

令和5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4年8月23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。

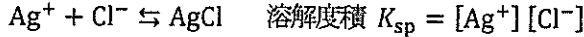
余 白 (メモ用紙)

1 A (解答用紙) 1 A に解答せよ

I 次の文章を読み、問1から問4に答えよ。

電位差滴定では、(①)電極と指示電極を組み合わせて被検定液に浸し、滴定液の滴下によって変化する(②)を測定する。この方法は、沈殿滴定、酸塩基滴定、キレート滴定や酸化還元滴定、いずれにも適用できる。

いま、一例として、 Cl^- を含む溶液に指示電極として銀線を挿入し、硝酸銀標準溶液で滴定する沈殿滴定を考える。



当量点までは Cl^- が過剰に存在し、当量点を過ぎると Ag^+ が過剰になる。このとき、 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、銀電極の電位 E_{ind} は次式で表される。

$$\text{当量点前: } E_{\text{ind}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ'} + \frac{2.303 RT}{F} \log(\text{③}) - \frac{2.303 RT}{F} \log[\text{④}]$$

$$\text{当量点后: } E_{\text{ind}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ'} + \frac{2.303 RT}{F} \log[\text{Ag}^+]$$

ここで、 $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ'}$ は Ag^+/Ag の (⑤) 電位であり、溶液の組成 (イオン強度や pH など) が一定であれば定数となる。

当量点では、 $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = (\text{⑥})$ より、その電位 E_{eq} は次のようになる。

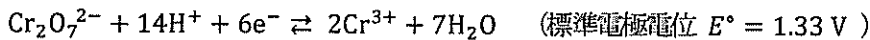
$$E_{\text{eq}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ'} + \frac{2.303 RT}{F} \log(\text{⑥})$$

問1 文中の空欄 ① から ⑥ にあてはまる最も適切な語句あるいは数式を答えよ。

問2 酸塩基滴定では、どのような指示電極を用いれば良いか。その名称を答えよ。

問3 Mg^{2+} を EDTA (エチレンジアミン四酢酸) で滴定するとき、指示電極としてイオン選択性電極を用いる。一方、終点を目視で決定するとき、どのような試薬を用いれば良いか。その一般名称あるいは性質を答えよ。

問4 ニクロム酸イオンは、酸化還元滴定で用いられる酸化剤である。その酸化力 (電位 E) が、水溶液の pH に依存することをネルンスト式を用いて示せ。ただし、 $2.303 RT/F = 0.06 \text{ V}$ とする (25°C)。また、水溶液中のイオンの活量係数を 1.0 とする。

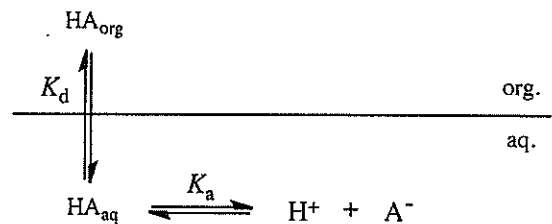


II 次の問5に答えよ。

問5 有機酸 HA (酸解離定数 $K_a = 1.5 \times 10^{-4}$) を体積 V_0 の緩衝液 (pH 4.0) に溶解し、濃度 C_0 とした。この水相に同体積の有機相を接触させたところ分配比 D は 2.0 であった。HA の水相-有機相間での分配係数 K_d

($= [\text{HA}_{\text{org}}]/[\text{HA}_{\text{aq}}]$) を有効数字 2 桁で求めよ。計算の過程も簡潔に記せ。

なお、分配比 D は、有機相中および水相中にある溶質の全濃度の比として定義される。また、水溶液中のイオンの活量係数を 1.0 とし、 H^+ および A^- の水相-有機相間の分配は考えない。



1 B (解答用紙 1 B に解答せよ)

I 次の文章を読み、問 1 から問 4 に答えよ。

例えば、過マンガン酸イオン MnO_4^- を酸性水溶液中で還元すると多彩な酸化状態をとる。それら各酸化状態と標準酸化還元電位 (E°) を組合わせて表示したのが Latimer の電位図である。図 1 には、マンガン (Mn) の酸性水溶液 (活量 $\alpha_{\text{H}^+} = 1$) における Latimer の電位図を示す (E° は V 単位)。図中の①の電位は、半反応式(1)および(2)に対する標準 Gibbs 自由エネルギー変化 ΔG° を利用することで求められる。

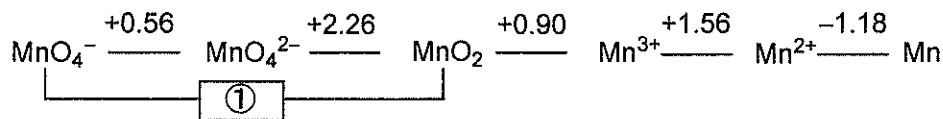


図 1



- 問 1 MnO_4^- 中の Mn の酸化数を答えよ。
 問 2 図 1 の中で最も安定な化学種を答えよ。
 問 3 空欄②から⑤に適切な化学種と係数を入れ、半反応式(1)および(2)を完成させよ。なお、③と④の順序は問わない。
 問 4 空欄①の標準酸化還元電位を V 単位で、小数点 2 桁まで求めよ。
 ただし、ファラデー定数 F ($96,500 \text{ C mol}^{-1}$) とし、導出の過程を簡潔に記せ。

