

平成28年度東北大学大学院理学研究科化学専攻

博士課程前期2年の課程入学試験

化 学

平成27年8月19日（水）12:00～14:00

### 注意事項

1. 試験開始の合図まで問題冊子を開かないこと。
2. 本試験問題は次の各問題群よりなる。
  - 1 ( 1 A、 1 B )
  - 2 ( 2 A、 2 B )
  - 3 ( 3 A、 3 B )
3. 各問題の解答は、それぞれ指定の解答用紙を用いて記入すること。
4. 試験開始後、全ての問題用紙が揃っているかどうかを確認すること。なお、本冊子に落丁、乱丁、印刷不鮮明の箇所などがある場合は申し出ること。
5. 問題冊子は持ち帰ってよい。

**1 A (解答用紙) 1 A に解答せよ)**

I および II に答えよ。数値を計算する際には、水溶液中のイオンの活量係数を 1.0、 $1.0 \text{ M} = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$ 、温度を  $25^\circ\text{C}$  とし、算出過程も簡潔に記すこと。また、 $R$  を気体定数、 $T$  を絶対温度、 $F$  をファラデー定数とすると、 $2.303 RT/F = 0.059 \text{ V}$  とする。

I. 次の文章 (1) ~ (3) を読み、問 1 から問 4 に答えよ。

- (1) 塩化カリウムの飽和溶液に  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  と水銀を浸した電極は、( ① ) 電極と呼ばれ、取り扱いが不便な標準水素電極に代わる ( ② ) 電極として広く用いられている。一方、試料溶液中の目的イオンに対して選択的に電位応答する電極を指示電極と呼び、ガラス薄膜や単結晶膜等が利用されている。
- (2)  $\text{AgNO}_3$  の溶液に  $\text{HCl}$  を加えて  $\text{AgCl}$  の沈殿を生成させたとき、沈殿しないで残っている  $\text{Ag}^+$  の濃度は、 $\text{HCl}$  を 10% 程度過剰に加えることで減少する。このように沈殿の溶解度が減少する現象を ( ③ ) という。一方、 $\text{KNO}_3$  など沈殿の構成イオンと無関係な塩類が溶液中にあると、沈殿の溶解度が増す。このような効果は異種イオン効果、あるいは活量効果などと呼ばれる。
- (3) 酸塩基滴定の終点決定に用いられる指示薬は、酸性と塩基性の呈色が異なる色素である。指示薬  $\text{HI}$  が弱酸 (酸解離定数  $K_a$ ) であり、酸型を  $\text{HI}$ 、塩基型を  $\text{I}^-$  とすると、一般に、肉眼では  $0.1 < ([\text{I}^-]/[\text{HI}]) < 10$  の範囲で指示薬の色調を識別できる。したがって、変色域 (pH 範囲) は指示薬の  $\text{p}K_a$  を中心にほぼ  $\pm$  ( ④ ) の範囲と考えて差し支えない。

問 1 ①~③にあてはまる最も適切な語句、④にあてはまる数値を答えよ。

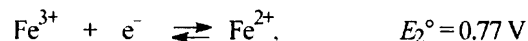
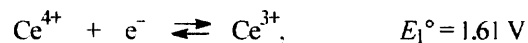
問 2 文章 (1) に関して、フッ化物イオンを選択的に検出するために用いられている膜物質を答えよ。

問 3 文章 (2) に関して、 $\text{KNO}_3$  が溶液中に共存すると、 $\text{AgCl}$  の溶解度が増す理由を簡潔に説明せよ。

問 4 文章 (3) に関して、 $0.10 \text{ M NH}_3$  溶液を  $0.10 \text{ M HCl}$  で滴定するとき、当量点 (pH = 5.3) を決定するための適切な指示薬は何か。次の 3 種類の中から最も適切な指示薬を一つ選べ。また、その理由を簡潔に説明せよ。

フェノールフタレイン ( $\text{p}K_a = 8.7$ )、メチルレッド ( $\text{p}K_a = 5.0$ )、チモールブルー ( $\text{p}K_a = 1.7$ )

