

令和 7 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 6 年 8 月 20 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。

酸解離定数 K_a である弱酸 (初濃度 C_A mol/L) とその (①) 塩基 (初濃度 C_B mol/L) を混合して pH 緩衝液を調製するとき、その水溶液の pH は次のように表される。

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{②}]}{[\text{③}]}$$

pH を一定に保つ能力は、 $\text{pH} = (\text{④})$ のとき最大となる。

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

問2 pH 緩衝液は、希釈されても pH は大きく変化しない。その理由を簡潔に答えよ。

II 次の文章を読み、問3に答えよ。

難溶性塩の構成イオンと無関係な塩類が溶液中に共存すると、多くの場合、難溶性塩の溶解度は増加する。例えば、AgCl の溶解度について考える。Ag⁺ および Cl⁻ の活量をそれぞれ a_{Ag^+} , a_{Cl^-} とすると、AgCl の (⑤) 溶解度積 K_{sp}° は、次のように表される。

$$K_{\text{sp}}^\circ = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$$

ここで、 K_{sp}° はあらゆるイオン強度 I で一定の値をとる。また、Ag⁺ および Cl⁻ の活量係数をそれぞれ f_{Ag^+} , f_{Cl^-} とすると、濃度溶解度積 K_{sp} は、次のように表される。

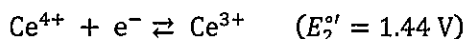
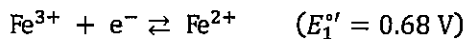
$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = \frac{K_{\text{sp}}^\circ}{(\text{⑥})}$$

イオン強度 $I = (\text{⑦})$ のとき $K_{\text{sp}} = K_{\text{sp}}^\circ$ であるが、共存塩の濃度が高いと (⑧) の値が小さくなるため、 K_{sp} の値が大きくなり、AgCl の溶解度が増大することが理解できる。

問3 文中の空欄 ⑤, ⑧ にあてはまる最も適切な語句、空欄 ⑥, ⑦ にあてはまる数値または数式を答えよ。

III 1 M H₂SO₄ 水溶液中で、Fe²⁺ 溶液を Ce⁴⁺ 溶液で滴定する (25 °C)。問4から問7に答えよ。

ただし、Fe³⁺/Fe²⁺ および Ce⁴⁺/Ce³⁺ の半電池反応は下式のとおりであり、 E° を条件標準電位 (式量電位) とする。また、 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、 $2.303 RT/F = 0.059 \text{ V}$ (25 °C)、水溶液中のイオンの活量係数を 1.0 とする。



問4 滴定を開始後、当量点前 (滴定率 $\alpha < 1$) の溶液の電位 E_1 を表すネルンスト式を書け。

問5 当量点后 ($\alpha > 1$) の溶液の電位 E_2 を表すネルンスト式を書け。

問6 当量点 ($\alpha = 1$) における溶液の電位 E_{eq} を、 E_1° および E_2° を用いて表せ。導出過程も簡潔に示すこと。

問7 全反応 ($\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$) の平衡定数を K とするとき、 $\log K$ を E_1° および E_2° を用いて表せ。

導出過程も簡潔に示すこと。

1 B (解答用紙 1 B に解答せよ)

I 次の有機金属錯体に関する問 1 から問 5 に答えよ。

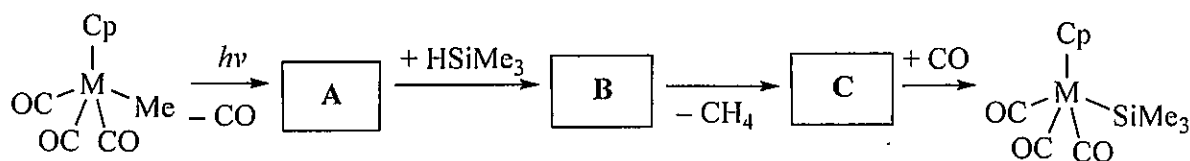
問1 $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2$ ($\text{L} = 2$ 電子供与配位子) について, 考え得る立体異性体の構造を全て示せ。三方両錐型のみで良い。また, 配位子 L が PPh_3 である錯体は, 赤外吸収スペクトルにおいて 1883 cm^{-1} に 1 種類の CO 伸縮振動の吸収ピークを示した。この錯体の立体構造を○で囲んで示せ。

