

令和3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

令和2年8月26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)

I 次の文章を読み、問1および問2に答えよ。

HClやHNO₃、HClO₄のような強酸は、希薄溶液では水中で完全に解離する。そのため、濃度の等しいHCl水溶液やHNO₃水溶液、HClO₄水溶液は、どれも同じ強さの酸性を示し、すべて(①)イオンの強さに揃えられる。水が強酸に対して発揮するこの効果を(②)効果という。

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 氷酢酸中では、強酸の強さを区別できる。その理由を簡潔に述べよ。

II 次の文章を読み、問3および問4に答えよ。

電位差分析法(ポテンシオメトリー)とは、(③)電極と参照電極を試料溶液に浸し、2つの電極間に生じる(④)を測定する手法である。(③)電極は、目的イオンの活量の変化に対してネルンストの式に従って電位変化を示す。一方、参照電極の電位は、試料溶液の組成に依らず一定の電位を示し、飽和カロメル電極(SCE)や(⑤)電極がよく用いられている。

例えば、銀電極とSCEを用いてAg⁺の活量 a_{Ag^+} を測定する場合、銀電極での反応は、



銀電極とSCEの電極電位を、それぞれ E_{ind} と E_{SCE} とすると、測定電位 E は、次式で表される(25°C)。

$$E = E_{ind} - E_{SCE} = \{ (⑥) + 0.0592 \log(⑦) \} - E_{SCE}$$

したがって、25°Cにおいて a_{Ag^+} が10倍変わると、測定電位 E は(⑧)V変化する。

問3 文中の空欄③から⑤にあてはまる最も適切な語句、空欄⑥から⑧にあてはまる適切な数式・数値を答えよ。

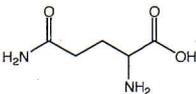
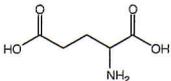
問4 25°Cにおいて、SCEに対する銀電極の電位が+0.258Vのとき、標準水素電極に対する銀電極の電位はいくらか。ただし、SCEの電極電位 $E_{SCE} = +0.241 \text{ V}$ とし、有効数字3桁で答えよ。

III 次の文章を読み、問5および問6に答えよ。

ガラスキャピラリーを用いる電気泳動分析を考える。中性程度の水溶液で満たしたガラスキャピラリーの内表面は(⑨)に帯電しており、このガラスキャピラリーの両端に電位差を印加すると、陽極から陰極に向けて(⑩)と呼ばれる流れが発生する。

問5 文中の空欄⑨および⑩にあてはまる最も適切な語句を答えよ。

問6 グルタミン酸とグルタミンの混合溶液をキャピラリーの片端に導入して電位をかけ、反対側出口で検出する状況を考える。緩衝液のpHが2のときはグルタミン酸とグルタミンが分離せず、pH7のとき良好な分離結果を得た。この理由を簡潔に述べよ。

		分子量	等電点	pK _{a1}	pK _{a2}	pK _{a3}
グルタミン		146.2	5.65	2.17	9.13	-
グルタミン酸		147.1	3.22	2.19	4.25	9.67

1 B (解答用紙 1 B に解答せよ)

I および II の文章を読み、以下の問 1 から問 8 に答えよ。

I. 次を示す(a)~(h)は、第一遷移金属イオンの錯体（錯イオン）である。

- (a) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (b) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (c) $[\text{CoF}_6]^{3-}$
(d) $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ (e) $[\text{Zn}(\text{en})_2]^{2+}$ (en = ethylenediamine)
(f) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (g) $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ (h) $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$

問 1 高スピン型 6 配位錯体をすべて挙げよ。

問 2 四面体型の錯体をすべて挙げよ。

問 3 (d), (f), (g)の磁気モーメントをスピン・オンリー値（ボーア磁子単位）で示せ。なお、必要ならば、 $\sqrt{\quad}$ を用いて記述せよ。

問 4 無色、あるいはほとんど無色に近い錯体 2 つを挙げ、その無色の主な原因をそれぞれ述べよ。

問 5 (a), (b), (c)の結晶場安定化エネルギー(CFSE)を Dq 単位で答えよ。

II. ジボランはホウ素と水素のみからなる二元化合物であり、電子不足結合を持つ。空気中では自然発火するほど反応性が高く、水とも容易に反応する。

問 6 ホウ素原子の基底状態の電子配置を書け。[解答例：水素原子の電子配置： $(1s)^1$]

問 7 ジボランの電子不足結合を形成する分子軌道のうち、 a_g 対称性をもつ分子軌道の図を描け。

問 8 ジボランと水との反応の化学反応式を書け。

2 A (解答用紙 **2** A に解答せよ)

分子の化学結合の電子状態を表すには、原子価結合法と分子軌道法の2つの方法がある。最も簡単な水素分子 H_2 を例に、その関係を調べてみよう。2つの水素原子の原子核を核A、Bと呼ぶこととし、核A、Bを中心とする水素原子の1s 軌道をそれぞれ χ_A 、 χ_B と表す。以下簡単のため、波動関数の規格化で重なり積分は考えず、 χ_A 、 χ_B 以外の原子軌道は考えないものとする。問1から問5 に答えよ。

