

令和4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3年8月24日(火) 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。

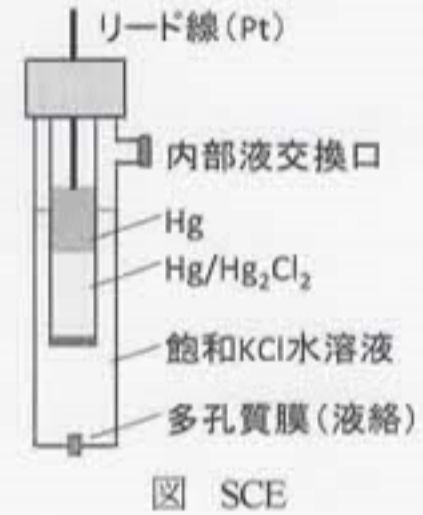
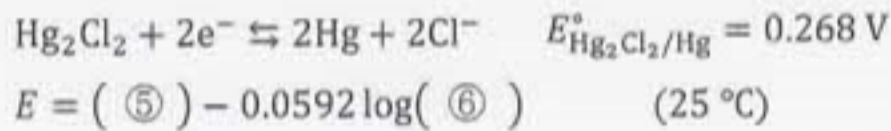
余 白 (メモ用紙)

1A (解答用紙1Aに解答せよ)

I 次の文章を読み、問1および問2に答えよ。

白金黒付き白金電極を、水素イオンの活量が (①) である酸性溶液に浸し、1気圧の (②) ガスを通じた状態の電極を標準水素電極 (SHE) といい、その電位は、すべての温度で (③) V と定められている。一般に、 E° と表記されるすべての (④) 電位は、SHE を基準とした電池の起電力で与えられる。

しかし、SHE は取り扱いが容易ではないため、通常の電気化学測定では、参照電極として銀-塩化銀電極あるいは飽和カロメル電極 (SCE) が用いられる。いずれの電極も、その電位は塩化物イオンの活量 a_{Cl^-} に依存する。例えば、SCE (右図) は、KCl の飽和水溶液にカロメル (Hg_2Cl_2) と水銀を浸したもので、電極反応と電位は次のように表される。



問1 文中の空欄 ② および ④ にあてはまる最も適切な語句、他の空欄にあてはまる適切な数値・数式を答えよ。

問2 飽和カロメル電極の“飽和”はKCl濃度を指している。飽和KCl水溶液を用いる利点を簡潔に述べよ。

II 次の文章を読み、問3および問4に答えよ。

錯滴定に用いられるエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) は、a) アルカリ金属イオンを除くほとんどすべての金属イオンと安定な 1:1 錯体を生成する。 EDTA は多塩基酸 (H_4Y と略記) であり、4 価の陰イオン型 (Y^{4-}) のみが錯生成する。そのため、金属イオンとの錯生成定数は溶液の pH に依存する。すなわち、通常は b) pH 上昇とともに錯生成定数は大きくなる。 また、金属ヒドロキシ錯体の生成が無視できない pH 領域では、錯生成定数は逆に小さくなる。

問3 下線部 a) に関して、アルカリ金属イオンに対する配位子として、酸素原子が環の一部を構成する環状の有機化合物が知られている。その化合物群の一般的な名称 (総称) を答えよ。

問4 下線部 b) に関して、その理由を簡潔に述べよ。

III NH_3 水溶液 (初濃度 C_B) 20 mL を HCl 水溶液 (初濃度 C_A) で滴定する。問5および問6に答えよ。

ただし、 NH_3 の塩基解離定数を K_b 、 NH_4^+ の酸解離定数を K_a と表し、水溶液中のイオンの活量係数を 1.0 とする。また、 $C_B = C_A$ 、 $C_B \gg 100 K_b$ 、 $C_B \gg 100 K_a$ とする。なお、 $\text{p}K = -\log K$ であり、計算過程も簡潔に示すこと。

問5 HCl 水溶液を 10 mL 滴下したとき (半当量点)、水溶液の pH を $\text{p}K_a$ を用いて表せ。

問6 HCl 水溶液を 20 mL 滴下したとき (当量点)、水溶液の pH を、 $\text{p}K_a$ および C_B を用いて表せ。

1B (解答用紙 1B に解答せよ)