II.  $\text{Fe}^{2+}$  溶液を  $\text{Ce}^{4+}$  溶液で滴定する酸化還元滴定に関して、問 5 から問 8 に答えよ。ただし、 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  および  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  の半電池反応は次のとおりであり、 $E^\circ$  を標準酸化還元電位とする。



問 5  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  の半電池反応の電極電位  $E_1$  を表すネルンスト式を書け。

問 6  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  の半電池反応の電極電位  $E_2$  を表すネルンスト式を書け。

問 7 平衡状態では二つの半電池反応の電極電位が等しくなることに着目し、全反応の平衡定数を  $K$  として、 $\log K$  の値を計算せよ。数値は、小数点以下第 1 位まで求めること。

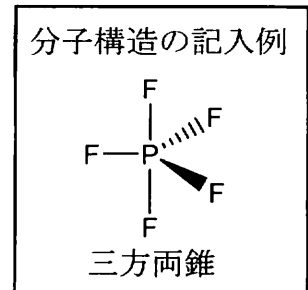
問 8 当量点の電位  $E_{\text{eq}}$  は何 V か求めよ。数値は、小数点以下第 2 位まで求めること。

**1 B (解答用紙 1 B に解答せよ)**

I 無機化合物または単体に関する次の問1から問4に答えよ。

問1 重水(D<sub>2</sub>O)の融点は3.82℃、沸点は101.42℃であり、いずれも軽水(H<sub>2</sub>O)の対応する値より高い。このような「同位体効果」が生じる原因を簡潔に説明せよ。

問2 (a)BF<sub>3</sub>分子および(b)BF<sub>3</sub>のアンモニア付加物の分子構造を、右図の記入例に従って、それぞれホウ素周りの立体構造が明瞭にわかるように描き、その下に構造の名称を書け。さらにそれらの中のホウ素原子がフッ素原子とのσ結合に使用している混成軌道の名称をそれぞれ記せ。



問3 酢酸鉛(IV) Pb(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>は、有機合成等に広く用いられる酸化剤である。この物質が強い酸化力を持つ理由を、その原因となっている効果の名称と共に記せ。

問4 第4周期元素のうちで、2族元素のカルシウム(原子番号20)と12族元素の亜鉛(原子番号30)はいずれも2価の陽イオンになりやすく、様々な2価の安定な塩を生成する。しかし、これらの元素の第一および第二イオン化エネルギー(それぞれ $I_1$ 、 $I_2$ とする)を比較すると、カルシウムでは $I_1 = 6.11$ 、 $I_2 = 11.87$  eV、亜鉛では $I_1 = 9.39$ 、 $I_2 = 17.96$  eVであり、いずれの値も亜鉛の方が著しく大きい。このような傾向を示す理由を簡潔に説明せよ。

II 金属錯体に関する次の問5および問6に答えよ。

問5 以下の文章を読み、正しいものには○印を、間違っているものには×印をつけよ。

- (1) 過マンガン酸イオンが着色する主な原因となっている電子遷移はd-d遷移である。
- (2) [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>は光学活性であるが、[Co(en)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>(en = エチレンジアミン)は光学活性ではない。
- (3) Cr(II)の水和イオンの配位水分子交換反応が速いのはJahn-Teller効果のためである。
- (4) 結晶場安定化エネルギーが一番大きいのは高スピンd<sup>5</sup>錯体である。
- (5) 分光化学系列において、CN<sup>-</sup>が上位にある(その錯体がより短波長側に吸収極大を示す)のは、これがπ供与性配位子であるためである。

問6 σ結合のみで中心金属に配位する6個の配位子を持つ正八面体型の遷移金属錯体が、d<sup>1</sup>~d<sup>9</sup>のd軌道電子を持つ場合について、以下の設問(1)~(3)に答えよ。

