbar はプランク定数 h を 2π で割ったもの、 $\beta = 1/(kT)$ 、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。

異核二原子分子 AB の回転を考える。波動関数を Ψ 、エネルギーを E とし、原子 A と B の相対座標を

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \quad (0 < r, 0 \leq \varphi < 2\pi, 0 \leq \theta < \pi) \\ z = r \cos \theta \end{cases} \quad (\text{i})$$

により直交座標系 (x, y, z) から極座標系 (r, θ, φ) に変換すると、シュレーディンガー方程式は次のように表される。

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} \Psi(\theta, \varphi) = E \Psi(\theta, \varphi) \quad (\text{ii})$$

ここで、 μ は換算質量であり、原子 A と B の質量をそれぞれ m_A と m_B とすると、 $\mu = \boxed{\text{(ア)}}$ である。慣性モーメント $I = \mu r^2$ を一定とし、 $\Psi(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ とおいて式(ii)を整理すると、

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = E \sin^2 \theta + \frac{\hbar^2}{2I} \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) \quad (\text{iii})$$

となる。左辺が φ だけに依存し、右辺が θ だけに依存するので、それぞれ定数 ε とおける。

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = \varepsilon \quad (\text{iv})$$

$$E \sin^2 \theta + \frac{\hbar^2}{2I} \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) = \varepsilon \quad (\text{v})$$

式(iv)を満たす Φ は、 A を規格化定数として

$$\Phi_M = A \exp(iM\varphi) \quad (\text{vi})$$

とおくことができ、 $A = \boxed{\text{(イ)}}$ である。 Φ_M が周期境界条件 $\Phi_M(\varphi + 2\pi) = \Phi_M(\varphi)$ を満たすためには、 M は整数でなければならない。このとき、 ε は

$$\varepsilon_M = \boxed{\text{(ウ)}} \quad (\text{vii})$$

となる。

(次頁へ続く)

次に、式(vii)を式(v)に代入して整理すると、

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} \right) - \frac{M^2}{\sin^2 \theta} \right\} \Theta = E \Theta \quad (\text{viii})$$

となる。この解は随伴ルジャンドル関数として知られており、エネルギー E は

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad (\text{ix})$$

で与えられる。このとき、 J と M は以下に示す値に限定される。

$$J = 0, 1, 2, \dots, \quad M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J \quad (\text{x})$$

E_J は M に依存しないことから、量子数 J をもつ準位は (工) 重に縮退している。回転遷移の選択律は $\Delta J = \pm 1$ のため、 $E_J \rightarrow E_{J+1}$ への遷移エネルギーを考えると、

$$E_{J+1} - E_J = \text{(才)} \quad (\text{xi})$$

となり、(a)回転スペクトルは等間隔で一連の線スペクトルとなる。

次に、この回転の分配関数 Q を考える。

$$Q = \sum_J \left(\text{(工)} \right) \exp(-\beta E_J) \quad (\text{xii})$$

ここで、 $\left(\text{(工)} \right) \exp(-\beta E_J)$ を J の連続関数とみなすと、最大となるのは

$$J_{\max} = \text{(力)} \quad (\text{xiii})$$

のときである。また、(b) Q を以下の積分で近似できるとする。

$$Q = \int_0^{\infty} \left(\text{(工)} \right) \exp(-\beta E_J) dJ \quad (\text{xiv})$$

これを計算すると、 $Q = \text{(キ)}$ となる。また、平均回転エネルギーは、

$$\langle E_J \rangle = -\frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial \beta} = \text{(ク)} \quad (\text{xv})$$

となり、これは古典的な均分定理から得られる値と一致する。

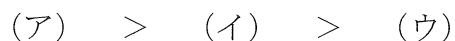
(次頁へ続く)

- (1) から に当てはまる最も適切な数式を答えよ。
- (2) 下線部(a)について、実際の二原子分子の回転スペクトルは、特に J が大きくなると等間隔ではなくなる。間隔がどのようなになるか、理由を付して答えよ。
- (3) 下線部(b)について、近似がよく成り立つのはどのような場合か、温度と分子の慣性モーメントの観点から説明せよ。

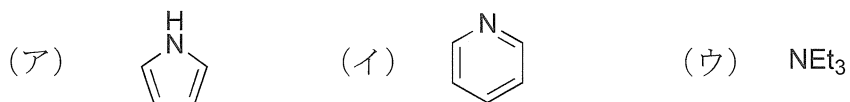
有機化学 (200点) (必須問題)