問1 ハロゲン化物および塩素オキシ酸に関する次の問いに答えよ。

- (1) ハロゲン化物 (A) ClF_2^+ および (B) ClF_2O_2^+ のそれぞれの構造を、原子価殻電子対反発理論 (VSEPR 理論) を用いて予測し、立体的に図示せよ。中心原子に非共有電子対がある場合はそれも図中に記せ。さらに、それぞれのイオンの形の名称を書け。
- (2) 塩素オキシ酸 HClO_3 について、解離したときのアニオン部の形を VSEPR 理論に基づき立体的に図示し、塩素原子の酸化数を記せ。

問2 六配位正八面体型金属錯体のヤーンテラー歪みについて、以下の問いに答えよ。

- (1) 「ヤーンテラー歪み (効果)」とは何か説明せよ。
- (2) 六配位正八面体型金属錯体について、ヤーンテラー歪みを起こすと思われる電子配置を 3 つ挙げ、それぞれを結晶場理論に基づき図示せよ。なお、軌道の名称も明確に記すこと。
- (3) ヤーンテラー歪みにより見られる構造例を 1 つ挙げ、そのヤーンテラー歪みにより得られる軌道を結晶場理論に基づき図示せよ。その際、構造的な特徴と軌道の関係を明確にすること。
- (4) 四配位正四面体金属錯体ではヤーンテラー歪みは非常に小さいことがわかっている。その理由を説明せよ。

問3 次の(a)から(c)の錯体の錯生成定数の大小関係に関する記述について、もっとも関係の深い因子を下記の括弧内の語句からそれぞれ選べ。

- (a) 亜鉛(II)錯体を多座配位子で合成したとき、3 座配位子の錯体の方が 2 座配位子の錯体よりも生成定数が大きかった。
- (b) AlF_2^+ と ScF_2^+ の塩では、 AlF_2^+ の生成定数が大きい。
- (c) ニッケル(II)イオンとコバルト(II)イオンそれぞれとエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) との錯生成を調べたら、前者の生成定数が大きかった。

{配位子の塩基性 キレート効果 金属イオンの電荷とイオン半径 結晶場安定化エネルギー}

2 A (解答用紙 **2 A** に解答せよ)

純粋な水の気液相平衡について、以下の問1から問6に答えよ。ただし、1 mol 当たりの水の蒸発エンタルピー $\Delta\bar{H}$ は、373 K、標準状態において 40.0 kJ mol^{-1} であるとし、水蒸気は理想気体として扱って良い。水蒸気の体積に比べて同じ物質量の液体の水の体積は無視できるとし、気体定数を $R = 8.31 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ とせよ。また、数値計算の解答の有効数字は3桁とせよ。

問1 温度 $T = 373 \text{ K}$ 、標準状態における、液体から気体への相変化に伴う 1 mol 当たりのエントロピー変化 $\Delta\bar{S}$ を計算せよ。導出の過程も記せ。

問2 温度 $T = 373 \text{ K}$ 、標準状態における、液体から気体への相変化に伴う 1 mol 当たりの内部エネルギーの変化 $\Delta\bar{U}$ を計算せよ。導出の過程も記せ。

問3 ある温度、圧力 (T, P) において、液相と気相が平衡にあるとする。これら2つの相の化学ポテンシャルを、それぞれ、 μ_L および μ_G とする。 μ_L と μ_G の間に成り立つ関係を式で表せ。

問4 問3の状態から温度、圧力がそれぞれ、 dT および dP だけ微小変化して新たな平衡が生じたとする。この変化に対する液相と気相の化学ポテンシャルの変化を、それぞれ、 $d\mu_L$ および $d\mu_G$ とする。 $d\mu_L$ と $d\mu_G$ の間に成り立つ関係を式で表せ。

