

平成30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29年8月23日（水） 12:00 ～ 14:00

注意事項

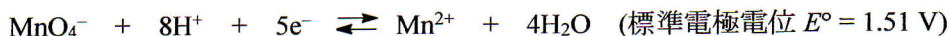
1. 試験開始の合図まで問題冊子を開かないこと。
2. 本試験問題は次の各問題群よりなる。
 - 1 (1 A、 1 B)
 - 2 (2 A、 2 B)
 - 3 (3 A、 3 B)
3. 各問題の解答は、それぞれ指定の解答用紙を用いて記入すること。
4. 試験開始後、全ての問題用紙が揃っているかどうかを確認すること。なお、本冊子に落丁、乱丁、印刷不鮮明の箇所などがある場合は申し出ること。
5. 問題冊子は持ち帰ってよい。

余 白（メモ用紙）

1 A (解答用紙 1 A に解答せよ)

以下の文章 I から III を読み、問 1 から問 7 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、温度を 25 °C とし、算出過程も簡潔に記すこと。なお、1.0 M = 1.0 mol dm⁻³ とし、log は常用対数 log₁₀ を表す。

- I 酸化剤や還元剤を使って試料を滴定する手法を (①) 滴定という。過マンガン酸カリウムは広く用いられている滴定剤で、酸性溶液中における半電池反応は次のようになる。



終点を決定するためには、過マンガン酸カリウム自身の色の変化を目視するか、適当な参照電極と指示電極を試料溶液に浸し、滴定液の滴下によって変化する (②) 差を測定する。

問 1 文中の空欄 ①および②にあてはまる最も適切な語句を答えよ。

問 2 過マンガン酸カリウムの酸化力 (電極電位 E) が水溶液の pH に依存することを式を用いて示せ。ただし、 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。

- II 0.10 M 水酸化ナトリウム水溶液で 0.10 M 酢酸 (AcOH) 水溶液 (酸解離定数 K_a) を滴定する。滴定前の溶液は弱酸性を示す。滴定を開始すると、当量点付近までは徐々に pH が上昇するが、その変化は急激ではない。これは、AcOH の一部が AcO⁻ となり、溶液が (③) 液となるため、溶液の pH は次のように表される。

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log ([\text{AcO}^-]/[\text{AcOH}])$$

当量点では、酢酸ナトリウム溶液となっており、AcONa が (④) するため、溶液は塩基性となる。

問 3 文中の空欄 ③および④にあてはまる最も適切な語句を答えよ。

問 4 半当量点での溶液の pH を計算せよ。ただし、酢酸の $\text{p}K_a = 4.8$ とし、数値は、有効数字二桁で答えること。

問 5 pH 測定には、ガラス電極 (SiO₂ と Na₂O を主成分とするガラス膜) が用いられる。ガラス電極が水素イオンに応答するとき、電極表面で起こる反応を簡潔に説明せよ。

- III 混ざり合わない二つの液相間における溶質の分配を利用して物質を分離・精製する手法を、(⑤) という。水相中の弱酸 HA が有機相に分配されるとき、有機相中と水相中の濃度の比 $K_D = [\text{HA}]_o/[\text{HA}]_w$ で表される値を (⑥) という。また、HA が水相中で解離 (酸解離定数 K_a) することを考慮すると、分配比 D は、 $D = [\text{HA}]_o/([\text{HA}]_w + [\text{A}^-])$ と表される。

問 6 文中の空欄 ⑤および⑥にあてはまる最も適切な語句を答えよ。

問 7 HA の分配比 D を、 K_D 、 K_a および水相中の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ の関数として表せ。ただし、 H^+ と A^- の有機相への分配は考えない。

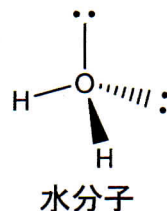
1 B (解答用紙 1 B に解答せよ)

I 主要族元素化合物の構造に関する次の問 1 から問 3 に答えよ。

問 1 次の分子(a)から(c)の各々について、原子価殻電子対反発理論 (VSEPR 理論) を用いてそれらの分子の形を予測し、右図に倣ってくさび型の結合表記を使い、非共有電子対を含めた分子の立体構造が明確に分かるように分子構造を描け。

(a) SO_3 (b) ClF_3 (c) BrF_5

分子構造の記入例



問 2 次の分子(a)から(e)を中央の原子を E, 末端の原子を X として EX_n ($n = 2 \sim 4$) と表す。これらの分子の記号(a)から(e)を、基底状態での $\text{X}-\text{E}-\text{X}$ 角が大きい順に左から右に並べて記せ。

(a) NH_3 (b) BF_3 (c) SiF_4 (d) H_2S (e) BeCl_2 (気相)