[I] 原子価結合法

問1 水素分子の一重項の共有結合、およびイオン結合



のそれぞれの状態の (1)波動関数 ${}^1\Psi_{cov}$ 、(2)波動関数 ${}^1\Psi_{ion}$ に最もふさわしいものを下の (a)-(g) より選び解答用紙の記号を丸で囲め。ただし、 $\chi_A(j)$ および $\chi_B(j)$ は j 番電子がそれぞれ χ_A および χ_B 軌道に入ること、 $\alpha(j)$ および $\beta(j)$ は j 番電子がそれぞれ α および β スピンであることを意味する。

- (a) $\chi_A(1)\chi_B(2) \cdot \alpha(1)\beta(2)$
- (b) $\chi_A(1)\chi_A(2) \cdot \alpha(1)\beta(2)$
- (c) $\chi_A(1)\chi_B(2) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$
- (d) $\chi_A(1)\chi_A(2) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$
- (e) $\frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_A(1)\chi_B(2) + \chi_B(1)\chi_A(2)) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$
- (f) $\frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_A(1)\chi_A(2) + \chi_B(1)\chi_B(2)) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$
- (g) $\frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_A(1)\chi_B(2) - \chi_B(1)\chi_A(2)) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$

問2 原子価結合法では、安定な化学結合は一重項の共有結合 ${}^1\Psi_{cov}$ で生じると考える。三重項での共有結合に対応する波動関数 ${}^3\Psi_{cov}$ はどう表されるか、上の例にならって書け (上から選ぶのではない)。三重項のスピン状態は3通りあるので3つ答えること。

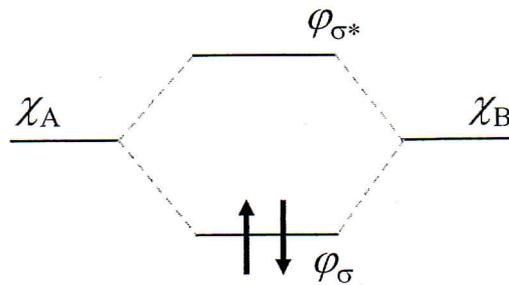
問3 三重項でのイオン結合に対応する状態は存在するか。もし存在するならば、その波動関数 ${}^3\Psi_{ion}$ を上の例にならって書け。もし存在しないならば、その理由を示せ。

[II] 分子軌道法

2つの原子軌道より2通りの分子軌道, すなわち結合性軌道 ϕ_σ と反結合性軌道 ϕ_{σ^*}

$$\phi_\sigma = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_A + \chi_B), \quad \phi_{\sigma^*} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_A - \chi_B)$$

が形成すると考える。安定な分子をつくる電子基底状態 Ψ_0 は, 結合性の分子軌道 ϕ_σ にスピン α の電子(\uparrow)と β の電子(\downarrow)が1つずつ収容された状態として表す。これは軌道ダイアグラムで下のようになる。



問4 この状態に対応する波動関数 Ψ_0 を, スレーター行列式を使って表せ。

問5 分子軌道法での電子基底状態 Ψ_0 は, 原子価結合法での ${}^1\Psi_{\text{cov}}$ と同じものか。

もし同じであるならば, $\Psi_0 = {}^1\Psi_{\text{cov}}$ であることを式を用いて示せ。

もし同じでないならば, Ψ_0 は原子価結合法での波動関数 ${}^1\Psi_{\text{cov}}$, ${}^1\Psi_{\text{ion}}$, ${}^3\Psi_{\text{cov}}$ などを用いてどのように書かれるか示せ。

2B (解答用紙 2B に解答せよ)

体積と温度が一定に保たれた反応容器内において、気体分子 X から気体分子 Y と Z を生成する素反応(1)がある。この反応の反応速度定数は k である。この反応は温度が高くなると、反応速度は速くなることが実験から観測された。



図1はこの反応が進むにつれてエネルギーがどのように変化するかを模式的に示している。反応が起こる前と後のエネルギーをそれぞれ E_1 と E_2 とする(ただし、 $E_1 > E_2$ であり、零点エネルギーは無視する)。この反応が始まるとエネルギーは E_1 より高くなるが、あるところで最大値 E_M を取り、その後は減少する。エネルギーの観点から見ると、この反応は (①) 反応である。この反応の活性化エネルギー (E_a) は図1の中の記号を使って (②) と表せる。反応速度と反応の活性化エネルギーの関係を示す経験式は (③) の式と呼ばれており、温度 T 、気体定数 R および適切な定数 A を用い、この経験式は $k = A \times$ (④) と書くことができる。