問5 系の化学ポテンシャル μ を (T, P) の関数と見なすと、 μ の微小変化 $d\mu$ は

$$d\mu = \bar{V}dP - \bar{S}dT \quad (1)$$

と書ける。ただし、 \bar{V} および \bar{S} はそれぞれ、1 mol 当たりの体積とエントロピーである。問4で考えた平衡温度と平衡圧力 (T, P) の微小変化 dT および dP に対して、以下の式

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\bar{H}}{T\bar{V}_G} \quad (2)$$

が成り立つ。式(1)を用いて式(2)を導出せよ。ただし、 \bar{V}_G は気相の1 mol 当たりの体積である。

問6 温度 $T = 373 \text{ K}$ において、水の飽和蒸気圧が $P = 100 \text{ kPa}$ であるとする。この温度、圧力の近傍において、飽和蒸気圧 P が温度 T に対して線形に変化するとして、 $P = 120 \text{ kPa}$ の時の沸点を求めよ。ただし、 $\Delta\bar{H}$ はこの温度領域で一定であり、373 Kでの標準状態の $\Delta\bar{H}$ の値が使えると仮定せよ。導出の過程も記せ。

2 B (解答用紙 2 B に解答せよ)

分子の振動・回転に関する以下の文章 I と II を読み、問 1 から問 8 に答えよ。

- I 1つの原子の位置を空間中で完全に指定するには、(ア)個の座標が必要である。2原子分子である一酸化炭素(CO)は、合計で(イ)個の座標を用いると分子の位置を空間中で完全に指定できる。すなわち、COには(イ)個の自由度がある。運動には、「(ウ)」、「回転」、「振動」の3種類の自由度があり、(ウ)の自由度は(エ)である。直線分子の回転の自由度は(オ)であるため、COの振動の自由度は(カ)となる。

剛体回転子-調和振動子のエネルギー $\tilde{E}_{v,J}$ を波数単位で表すと、

$$\tilde{E}_{v,J} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \tilde{\nu} + \tilde{B}J(J+1) \quad (1)$$

となる ($v = 0, 1, 2, \dots$, $J = 0, 1, 2, \dots$)。 $\tilde{\nu}$ は分子振動の振動数、 \tilde{B} は回転定数で、両者は波数単位で表されている。剛体回転子-調和振動子近似での赤外線吸収における選択律は $\Delta v =$ (キ)、 $\Delta J =$ (ク)である。

問 1 (ウ)に入る最も適切な語句を答えよ。

問 2 (ア)、(イ)、(エ)、(オ)、(カ)に入る数値を答えよ。

問 3 (キ)と(ク)に入る適切な数値を以下の(a)から(d)の中から選択し、記号で答えよ。ただし、(キ)と(ク)に同一の記号を選択しても良い。

- (a) 0 (b) +1 (c) -1 (d) ± 1

II ある温度で $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ に赤外線照射し、図1の赤外吸収振動回転スペクトルを得た。また、得られたスペクトルのピークリストを表1に示す。

