

令和6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5年8月22日(火) 9:00 ~ 11:00

注意事項

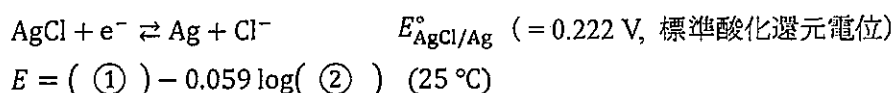
1. 試験開始の合図まで問題冊子を開かないこと。
2. 本試験問題は次の各問題群よりなる。
 - 1 (1 A、 1 B)
 - 2 (2 A、 2 B)
 - 3 (3 A、 3 B)
3. 各問題の解答は、それぞれ指定の解答用紙を用いて記入すること。
4. 試験開始後、全ての問題用紙が揃っているかどうかを確認すること。なお、本冊子に落丁、乱丁、印刷不鮮明の箇所などがある場合は申し出ること。
5. 問題冊子は持ち帰ってよい。

余 白 (メモ用紙)

1 A (解答用紙 1 A に解答せよ)

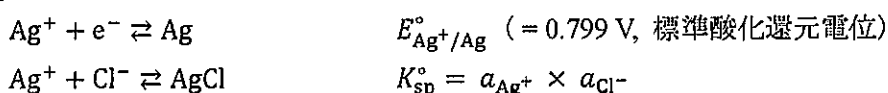
I 次の文章を読み、問1および問2に答えよ。

水溶液の電気化学測定では、参照電極として銀-塩化銀電極がよく用いられる。その電位は塩化物イオンの活量 a_{Cl^-} に依存し、電極反応と電位 E は次のように表される。



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あるいは数値・数式を答えよ。

問2 銀-塩化銀電極の電極反応は、 Ag^+/Ag の酸化還元反応において、 Ag^+ と塩化物イオンが沈殿 AgCl (溶解度積 K_{sp}°) を生成する場合と見なすことができる。



このとき、 $E_{\text{AgCl/Ag}}^\circ$ を、 $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ$ および K_{sp}° を用いて表せ。

II 次の文章を読み、問3に答えよ。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 (25°C)。

pH を測定するためのガラス電極は、最も一般的なイオン選択性電極の一つであり、理想的なガラス電極の電位は、試料溶液の pH が 1 変化すると、(③) mV 変化する (25°C)。ガラス電極の pH 応答は、ガラス膜表面の水和ゲル層での (④) 交換平衡に基づいている。すなわち、ガラス成分の (⑤) と試料溶液の H^+ との (④) 交換反応で、 H^+ が水和ゲル層に強い親和性を示すため、ガラス電極は H^+ に対して選択的に応答する。

問3 文中の空欄 ③ にあてはまる適切な数値(有効数字2桁)、空欄 ④ および ⑤ にあてはまる最も適切な語句を答えよ。

III 0.010 M CH_3COOH 水溶液 20 mL を 0.010 M NaOH 水溶液で滴定する (25°C)。問4から問6に答えよ。

ただし、 CH_3COOH の酸解離定数 $K_a = 1.6 \times 10^{-5}$ ($\text{p}K_a = 4.8$) とし、水溶液中のイオンの活量係数を 1.0 とする。なお、数値は小数点以下1桁で答え、計算過程も簡潔に示すこと。また、必要があれば以下の数値を用いよ。

$$\log 2 = 0.30, \log 3 = 0.48, \log 7 = 0.85 \quad (\log \text{ は常用対数})$$

問4 滴定前の CH_3COOH 水溶液の pH を求めよ。

問5 NaOH 水溶液を 10 mL 滴下したとき(半当量点)、水溶液の pH を求めよ。

問6 当量点 ($\text{pH} = 8.2$) 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び、解答欄に記せ。

メチルオレンジ ($\text{p}K_a = 3.5$)、メチルレッド ($\text{p}K_a = 5.0$)、チモールブルー ($\text{p}K_a = 8.9$)

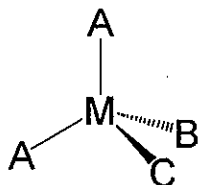
1B (解答用紙 1B に解答せよ)