- (1) 強いJahn-Teller歪みを起こすと予想される3つの電子配置を記し、それらの各々について、歪みを起こした後の軌道準位に電子を詰めた図を描け。
- (2) (1)で記した電子配置の各々について、スピン・オンリー式から求められる磁気双極子モーメントの値(単位μ<sub>B</sub>)を示せ。数値は√を使って表してよい。
- (3) (1)で記した電子配置を持つ錯体において、Jahn-Teller歪みによりどのような立体構造の変化が起こると予想されるか。理由と共に述べよ。

## 2A (解答用紙 2A に解答せよ)

次の文章を読み、問1から問6に答えよ。ただし、導出の過程も記せ。

水素原子の1s軌道  $\varphi(r)$  は、 $\alpha > 0$  を定数として、

$$\varphi(r) = \frac{1}{(\pi\alpha^3)^{1/2}} \exp\left(-\frac{r}{\alpha}\right) \quad (1)$$

と表される。ここで、 $\pi$  は円周率、 $r$  は電子の原子核からの距離である。(1) 式の波動関数と電子のド・ブROI波長を関係づけることにより、水素原子の電子基底状態のエネルギーを計算することを考える。真空の誘電率を  $\epsilon_0$ 、プランク定数を  $h$ 、電気素量を  $e$  とせよ。また、必要であれば積分公式

$$\int_0^{\infty} dx x^n \exp(-ax) = \frac{n!}{a^{n+1}} \quad (a > 0)$$

を用いてよい。

問1 水素原子核からの距離が  $r$  から  $r + dr$  までの球殻内に電子が存在する確率  $P(r) dr$  は

$$P(r)dr = 4\pi r^2 |\varphi(r)|^2 dr \quad (2)$$

と書ける。ここで、 $dr$  は微小範囲とする。(2) 式の関係を用いて、(1) 式の波動関数  $\varphi(r)$  が規格化されていることを示せ。

問2  $P(r)$  が最大となる動径方向の距離  $r_0$  を  $\alpha$  を用いて記せ。

問3 電子と原子核間のクーロンポテンシャル  $\frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$  の期待値  $V$  を  $\epsilon_0$ ,  $e$ ,  $\alpha$  を用いて式で表せ。

問4 電子の運動エネルギーの期待値  $T$  とクーロンポテンシャルの期待値  $V$  の間にはビリアル定理  $2T = -V$  が成り立つ。電子の全エネルギー  $E$  を  $\epsilon_0$ ,  $e$ ,  $\alpha$  を用いて式で表せ。

問5 この電子のド・ブROI波長  $\lambda$  が電子の質量を  $m$  として、 $\lambda = h/\sqrt{-2mE}$  と表せることを導け。

問6 基底状態においては、問2の半径  $r_0$  を持つ円の円周が問5のド・ブROI波長  $\lambda$  に等しいとする量子化条件が成り立つ。問4の結果を用いて、基底状態のエネルギー  $E_0$  を  $m$ ,  $e$ ,  $\epsilon_0$ ,  $h$  を用いて表せ。

2 B (解答用紙 2 Bに解答せよ)

I, II の文章を読み, 問1から問6に答えよ。なお, エントロピーを  $S$ , 温度を  $T$ , 体積を  $V$ , 圧力を  $P$  で表す。気体定数は  $R = 8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  とする。

I. 純物質の体積変化に伴う仕事を考える。熱力学の基本式は内部エネルギー  $U$  を用いて  $dU = TdS - PdV$  と表せる。温度と圧力を変数に選ぶと, ギブズエネルギー  $G = \text{ア}$  を用いて  $dG = \text{イ}$  と表すことができる。圧力一定下でのギブズエネルギーの温度変化は