問2 コバルトセン Cp_2Co は, フェロセン Cp_2Fe より酸化されやすい。その理由を述べよ。
なお, $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ である。

問3 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ と $\text{FeBr}_2(\text{CO})_4$ の赤外吸収スペクトルを比較すると, 前者の CO 伸縮振動は, 後者のものより低波数側に観測された。その理由を説明せよ。

問4 ルテニウムカルボニル錯体 $\text{Ru}_3(\text{CO})_n$ は, 18 電子則を満たす安定な錯体である。 CO 配位子の数 n を答えよ。なお, この錯体は分子中に Ru-Ru 単結合を 3 つ持ち, 架橋配位子は持たない。

問5 $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{Me}$ と HSiMe_3 とを含む溶液に光を照射したところ, 気体の発生と共に, $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{SiMe}_3$ が生成した。以下の空欄 A から C に最も適切な錯体の構造を書き, 反応機構を完成せよ。なお, M は遷移金属を示し, 錯体 B の金属の酸化数は +4, $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ とする。



II 次の文章を読み, 問 6 から問 8 に答えよ。

水素分子は配位子として振る舞うことができる。例えば, $\text{W}(\text{CO})_5(\text{H}_2)$ という二水素錯体が知られている。一方, 水素分子が解離して配位したジヒドリド錯体 $\text{W}(\text{PPh}_3)_5\text{H}_2$ も知られている。

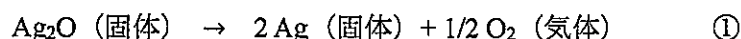
問6 $\text{W}(\text{CO})_5(\text{H}_2)$ および $\text{W}(\text{PPh}_3)_5\text{H}_2$ の d 電子数を算出せよ。なお, W は第 6 族元素である。

問7 二水素錯体における金属と H_2 との結合には, σ 供与と π 逆供与が関与すると考えられている。それぞれ, H_2 のどのような分子軌道が結合に関与するのかを記せ。図示しても良い。

問8 $\text{W}(\text{CO})_5(\text{H}_2)$ と $\text{W}(\text{PPh}_3)_5\text{H}_2$ がそれぞれ二水素錯体, ジヒドリド錯体として存在する理由を, 配位子 (CO と PPh_3) の違いから論ぜよ。

2A (解答用紙 2A に解答せよ)

固体の酸化銀 (Ag_2O) が分解反応によって固体の銀と気体の酸素分子を生成する反応



に関して、以下の値を参考にしながら問 1 から問 8 に答えよ。ただし、エンタルピー変化とエントロピー変化の温度依存性は考えないものとする。また、気体は理想気体として考え、気体定数 R は次の値を用いよ。 $R = 8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

表 1. 反応①に関する熱力学データ

	標準モル生成エンタルピー	標準モルエントロピー
Ag_2O (固体)	$-31.1 \text{ kJ mol}^{-1}$	$121.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Ag (固体)	0 kJ mol^{-1}	$42.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
O_2 (気体)	0 kJ mol^{-1}	$205.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