次の金属錯体に関する文章を読み、問1から問6に答えよ。

金属錯体は有機分子に比べ、(ア)多彩な立体構造を取る。金属錯体の構造と性質は、(イ)d電子数に関係する。結晶場理論とは、配位子を負の点電荷とみなし、その静電場がd軌道のエネルギー準位に影響を与えるとする考え方である。球対称な場の金属原子やイオンのd軌道は5重に縮退するが、(ウ)結晶場ではこの縮退が解ける。金属錯体の溶液は多彩な色を呈する。その呈色の起源の一つが(エ)d-d遷移である。この遷移は、d軌道の縮退が解けている実験的証拠の一つである。八面体錯体におけるd-d遷移のエネルギーの大きさと配位子の種類には相関が存在する。この相関を(オ)分光化学系列と呼び、その一部を示すと $\text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \text{CO}$ である。分光化学系列の配位子の序列は結晶場理論では十分に説明できず、分子軌道法に基づく(カ)配位子場理論を必要とする。

問1 下線部(ア)に関して、八面体錯体 $\text{MA}_2\text{B}_2\text{C}_2$ のすべての立体異性体（鏡像異性体を含む）を、例にならない立体構造がわかるように図示せよ。ただし M は中心金属、A、B および C はそれぞれ異なる球対称な単座配位子である。

(例)



問2 下線部(ア)に関して、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ は三方両錐構造が最も安定であり、この構造ではアキシアル位およびエクソリアル位のカルボニルは化学的に非等価となる。しかし、溶液状態にある $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の ^{13}C NMR を測定すると、カルボニル由来のシグナルは1種類のみ観測される。この理由を簡潔に記せ。

問3 下線部(イ)に関して、以下の金属錯体(a)および(b)の中心金属の酸化数（イオン価数）とd電子数を答えよ。ただし、Me はメチル基を表す。



問4 下線部(ウ)に関して、結晶場理論における正八面体錯体のd軌道のエネルギー準位を軌道の名称とともに図示せよ。また、結晶場分裂パラメータを Δ_o 、球対称場のd軌道のエネルギー準位を0とし、エネルギー準位の分裂比を明記せよ。

問5 下線部(エ)に関して、一般に、四面体錯体のd-d遷移のモル吸光係数は、八面体錯体のそれに比べ大きい。その理由を簡潔に示せ。

問6 下線部(オ)および(カ)に関して，以下の事実(a)および(b)の理由を，配位子場理論に基づきそれぞれ簡潔に記せ。

(a) CO は NH_3 よりも分光化学系列の上位に位置する。

(b) H_2O は NH_3 よりも分光化学系列の下位に位置する。

2A (解答用紙 2A に解答せよ)

以下の文章 I および II を読み、問 1 から問 4 に答えよ。すべての状態変化は可逆的であるとす、必要であれば気体定数を R とせよ。

I. 圧力 P 、体積 V 、温度 T 、エントロピー S の理想気体の内部エネルギー U の変化 dU は次式で与えられる。

$$dU = TdS - PdV \quad (1)$$

温度が一定の場合には、式(1)から次の関係が得られる。

$$P = \boxed{\text{ア}} + T \boxed{\text{イ}} \quad (2)$$

理想気体では $\boxed{\text{ア}} = 0$ であるので、この気体 1 モルのエントロピーは体積 V_0 から $V_1 (> V_0)$ へ膨張することで $\boxed{\text{ウ}}$ だけ変化する。また、体積を保ったまま温度を 1°C 上げるのに必要な熱量である定容熱容量 C_V はエントロピー S を用いて次のように表される。

$$C_V = \boxed{\text{エ}} \times T \quad (3)$$

式(3)から、体積一定の理想気体 (1 モル) のエントロピーは、温度を T_0 から $T_1 (> T_0)$ に上昇させることによって $\boxed{\text{オ}}$ だけ変化する。