問 3 トリメチルアルミニウム $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ (化合物 A) はトリメチルアミンと反応し、化合物 B を生成する。

- (1) 化合物 A および B の構造を、右上の図の記入例に従って、それぞれ立体構造が明瞭にわかるように描け。
- (2) 化合物 A の溶液の ^1H NMR スペクトルは、 -50°C では 2 本のシグナルを 1 : 2 の強度比で示すが、室温では 1 本のシグナルのみを示す。この温度によるスペクトルの変化は何を意味しているか。簡潔に説明せよ。
- (3) 化合物 B において、アルミニウム原子と窒素原子との間の結合の種類を記せ。また、この結合はどのような相互作用によって形成されているか。簡潔に説明せよ。

II 金属錯体の異性体に関する次の問 4 から問 8 に答えよ。

問 4 $[\text{Co}(\text{CN})_3(\text{NH}_3)_3]$ の全ての幾何異性体の構造を、立体構造が明瞭に分かるように図示せよ。さらに、それぞれの構造の下に幾何異性体を表す記号を書け。

問 5 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ ($\text{en} = \text{ethylenediamine}$) の光学異性体の構造を、立体構造が明瞭に分かるように図示せよ。さらに、それぞれの構造の下に光学異性体を表す記号を書け。

問 6 光学異性体の 1 : 1 混合物は一般に何と呼ばれるか。その名称を書け。

問 7 連結異性 (結合異性) を示す配位子を 3 種類挙げ、分子式で示せ。また、連結異性を示す錯体の実例を 1 つ挙げ、2 つの異性体の構造式を書け。

問 8 化学式 $\text{CrCo}(\text{CN})_6(\text{en})_3$ で表される錯体の配位異性体を 2 種類挙げ、配位圏が明瞭に分かる分子式で記せ。なお、錯体中の Cr と Co は各々 6 配位とする。

2 A (解答用紙 2 A に解答せよ)

以下の文章を読み、問1から問6に答えよ。その際、問2から問4 および 問6 については導出の過程も記せ。

図1のように、2つの水素原子核 H_A と H_B の上にそれぞれ、原子軌道 χ_A および χ_B の中心があるとする。これら原子軌道の線形結合 (LCAO) によって水素分子 H_2 の分子軌道を構築する。分子軌道法によって、水素分子の解離を適切に記述するにはどうすればよいかを考える。ただし、 χ_A と χ_B は、いずれも規格化された実関数であり、水素原子間のいかなる距離においても原子軌道間の重なり積分は無視してよいものとする。また、電子1の空間座標を r_1 とするとき、簡便のために $\chi_A(r_1)$ を $\chi_A(1)$ などと表す。スピン関数についても同様に略記する。

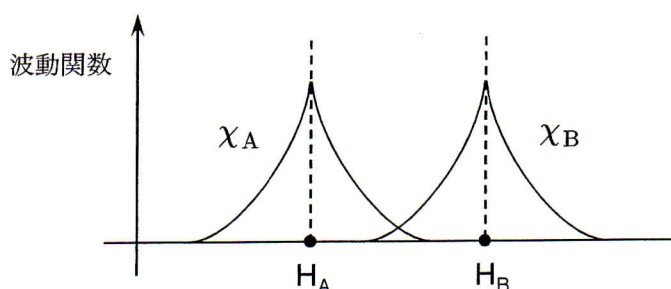


図1: 2つの水素の1s型原子軌道

問1 水素分子中の電子1に対する規格化された結合性空間軌道 $\varphi_b(1)$ は、 $\chi_A(1)$ および $\chi_B(1)$ を用いて

$$\varphi_b(1) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_A(1) + \chi_B(1))$$

と表せる。同様に、規格化された反結合性空間軌道 $\varphi_a(1)$ を $\chi_A(1)$ および $\chi_B(1)$ を用いて式で表わせ。

問2 分子軌道 (MO) 法による基底電子状態の波動関数 $\Psi_{MO}(1,2)$ は、空間部分 $\psi_{MO}(1,2)$ とスピン部分 $\zeta(1,2)$ の積で表せる。空間部分は $\psi_{MO}(1,2) = \varphi_b(1)\varphi_b(2)$ で与えられる。1個の電子のスピン固有関数を α および β として、規格化された $\zeta(1,2)$ を $\alpha(1)$, $\alpha(2)$, $\beta(1)$ および $\beta(2)$ を用いて表わせ。

問3 問2の空間部分 $\psi_{MO}(1,2)$ を原子軌道を用いて表すことにより、基底電子状態 $\Psi_{MO}(1,2)$ にはイオン結合状態 ($H^+ - H^-$ および $H^- - H^+$) を表す成分が何パーセント混入しているかが分かる。その数値を答えよ。