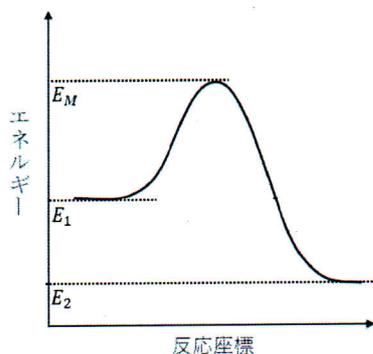


図1 エネルギーと反応座標の関係

E_a を求めるために、この反応の半減期 $t_{1/2}$ の温度依存性を測定し、以下の表に示す結果が得られた。なお、反応初期において、反応容器には X のみが存在し、その初期圧力は P_X^0 である。ここで、すべての反応物と生成物は理想気体と仮定する。このとき、以下の問1から問5に答えよ。ただし、必要に応じて、以下の数値を用いよ。 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\ln 2 = 0.69$, $\ln 3 = 1.10$, $\ln 5 = 1.61$ 。

T / K	P_X^0 / kPa	$t_{1/2} / \text{s}$
300	20.0	150
600	60.0	15.0

問1 ①～④に適切な語句または式を記入せよ。

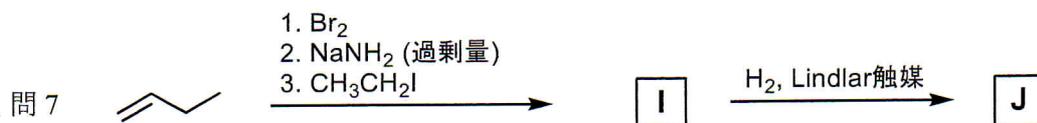
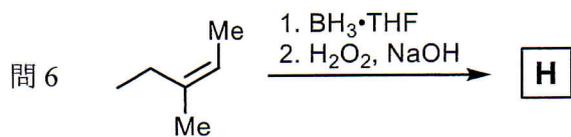
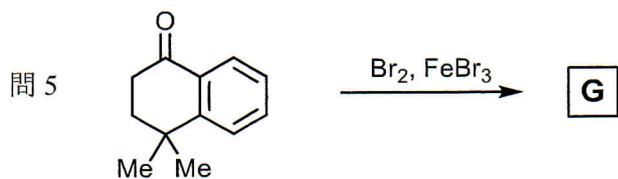
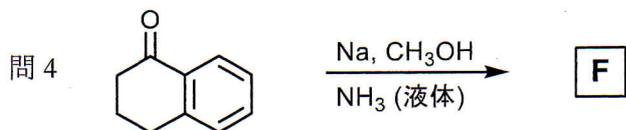
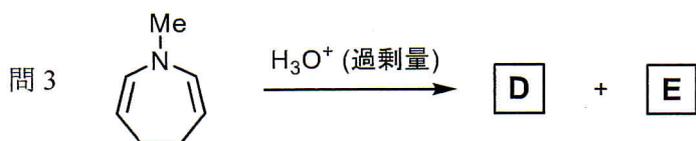
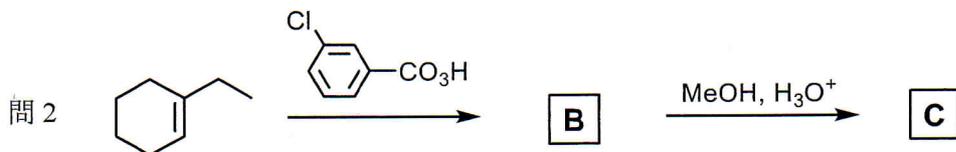
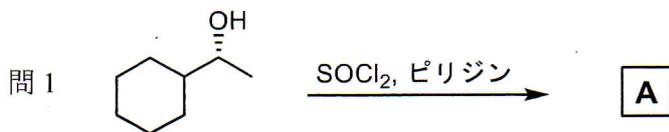
問2 反応開始 ($t = 0$) の後の時刻 t において、気体分子 X の分圧 P_X と反応時間の関係は、以下の式で表せることを示せ。

$$P_X = \frac{P_X^0}{ktP_X^0 + 1}$$

- 問3 反応初期にあった気体分子 X の 1/2, 3/4, 7/8 が反応するまでに必要な反応時間の比 ($t_{1/2}:t_{3/4}:t_{7/8}$) を計算せよ。その計算過程を示せ。
- 問4 表の値を用いて反応の活性化エネルギー E_a を有効数字 2 桁で求めよ。
- 問5 300 Kにおいて、初期圧力は30.0 kPaであった。反応容器の圧力が40.0 kPaになるまでに必要な反応時間を有効数字 3 桁で計算せよ。

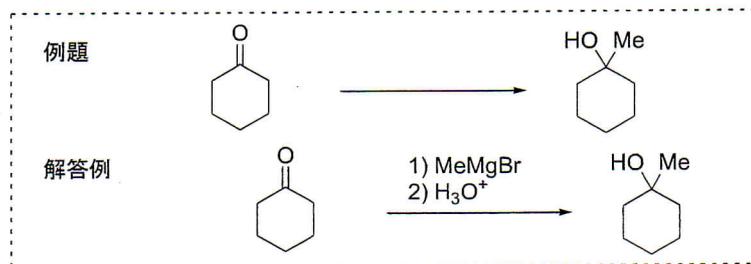
3A (解答用紙 3A に解答せよ)

次の問1から問7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。生成物が鏡像異性体混合物の場合には、その一方を書け。



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も示すこと。



記載の生成物を主生成物として与えること



記載の生成物を主生成物として与えること