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (1)$$

で与えられる。固体における  $G$  の温度依存性の概略を図1の破線で示す。

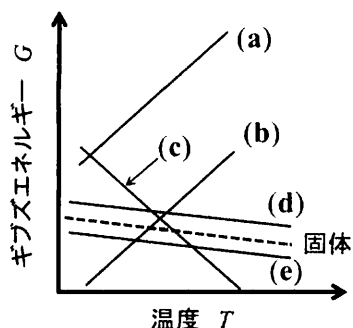


図1 圧力一定下におけるギブズエネルギーの温度依存性の概略図。破線が固体に対応する。実線 (a)から(e) は問3で参照する。

問1 空欄 **ア** にあてはまる数式を答えよ。ただし,  $S$ ,  $T$ ,  $V$ ,  $P$ , エンタルピー  $H$  の中から必要なものだけを用いて答えよ。

問2 空欄 **イ** にあてはまる数式を答えよ。ただし,  $S$ ,  $T$ ,  $V$ ,  $P$  の中から必要なものだけを用いて答えよ。

問3 (1)式より, 気体のギブズエネルギーの温度依存性を最もよく表しているものを図1の(a)から(e)の記号で答えよ。

II. 次の化学反応を例に, 化学ポテンシャルと平衡定数  $K_p(T)$  との関係を考える。



各化学種は理想気体として振る舞うと仮定する。化学種  $X$  を下付の添え字で表せば, ある温度  $T$ , 分圧  $P_X$  における化学ポテンシャル  $\mu_X(T, P_X)$  は(3)式で与えられる。

$$\mu_X(T, P_X) = \mu_X^\circ(T) + RT \ln \frac{P_X}{P^\circ} \quad (3)$$

なお、標準圧力  $P^\circ$  での標準化学ポテンシャル  $\mu_X^\circ(T)$  は温度  $T$  だけに依存する。(3)式を用いると、反応物と生成物の標準化学ポテンシャルと平衡定数の関係は(4)式のように導ける。

$$K_p(T) = \frac{P^\circ P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}^{3/2} P_{\text{N}_2}^{1/2}} = \exp \left\{ \frac{\boxed{\text{ウ}} \mu_{\text{H}_2}^\circ(T) + \boxed{\text{エ}} \mu_{\text{N}_2}^\circ(T) + \boxed{\text{オ}} \mu_{\text{NH}_3}^\circ(T)}{RT} \right\} \quad (4)$$

一般に、平衡定数の温度依存性はファント・ホッフの式で与えられ、標準反応エンタルピー  $-\Delta H^\circ$  が温度によらず一定と考えられる範囲では(5)式で近似できる。

$$\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (5)$$

(5)式から、仮に  $\Delta H^\circ > 0$  の  反応ならば、 $K_p(T)$  は温度上昇につれて  すると予想される。

問4 (4)式中の空欄  から  にあてはまる数字を答えよ。符号に注意せよ。

問5 空欄  ・  にあてはまる組み合わせのうち正しいものを記号で答えよ。

- (a) 発熱・増加    (b) 発熱・減少    (c) 吸熱・増加    (d) 吸熱・減少

問6 平衡定数の対数の  $1/T$  に対するプロットが下の図2で与えられたとする。(5)式を用いて、標準反応エンタルピー  $\Delta H^\circ$  を有効数字2桁で単位をつけて答えよ。なお、計算に用いた数値を(6)式の空欄  から  にあてはめて答えよ。

$$\ln K_p(T_2) - \ln K_p(T_1) = \boxed{\text{ク}} - \boxed{\text{ケ}} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} (\boxed{\text{コ}} - \boxed{\text{サ}}) \quad (6)$$

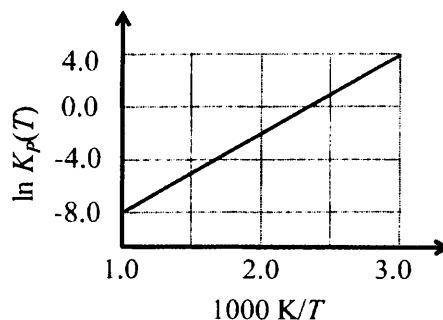
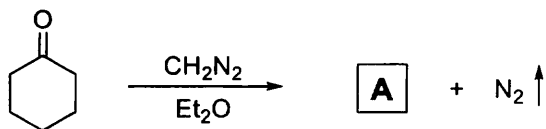