問4 原子価結合 (VB) 法では、分子軌道法とは異なり、2つの電子1と2が2つの原子軌道上に別々に存在すると考えて電子波動関数 $\Psi_{\text{VB}}(1, 2)$ を構築する。VB 法による対称な空間部分は、 $\psi_{\text{VB}}(1, 2) = C(\chi_{\text{A}}(1)\chi_{\text{B}}(2) + \chi_{\text{A}}(2)\chi_{\text{B}}(1))$ と表せる。規格化定数 C を求めよ。ただし、 $C > 0$ とする。

問5 水素分子の基底状態の解離極限では $\Psi_{\text{VB}}(1, 2)$ は実測に近いエネルギーを与えるが、問3の $\Psi_{\text{MO}}(1, 2)$ は過大な解離エネルギーを与える。 Ψ_{MO} が解離エネルギーを過大に評価する理由を説明せよ。

問6 2つの電子が反結合性軌道 φ_{a} を占有している励起電子状態の空間部分を $\psi_{\text{MO}}^{\text{a}}(1, 2)$ とする。分子軌道法で水素分子の解離極限を適切に記述するには、 $\psi_{\text{MO}}(1, 2)$ と $\psi_{\text{MO}}^{\text{a}}(1, 2)$ との重ね合わせ状態 $\psi(1, 2)$ を構築するとよい。すなわち、 $\psi(1, 2)$ を

$$\psi(1, 2) = c_1\psi_{\text{MO}}(1, 2) + c_2\psi_{\text{MO}}^{\text{a}}(1, 2)$$

と展開すると、原子価結合法の規格化された空間部分 $\psi_{\text{VB}}(1, 2)$ と同じ式が得られる。このときの展開係数 c_1 および c_2 を求めよ。

2 B (解答用紙 2 B に解答せよ)

以下の文章 I, II を読み、問 1 から問 6 に答えよ。ただし、 $\ln$ は自然対数 $\log_e$ を表す。

I 硫黄は、常温、常圧では斜方晶系の結晶が最も安定であるが、温度の上昇に伴い 370 K において単斜晶系の結晶に転移することが知られている。その転移エンタルピー ΔH は 410 J mol^{-1} である。転移温度付近における斜方晶系硫黄と単斜晶系硫黄（以下、斜方硫黄と単斜硫黄とよぶ）の定圧モル熱容量はそれぞれ、 $24 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と $25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。ここでは、常圧での変化のみ考える。

問 1 1.0 mol の斜方硫黄から単斜硫黄への転移エントロピー ΔS を、有効数字 2 桁で単位を含めて答えよ。

問 2 高温で安定な単斜硫黄を急冷すると、斜方硫黄に転移することなく 370 K 以下の温度に冷却することが可能である。350 K において、準安定状態として存在する単斜硫黄 1.0 mol が 350 K の斜方硫黄に転移する場合に発生する熱 Q を、以下の①から③の可逆経路を考えて求める。

- ① 単斜硫黄を 350 K から 370 K に加熱。
- ② 370 K における単斜硫黄から斜方硫黄への転移。
- ③ 斜方硫黄を 370 K から 350 K に冷却。

以下の問(a), (b)に有効数字 2 桁で単位を含めて答えよ。ただし、定圧モル熱容量は一定とする。

- (a) 過程①と過程③に伴うエンタルピー変化をそれぞれ求めよ。
- (b) Q を正負の符号を含めて求めよ。

問 3 常圧における斜方硫黄と単斜硫黄のギブズエネルギーの転移点付近における温度依存性を示すグラフとして適切なものを、以下の図 1 の(ア)から(エ)の中から 1 つ選び、記号を○で囲め。