問1 以下の(1)~(4)の問いに答えよ。なお、(1)~(3)の解答は、例にならない不等号を用いて記号で答えよ。

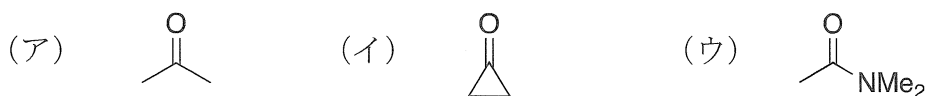
解答例



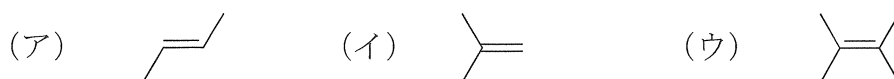
(1) 以下の化合物 (ア)~(ウ) を塩基性の高いものから順に並べよ。



(2) 以下の化合物 (ア)~(ウ) を NaBH_4 と反応させた。反応が速いものから順に並べよ。

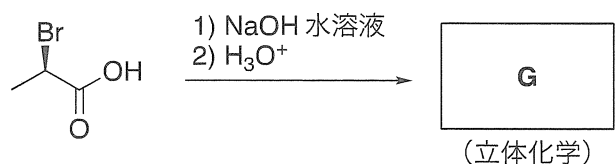
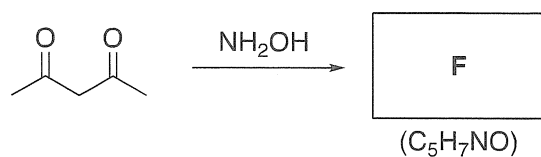
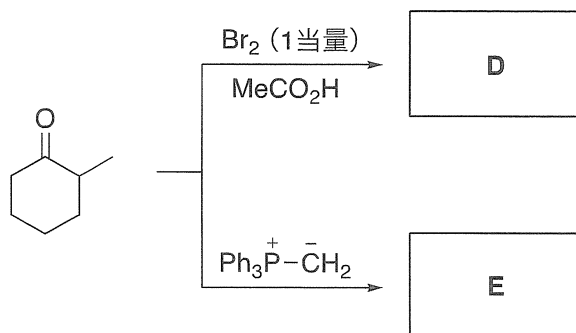
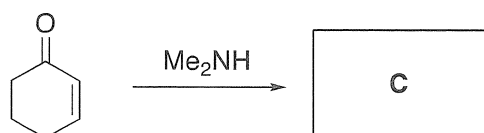
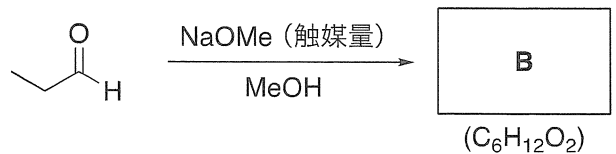
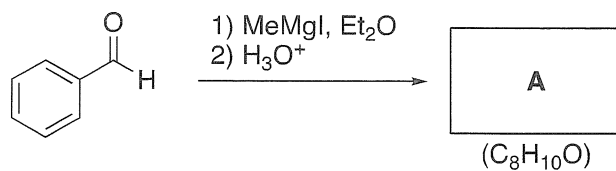


(3) 以下の化合物 (ア)~(ウ) をメタノール中で臭素と反応させた。反応が速いものから順に並べよ。



(次頁へ続く)

(4) 以下に示した合成反応について、空欄 **A**~**G** にあてはまる最も適切な化合物の構造式を記せ。なお、化合物 **G** については立体化学がわかるように記せ。



(次頁へ続く)