図2  $\ln K_p(T)$  の  $1/T$  に対するプロット

### 3 A (解答用紙 3 A に解答せよ)

次の問1から問6の各反応で主に生成する有機化合物 A-J を構造式で書け。立体化学が問題になる場合には、その違いがわかるように明示せよ。

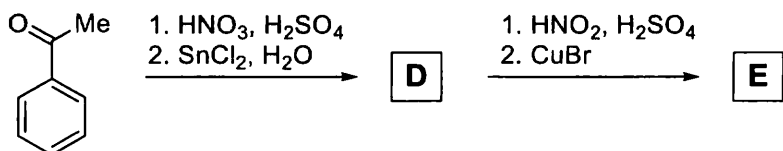
問1



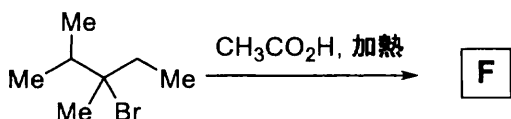
問2



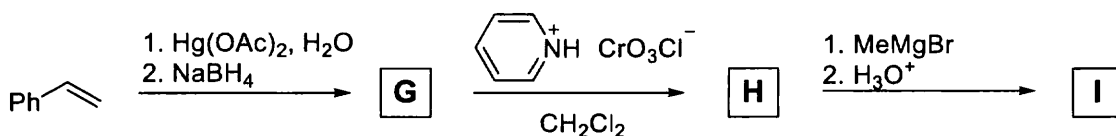
問3



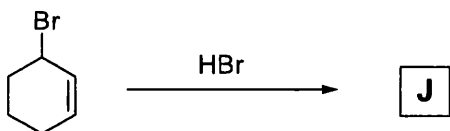
問4



問5

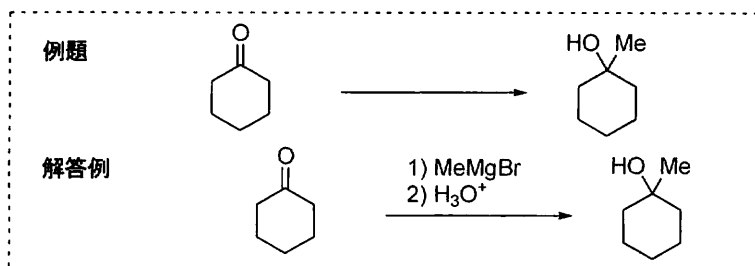


問6

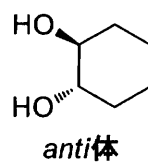
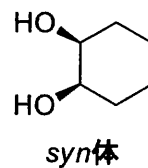
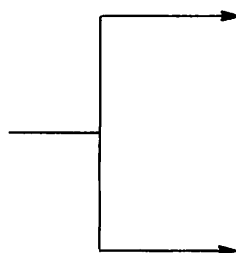


**3B** (解答用紙 **3B** に解答せよ)

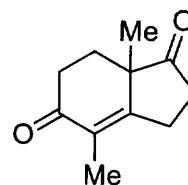
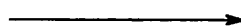
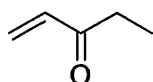
次に示した出発物質から最終生成物を合成したい。各段階で最も適当と思われる合成法を示せ。以下の例にならって途中で用いる反応剤および基質も示すこと。



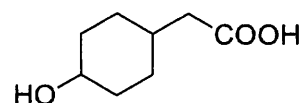
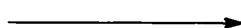
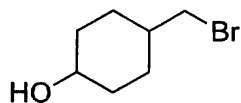
問 1



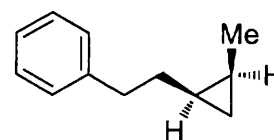
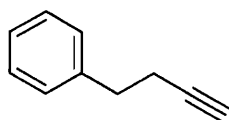
問 2



問 3



問 4



問 5