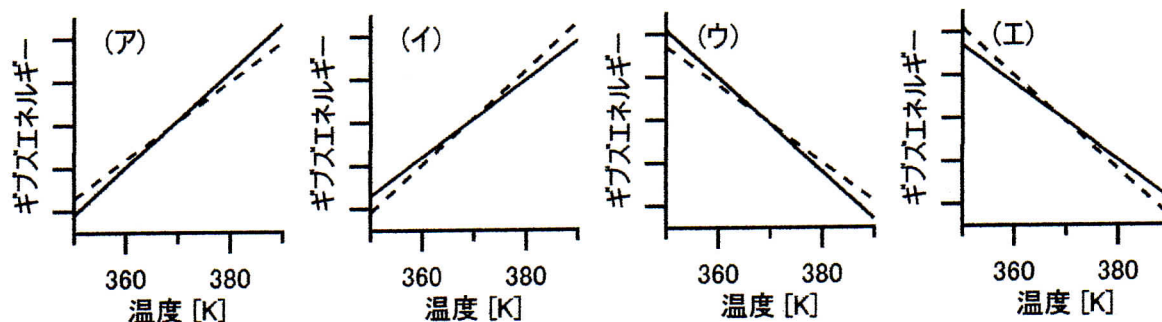


図 1 斜方硫黄（実線）および単斜硫黄（破線）のギブズエネルギーの温度依存性

問 4 実際には、熱容量は温度に依存する。温度 T におけるモルエントロピー S が、以下の経験的な(1)式で与えられている時、定圧モル熱容量 $C_p(T)$ を表す式を求めよ。ただし、 a_0 から a_5 は定数である。計算過程も示せ。

$$S(T) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + a_4 T^{-2} + a_5 \ln T \quad (1)$$

II 多くの単原子結晶において、モル熱容量は高温で元素の種類によらずある一定の値に漸近する。デュロン-プティの法則として知られるこの経験則を導いてみよう。

問5 結晶の i 番目の量子状態のエネルギーを E_i とすると、結晶の分配関数 $Z(T)$ は(2)式で与えられる。

$$Z(T) = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (2)$$

ここで、 $\beta = 1/(k_B T)$ であり、 k_B はボルツマン定数である。 $-\ln Z(T)$ を β で偏微分することで、結晶の内部エネルギー U を得る。

$$U = -\frac{\partial \ln Z(T)}{\partial \beta} = \frac{\boxed{\text{オ}}}{Z(T)} \quad (3)$$

(3)式の空欄 $\boxed{\text{オ}}$ に入る式を求めよ。

問6 N 個の原子で構成される単原子結晶を、同一振動数 ν を持つ $3N$ 個の独立な振動子の集団と考える。

このとき、(3)式を用いると単原子結晶の定容モル熱容量 C_V は(4)式で与えられる。

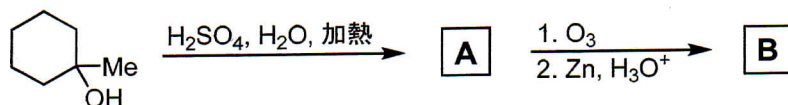
$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = 3R(\beta h\nu)^2 \frac{e^{-\beta h\nu}}{(1 - e^{-\beta h\nu})^2} \quad (4)$$

ここで、 R は気体定数である。(4)式から、高温極限における単原子結晶の定容モル熱容量は R の何倍となるかを答えよ。ただし、高温の極限 ($T \rightarrow \infty$) では $e^{-\beta h\nu} \cong 1 - \beta h\nu$ となることを使ってよい。導出過程も示せ。

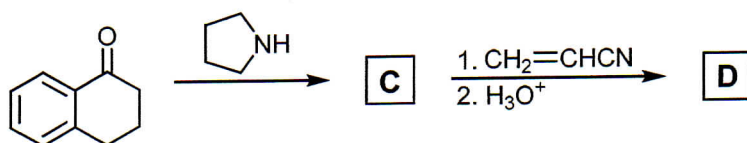
3A (解答用紙 3A に解答せよ)

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** から **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。ただし、光学異性体は区別しなくてよい。

問 1



問 2

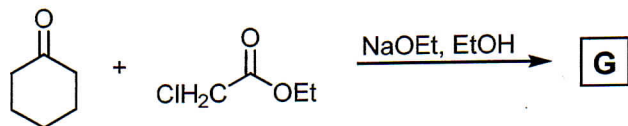


※ **D**は芳香族化合物である。

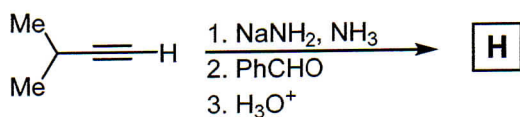
問 3



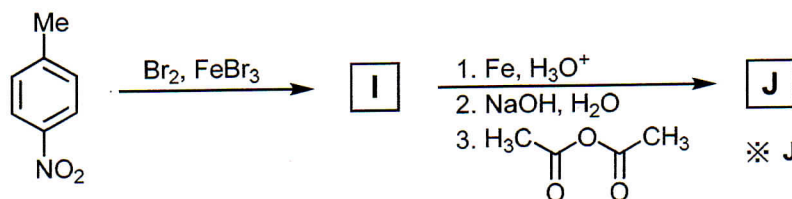
問 4



問 5



問 6



※ **J**は芳香族化合物である。

3B (解答用紙 3B に解答せよ)

次の問1から問6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。なお、合成は数段階におよぶ場合もある。以下の例にならって途中で用いる反応剤および基質なども示すこと。