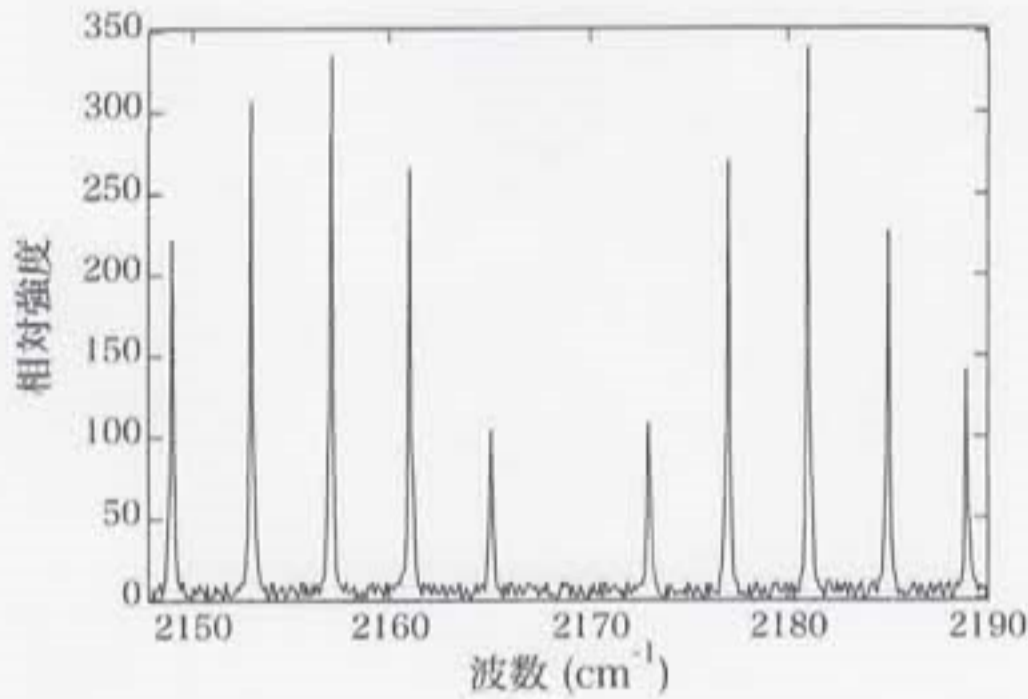


図1 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ の赤外吸収振動回転スペクトル

表1 図1のピークリスト

波数 (cm^{-1})	相対強度
2149	220
2153	300
2157	330
2161	260
2165	100
2173	105
2177	265
2181	340
2185	220
2189	135

ここで赤外線吸収における選択律から、剛体回転子-調和振動子近似における振動回転スペクトルのピーク波数 ($\tilde{\nu}_{\text{obs}}$) は、

$$\tilde{\nu}_{\text{obs}} = \tilde{\nu} + 2\tilde{B}(J + 1), \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (2)$$

$$\tilde{\nu}_{\text{obs}} = \tilde{\nu} - 2\tilde{B}J, \quad J = 1, 2, \dots \quad (3)$$

で表される。

問4 表1を用いて $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ の分子振動の振動数 $\tilde{\nu}$ と回転定数 \tilde{B} を最も適切な整数値で答えよ。両者とも単位は cm^{-1} とする。

問5 振動回転スペクトルのピーク強度は、図1のように分子振動の振動数 $\tilde{\nu}$ から遠ざかると山型の強度分布を示す。スペクトル強度は赤外線吸収前の各準位にある分子数に比例すると近似できるとし、山型の強度分布を示す理由を「ボルツマン分布」と「縮退度」を用いて簡潔に説明せよ。

問6 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ の分子振動の振動数 $\tilde{\nu}$ と回転定数 \tilde{B} は、 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ のそれらとどのような違いが見られるか。以下の文章の と に入る語句の組み合わせとして正しいものを A から E の中から 1 つ選べ。

$^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ の分子振動の振動数 $\tilde{\nu}$ は $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ のそれ 。また、 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ の回転定数 \tilde{B} は $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ のそれ 。

- | | |
|---------------|------------|
| A: ケ: より大きくなる | コ: より大きくなる |
| B: ケ: より大きくなる | コ: より小さくなる |
| C: ケ: より小さくなる | コ: より大きくなる |
| D: ケ: より小さくなる | コ: より小さくなる |
| E: ケ: と変わらない | コ: と変わらない |

問7 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ の純回転吸収スペクトルを考える。 ΔJ の選択律を考えると、式(1)から純回転吸収スペクトルのピーク波数 ($\tilde{\nu}_{\text{obs}}$) は