II. ゴムひもを伸長して仕事を加える過程について考察する。温度 T のゴムひもを長さ L から $dL (> 0)$ だけゆっくりと伸ばすと復元力 f が働く。ゴムひもの体積変化は無視できるものとして、エントロピー S を用いると内部エネルギーの変化は次式で与えられる。

$$dU = TdS + fdL \quad (4)$$

温度が一定の場合には、式(2)と同様にして次式が得られる。

$$f = \boxed{\text{カ}} - T \boxed{\text{キ}} \quad (5)$$

温度が一定の条件でゴムひもを伸長するとき、式(5)の第一項 $\boxed{\text{カ}}$ が無視できるほど小さいと仮定すると、ゴムが伸びるのに伴ってエントロピーが (①) ことが主要因となって f が大きくなる。

次に、ヘルムホルツエネルギーの式

$$A = U - TS \quad (6)$$

を使って、ゴムひもの長さ L が一定の条件では

$$S = \boxed{\text{ク}} \quad (7)$$

が得られる。また、 A が変数として T と L を含むことを用いると、次式のマクスウェルの関係式が得られる。

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_L = \boxed{\text{ケ}} \quad (8)$$

式(8)から、 L を一定に保って温度を上げると f が(②)ことが分かる。したがって、ゴムひもにおもりをぶら下げたまま温度を上げると、ゴムひもの長さが(③)現象が観測される。

問1 空欄 $\boxed{\text{ア}}$ から $\boxed{\text{ケ}}$ に適切な数式を記入せよ。

問2 ゴムひもは、イソプレン ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$) がシス型で結合した高分子とする。温度が一定の条件で、ゴムひもを伸長した場合のエントロピーの増減と、理想気体の体積が大きくなった場合のエントロピーの増減の違いについて、ボルツマンの式 $S = k_B \times \log_e W$ (k_B はボルツマン定数) を用いて説明せよ。ただし、ボルツマンの式の W (微視的状態数) は、ゴムひもについては「分子鎖が取りうる立体配座の数」とせよ。また、ゴムひもが伸長される過程では、エネルギーは変化しないまま、分子鎖の末端間距離が長くなるように立体配座が変化すると考えよ。

問3 空欄(①)から(③)に入れるのに最も適切な語句を、次の3つのうちから、それぞれ1つだけ選んで解答欄に記号で書け。ただし、記号は重複して選んでもよい。

- (a) 増加する (b) 減少する (c) 変化しない

問4 ゴムひもを断熱的に dL だけ伸ばすと、温度が上昇することが知られている。ゴムひもの長さ L を一定に保った時の熱容量を C_L 、温度を T とする。以下の(i)と(ii)の場合に、温度変化 dT は長さ L とエントロピー S の関数として同じ式で表されることを示した上で、温度が上昇することをエントロピーの増減で説明せよ。ただし、 C_L は温度 T 近傍で一定とする。また、解答用紙に導出過程を簡潔に示すこと。

(i) 以下の式(9)で $X=U$ として、ゴムひもの内部エネルギーの変化を考える。

(ii) 以下の式(9)で $X=S$ として、ゴムひものエントロピーの変化を考える。

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_L dT + \left(\frac{\partial X}{\partial L}\right)_T dL \quad (9)$$

2 B (解答用紙 **2 B**に解答せよ)

以下の問1から問4に答えよ。

問1 分子振動を測る主な手法に、赤外吸収分光とラマン散乱分光がある。それぞれの手法で分子の振動数を知ることができる測定原理を説明せよ。

問2 次の語句の意味を説明せよ。

- (a) フランク・コンドンの原理
- (b) 遷移双極子モーメント
- (c) 赤外・ラマン相互禁制律

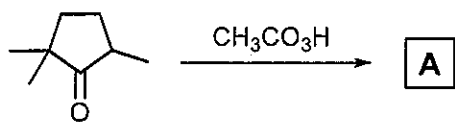
問3 赤外吸収では、分子の振動量子数が1だけ変わる遷移が許容となる。その理由を説明せよ。