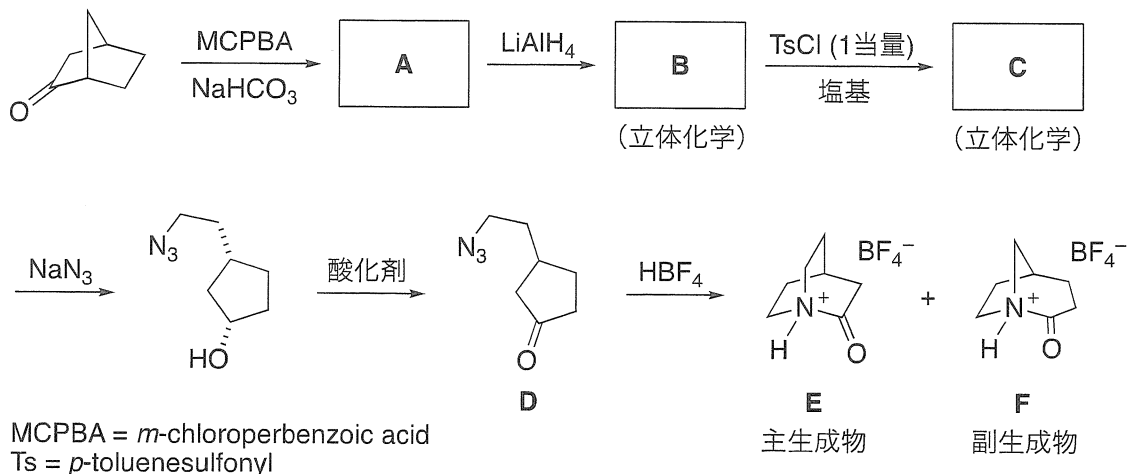
問2 次の文章を読み、以下の(1)~(4)の問いに答えよ。

臭化アルキル **A**, **B**, **C** ($C_6H_{13}Br$) がある。このうち、臭化アルキル **B** と **C** はともにアキラルであるが、臭化アルキル **A** はキラルである。これらの臭化アルキル **A**, **B**, **C** に THF 中で金属マグネシウムを作用させたのち加水分解すると、同一のアルカン **D** が得られた。また、臭化アルキル **A**, **B**, **C** をエタノール中で強塩基 (EtONa) と反応させると、臭化アルキル **A** ならびに **B** からは同一のアルケン **E** (C_6H_{12}) が生成した。一方、臭化アルキル **C** からアルケンは生成しなかった。ここで、⁽ⁱ⁾アルケン **E** に臭化水素を反応させると、臭化アルキル **F** ($C_6H_{13}Br$) が生成した。臭化アルキル **F** は、臭化アルキル **A**, **B**, **C** のいずれとも異なる構造異性体であった。この臭化アルキル **F** を希硫酸中で加熱すると、アルケン **E** とは異なる構造異性体であるアルケン **G** (C_6H_{12}) が生成した。アルケン **G** の 1H NMR ($CDCl_3$ 中) では、化学シフト 1.64 ppm に一種類のシグナルが一重線で観測された。

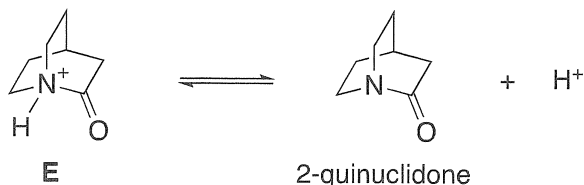
- (1) アルケン **G** に当てはまる適切な化合物の構造式を記せ。
- (2) 臭化アルキル **A** のキラル中心の立体配置は *R* であった。以下の (a), (b) の問いに答えよ。
 - (a) **A** に当てはまる適切な化合物の構造式を 立体化学が分かるように記せ。
 - (b) IUPAC の規則に従い **A** を 英語 で命名せよ。
- (3) 化合物 **B** ~ **F** に当てはまる適切な化合物の構造式を記せ。
- (4) 下線部 (i) の反応においてアルケン **E** から臭化アルキル **F** が生成する反応の機構を、電子の流れを表す曲がった矢印を用いて説明せよ。

(次頁へ続く)

問3 橋頭位に窒素原子をもつアミド 2-quinuclidone のプロトン付加体 **E** の合成に関する以下の(1)~(3)の問いに答えよ。



- (1) 空欄 **A**, **B**, および **C** にあてはまる最も適切な化合物の構造式を記せ。なお、化合物 **B** および **C** については立体化学がわかるように記せ。
- (2) 化合物 **D** が化合物 **E** を与える反応は、酸性条件でカルボニル基に対してアジド(N₃)部位が求核攻撃する過程を経て進行する。このことを踏まえ、化合物 **D** が化合物 **E** を与える反応の機構を電子の流れを表す曲がった矢印を用いて説明せよ。
- (3) 化合物 **E** は、橋頭位に窒素が位置するアミド 2-quinuclidone の共役酸であり、窒素上がプロトン化された構造をもつ。



通常、アミドのプロトン化はカルボニル基の酸素原子上で起こるが、2-quinuclidone のプロトン化は窒素原子上で起こる。その理由を、アミドの共鳴構造に基づき説明せよ。

無機化学 (150点) (必須問題)