II 次の文章を読み、問 5 から問 9 に答えよ。

Vaska 錯体 $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ は配位不飽和であり、様々な分子と多様な反応を起こす。水素分子とは可逆的に反応し、ジヒドリド錯体 $\text{IrCl}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ を与える。

- 問 5 Vaska 錯体が属する点群は C_{2v} である。その構造を立体構造が明確に分かるように図示せよ。
 問 6 下線部の水素分子との反応では中心金属の酸化数が変化する。この正反応および逆反応の名称をそれぞれ答えよ。
 問 7 生成物のジヒドリド錯体は八面体構造をとる。2つのヒドリド配位子は錯体の中で互いにどのような配置にあるか、答えよ。
 問 8 Vaska 錯体のカルボニル配位子の CO 伸縮振動は 1967 cm^{-1} に現れる。Vaska 錯体の PPh_3 配位子を PF_3 配位子に 2 つとも置換すると、CO 伸縮振動は低波数あるいは高波数のどちらにシフトするか。理由と共に答えよ。
 問 9 Vaska 錯体にヨードメタン (CH_3I) を加えると、上述のジヒドリド錯体と同様な八面体錯体を生じた。この生成物の CO 伸縮振動は 2047 cm^{-1} に観測された。Vaska 錯体に比べ高波数シフトした理由を述べよ。

2 A (解答用紙 **2 A** に解答せよ)

次の文章を読み、問1から問6に答えよ。

電気的工作のような非力学的仕事 δw_{nonPV} がある二次電池などの系を考える。この場合、外部から系に対してなされる仕事 δw は、力学的(P - V)仕事 $\delta w_{\text{PV}} = -PdV$ と非力学的仕事 δw_{nonPV} の和になる。ここで、 P 、 V は系の圧力および体積である。系のギブズエネルギー G の全微分は、内部エネルギーを U 、エントロピーを S 、温度を T として

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP \quad (1)$$

と表せる。系に流入する熱を δq とすると、アの定義式 $dU = \delta w + \delta q$ を代入することで、

$$dG = \delta w + \delta q - TdS - SdT + PdV + VdP \quad (2)$$

が得られる。ここでは、温度一定、圧力一定の過程だけを考えることにする。この場合、

$$dG = \delta w + \delta q - TdS + PdV \quad (3)$$

となる。系に対してなされる仕事 δw は、力学的仕事と非力学的仕事の和($-PdV + \delta w_{\text{nonPV}}$)であるので、

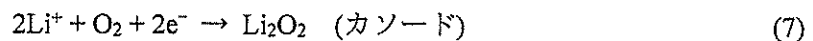
$$dG = -PdV + \delta w_{\text{nonPV}} + \delta q - TdS + PdV = \delta w_{\text{nonPV}} + \delta q - TdS \quad (4)$$

が得られる。ただし、式(4)の等号が成り立つのは、過程が全てイである場合に限られる。イでない過程もありうる場合、

$$dG \leq \delta w_{\text{nonPV}} \quad (5)$$

が得られる。式(5)は、等温、等圧条件下で外部から非力学的仕事 w_{nonPV} がなされた場合の系のギブズエネルギーの増加は、 w_{nonPV} ウなることを示している。同様に、等温、等圧条件下で系が外部に非力学的仕事 $-w_{\text{nonPV}} > 0$ をする場合、系のギブズエネルギーの減少の絶対値は $-w_{\text{nonPV}}$ エなる。

二次電池が放電時に外部にする電気的工作や充電時に外部から電池に対してなされる電気的工作は、非力学的仕事の例である。次世代の二次電池として期待されるリチウム-酸素電池では、放電時にはアノードおよびカソードでそれぞれ以下の反応が起こる。



放電時の反応は、電池全体としては以下のように表せる。



過酸化リチウム Li_2O_2 の 300 K におけるモル標準生成ギブズエネルギーは -573 kJ mol^{-1} である。式(5)およびファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ を用いて、^(a)300 K で、酸素の分圧が標準状態の圧力と等しい場合、リチウム-酸素電池の理論的な最大の起電力は オ と見積もられる。なお、Li および Li_2O_2 はどちらも固体であり、その活量は 1 である。

問 1 空欄 , に入る最も適当な語句を書け。

問 2 熱力学第二法則の表現の一つであるクラウジウスの不等式を使って、式(4)から式(5)が導かれることを示せ。

問 3 酸素(O_2)、リチウム(Li)、過酸化リチウム(Li_2O_2)の 300 K における標準モルエントロピーはそれぞれ、 $205 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 、 $29.1 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 、 $56.5 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ である。300 K での過酸化リチウムのモル標準生成エンタルピーを、単位を含めて有効数字 3 桁で求めよ。導出の過程も記せ。