問4 電子遷移を伴う光吸収では、さまざまな振動量子数に変わる遷移がみられる。その定性的な理由をポテンシャル面と振動準位の特徴を図示して説明せよ。

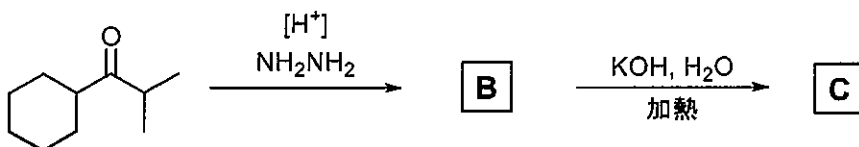
3A (解答用紙 3A に解答せよ)

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。

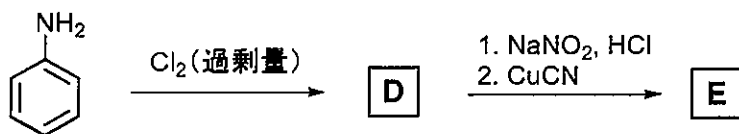
問 1



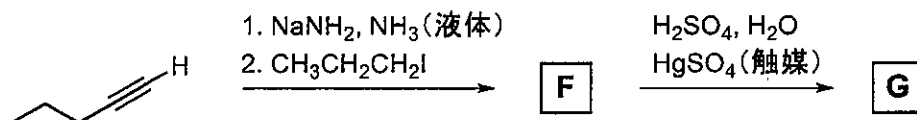
問 2



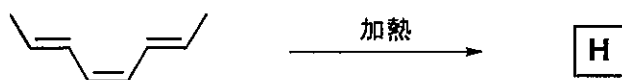
問 3



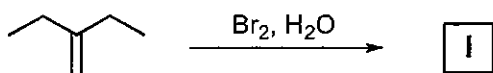
問 4



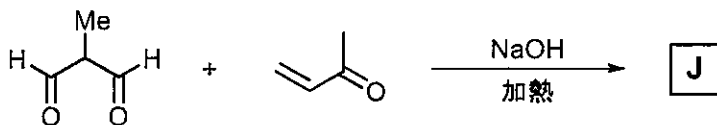
問 5



問 6

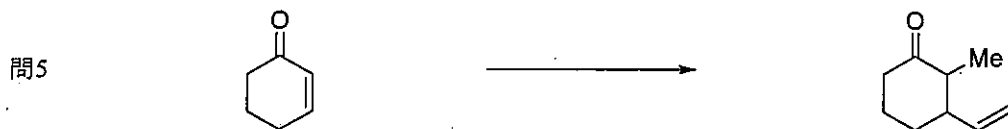
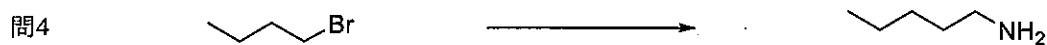
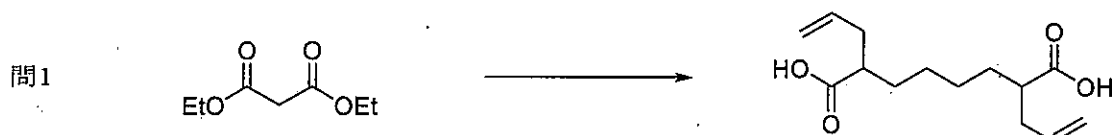
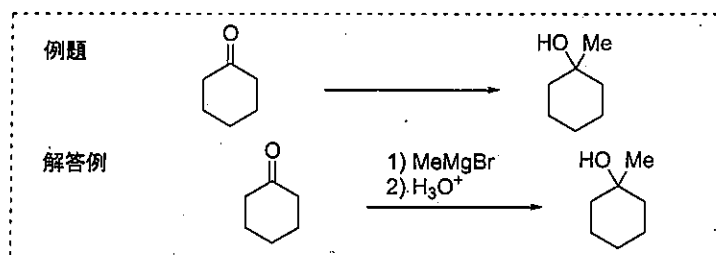


問 7



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。



反応位置選択的, ただし
立体化学は考慮しなくて良い