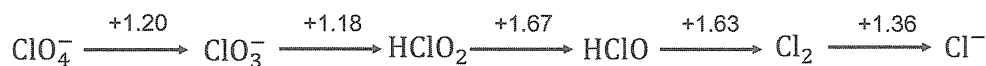
問1 以下の(1)～(5)の問いに答えよ。

- (1) F_2 分子の基底状態の電子配置を記せ。ただし、最小基底系のみを考慮し、次の記述例に従え。(例: $1\sigma_g^2 1\sigma_u^1$)
- (2) 三ヨウ化物イオン (I_3^-) および XeF_4 のルイス構造を図示し、予想される分子の形状もあわせて答えよ。
- (3) 次の酸を酸性度が大きい順に並べ、その理由を簡潔に説明せよ。
 $HClO$, $HClO_2$, $HClO_4$
- (4) チオシアン酸イオン (SCN^-) が Pt^{2+} または Cr^{3+} に配位する場合、各カチオンとどのように結合するか、理由とともに述べよ。
- (5) 図1は酸性水溶液中および塩基性水溶液中における塩素のラチマー図である。なお、図中の矢印の上に記されている数値は、各酸化還元系に対応する標準電位 (V) である。

(i) 図1中の空欄「ア」に当てはまる標準電位を求めよ。

(ii) Cl_2 を酸性水溶液および塩基性水溶液に溶解させたとき、不均化反応が生じやすいのはどちらの水溶液か、その理由を熱力学的に説明せよ。

酸性水溶液 (pH = 0)



塩基性水溶液 (pH = 14)

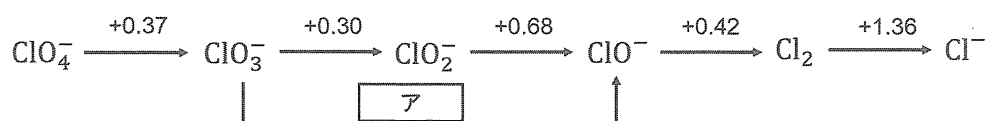


図1 塩素のラチマー図

問2 コバルト(III)イオンの八面体錯体について以下の問いに答えよ。

図2は $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の紫外・可視吸収スペクトルである。観察された吸収A (480 nm 付近) および吸収B (335 nm 付近) は d-d 遷移であり、図3に示す d^6 電子配置の田辺一菅野ダイアグラムを用いることで、帰属することができる。また、吸収Cは250 nm 以下の短波長領域に極大をもつ強い吸収帯の裾である。この吸収Cと同様の強い吸収帯は、アンミン配位子の一部をハロゲン化物イオン配位子で置換した $[\text{CoX}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) でも見られ、(A)その吸収極大はXをClからBr, Iへと変えることで、長波長側にシフトした。

- (1) $3d^6$ 電子配置に対する自由イオンの基底項を答えよ。
- (2) 吸収AおよびBを項記号を用いてそれぞれ帰属せよ。(記述例: ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$)
- (3) 中心対称性の八面体錯体の d-d 遷移による吸収強度は、四面体錯体のそれと比べて相対的に弱く、この理由はラポルテ選択律で説明される。ラポルテ選択律について、簡潔に説明せよ。
- (4) 下線部(A)について、このような変化をする理由をエネルギー準位の観点から簡潔に論ぜよ。