問 4 空欄 , に入る語句として、それぞれ適当なものを以下の選択肢から選び、解答欄の該当する記号を○で囲め。

I 以下に

II 以上に

III に等しく

問 5 空欄 に入る数値を、単位を含めて有効数字 3 桁で答えよ。導出の過程も記せ。

問 6 下線部 a について、リチウム-酸素電池の理論的な最大の起電力は酸素の分圧が小さくなった場合にどのように変化するか、以下の選択肢から適当なものを選び、解答欄の該当する記号を○で囲め。また、「酸素の化学ポテンシャル」という言葉を使ってその理由を記せ。

I 小さくなる

II 大きくなる

III 変化しない

IV どちらとも言えない

2 B (解答用紙 2 B に解答せよ)

次の文章を読んで、問 1 から問 6 に答えよ。導出の過程も記せ。

与えられた 1 粒子の基底状態の波動関数から、対応するポテンシャルを求めるという逆問題を考える。 x 軸上を運動する質量 m の粒子について、その基底状態の波動関数 $\varphi_0(x)$ がガウス関数、

$$\varphi_0(x) = A \exp(-\alpha x^2) \quad (\alpha > 0) \quad (1)$$

で与えられるとする。ただし、 A は規格化定数である。この粒子に対するポテンシャル $v(x)$ を求める。また、プランク定数を h とし、 $\hbar = h/(2\pi)$ とせよ。ただし、 $v(0) = 0$ とせよ。

問 1 式 (1) の規格化定数 A を、 α を用いて表わせ。ただし、積分公式

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\lambda x^2) dx = \left(\frac{\pi}{\lambda}\right)^{1/2} \quad (\lambda > 0)$$

を用いて良い。

問 2 式 (1) の基底状態の波動関数に対応するポテンシャルを $v(x)$ 、エネルギー固有値を E_0 とし、 $\varphi_0(x)$ に対するシュレーディンガー方程式を書け。

問 3 問 2 のシュレーディンガー方程式に $\varphi_0(x)$ を代入することにより、粒子に対するポテンシャル $v(x)$ が x について 2 次の関数であることを導け。

問 4 問 3 より、式 (1) は、 x を平衡位置からの変位として、あるバネに繋がれた調和振動子 (バネ定数を k とする) の基底固有状態の波動関数であることが分かる。式 (1) の α をバネ定数 k 、 m 、および \hbar を用いて表わせ。

問 5 基底状態の固有値 E_0 を、 k 、 m 、および \hbar を用いて表わせ。

問 6 この振動子の第一励起状態の波動関数 $\varphi_1(x)$ は、

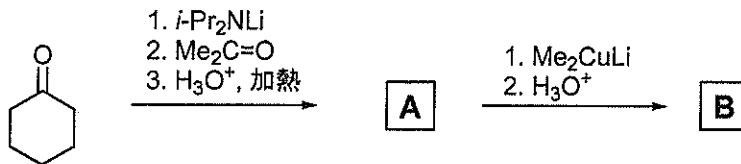
$$\varphi_1(x) = Bx \exp(-\alpha x^2)$$

と書ける。ただし、 B は規格化定数である。第一励起状態の固有エネルギー E_1 を k 、 m 、および \hbar を用いて表わせ。

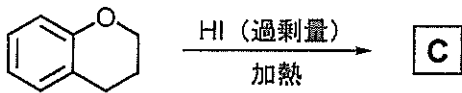
3 A (解答用紙 3 A に解答せよ)

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。

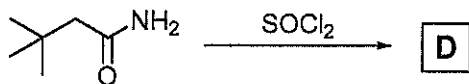
問 1



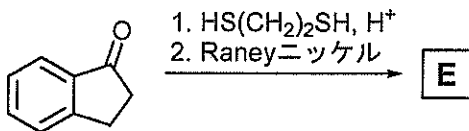
問 2



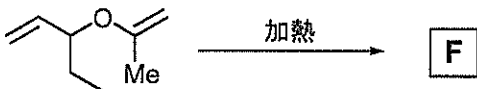
問 3



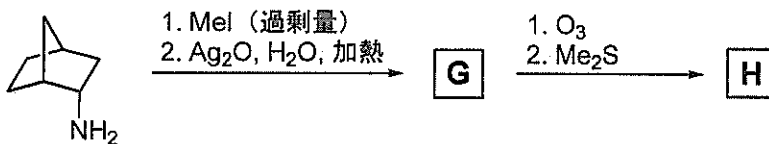
問 4



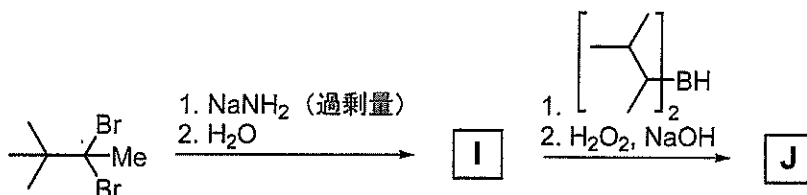
問 5



問 6



問 7



3 B (解答用紙 3 B 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。