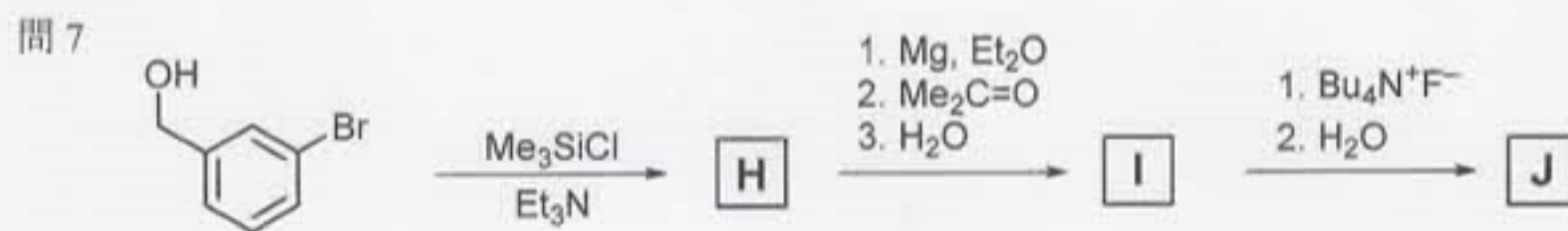
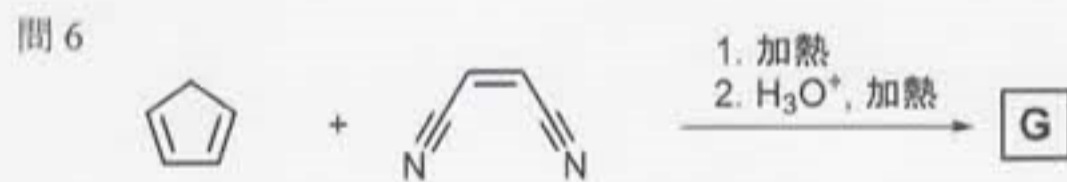
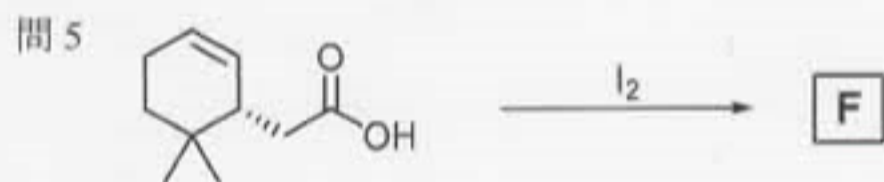
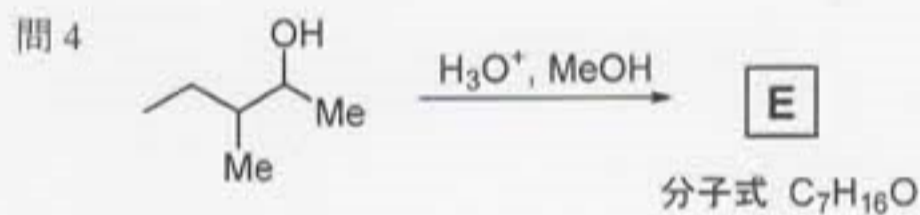
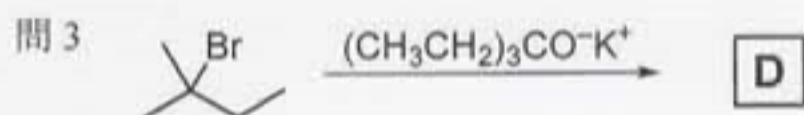
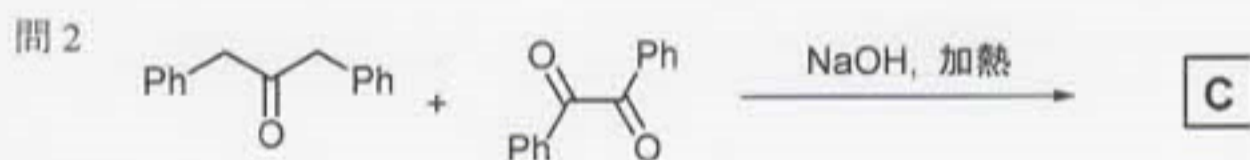
$$\tilde{\nu}_{\text{obs}} = \text{ }, \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (4)$$

となる。に入る最も適切な式を答えよ。

問8 図1と同じ温度で $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ の純回転吸収スペクトルを測定すると、どのような結果が得られるか。予測されるスペクトルを解答用紙のグラフの範囲内に描け。ただし、本問ではピークの波数にのみ着目し、ピークの強度および幅については問わないこととする。

3 A (解答用紙 3 A 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。



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。