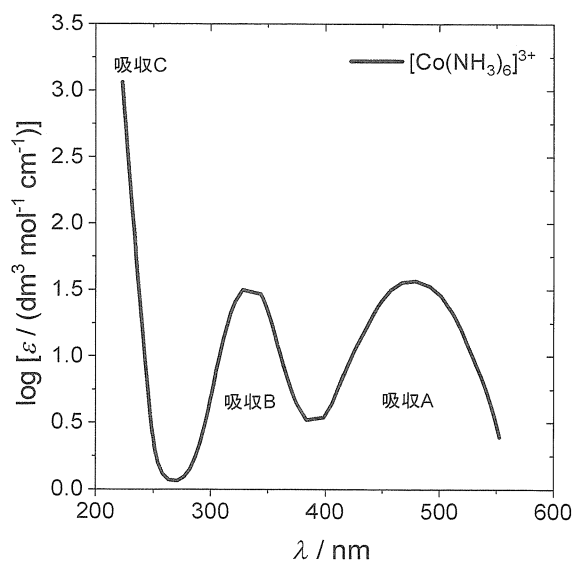


図2 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の紫外・可視吸収スペクトル

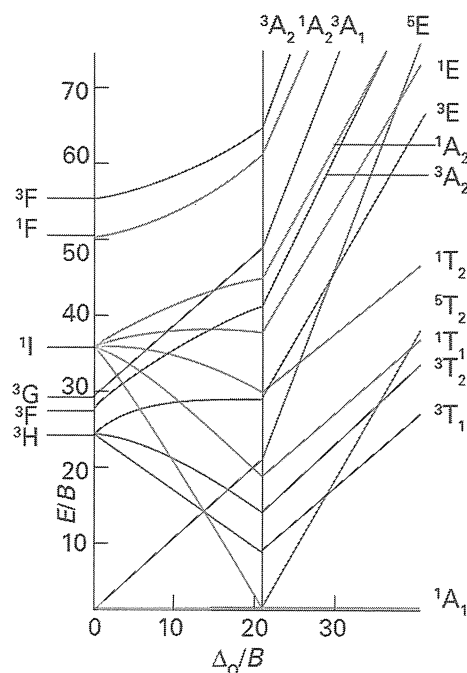


図3 d^6 電子配置における田辺一菅野ダイアグラム。項の添え字 g は省略している。
(Δ_0 : 配位子場分裂パラメーター, B : ラカークパラメーター, E : 項のエネルギー)

問3 次の(1)～(2)の各問いに答えよ。

(1) ダイヤモンド構造は、2組の同じ原子からできた①のうち1組を立方体の対角線の方向に、対角線の1/4だけ移動させて重ね合わせた構造である。また、ダイヤモンド構造は②と同じ構造であり、②の2種類の元素を同じ元素とすれば得られる。

(i) ①にあてはまる用語を次の(ア)～(エ)の中から、②にあてはまる用語を(オ)～(ク)の中から選べ。

(ア) 単純立方格子, (イ) 体心立方格子, (ウ) 体心正方格子,

(エ) 面心立方格子, (オ) 岩塩構造, (カ) 閃亜鉛鉱構造,

(キ) 蛍石構造, (ク) 逆蛍石構造

(ii) 上記の②の構造を持つGaAsは化合物半導体として知られる。GaAsをn型半導体にするためにはどのような元素を不純物として加えればよいか、元素名を一つ答え、その理由も答えよ。

(iii) 図4は典型的な半導体の電気伝導度と絶対温度の逆数の関係を表している。電気伝導度が高温領域では温度上昇と共に上がる理由を、不純物の影響のない「真性半導体」の用語を用い、簡潔に説明せよ。

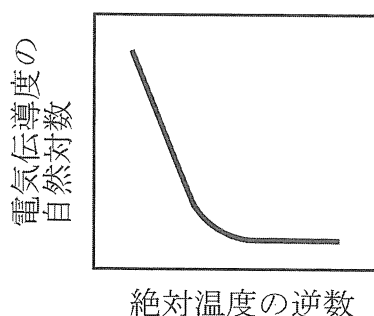


図4 半導体の電気伝導度の温度依存性

(2) 結晶性固体の構造は、X線回折測定の結果を解析して明らかにされる。X線の回折強度は、構造因子 F の二乗($|F|^2$)に比例する。ダイヤモンド構造は立方晶で、原子散乱因子を f とし、ミラー指数(hkl)を用いて F を求めると次のようになる。

$$F = f \left[1 + (-1)^{\frac{h+k+l}{2}} \right] \left[1 + (-1)^{h+k} + (-1)^{h+l} + (-1)^{k+l} \right] \quad \dots \quad (I)$$

(I) 式から、ダイヤモンド構造で X 線の反射が許される条件を求めたい。次の各問いに答えよ。

(i) 式 (I) の第 2 因子の $\left[1 + (-1)^{\frac{h+k+l}{2}}\right]$ が 0 になる条件は n を整数として、 $h+k+l = \boxed{\text{③}}$ となるときである。 $\boxed{\text{③}}$ にあてはまる数式を、 n を用いて答えよ。

(ii) 式 (I) の第 3 因子の $[1 + (-1)^{h+k} + (-1)^{h+l} + (-1)^{k+l}]$ は、ミラー指数 (hkl) に関して一般的にどのような場合に 0 になるかを答えよ。

(iii) 上記の (i), (ii) の結果から、ダイヤモンド構造で反射が許される条件を次の (い) ~ (に) の中から選べ。ここで n は任意の整数である。

(い) $h+k+l = 2n$ を満たすとき。

(ろ) h, k, l のすべてが偶数か奇数のとき。

(は) すべてのミラー指数が偶数かつ $h+k+l = 4n$ を満足する場合と、すべてのミラー指数が奇数であるとき。

(に) $-h+k+l = 3n$ もしくは $h-k+l = 3n$ を満たすとき。