圧力 : 1 bar (100 kPa), 温度 : 298.15 K

- 問 1 酸化銀の分解反応①に伴う標準モルエンタルピー変化 $\Delta_r H^\circ$ と標準モルエントロピー変化 $\Delta_r S^\circ$ を計算せよ。解答は有効数字を3桁とし、単位も示すこと。
- 問 2 反応に伴うエンタルピー変化を $\Delta_r H$ として、圧力が一定のときの反応に伴うギブズエネルギー変化 $\Delta_r G(T)$ が温度 T の1次関数 ($aT+b$) になることを、以下のギブズーヘルムホルツの式を温度 T_0 から T まで積分して示せ。その際に、 $\Delta_r G(T)$ の変化の割合 a と切片 b の意味を明らかにせよ。

$$\left(\frac{\partial \Delta G / T}{\partial T} \right)_p = - \frac{\Delta H}{T^2}$$

(p は圧力, ΔH はエンタルピー変化, ΔG はギブズエネルギー変化を示す)

- 問 3 酸素の分圧が 1 bar の条件で、1 mol の酸化銀の分解反応①に伴うギブズエネルギー変化 $\Delta_r G(T)$ の温度依存性を表す式を求めよ。ただし、ギブズエネルギーの単位は J mol^{-1} とする。
- 問 4 酸素の分圧が 1 bar の条件で、①の分解反応と逆反応 (酸化反応) が平衡に達する。このときの温度 T_e の値を答えよ。解答は有効数字を2桁とし、単位を示すこと。また、解答用紙に計算の過程を簡潔に示すこと。

問 5 酸素の分圧が1 barの条件で、温度が問 4 の T_e よりも10 K低い条件では、反応①は順方向と逆方向のどちらの向きに進行すると考えられるか答えよ。

問 6 反応①の反応系 (Ag_2O) と生成系 ($2\text{Ag} + 1/2 \text{O}_2$) について、問 4 の T_e 近傍の温度 T に対してギブズエネルギー G をプロットした G - T 図として最もふさわしいものを以下の(a)から(f)の中から1つ選び、解答欄の該当する記号を○で囲め。ただし、 G - T 図では反応系は実線で、生成系は破線で示す。

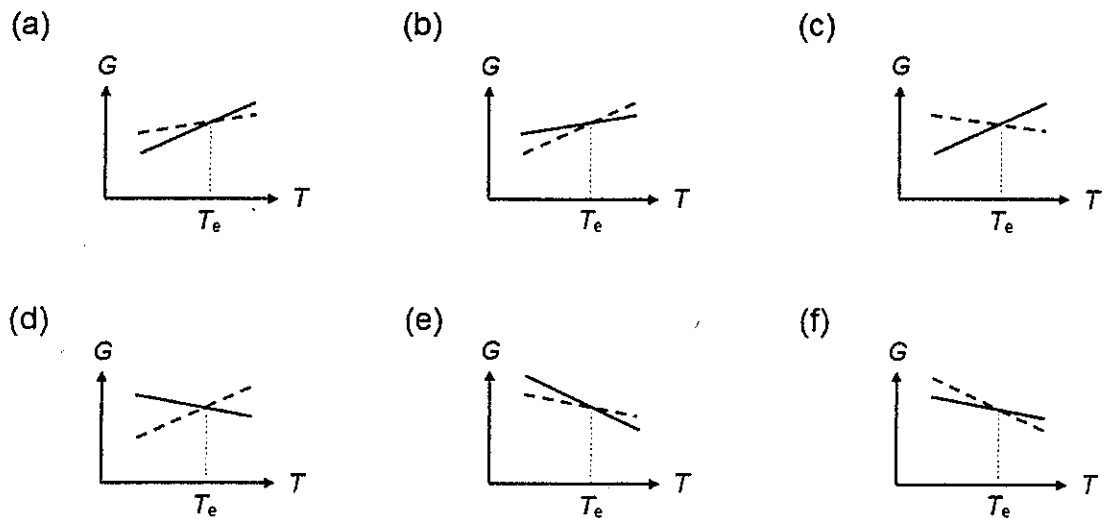


図 1. 反応系（実線）と生成系（破線）の G - T 図

問 7 酸素の分圧を1 barから増加させたときの G - T 図の変化について、以下の（ア）から（ウ）の中から最もふさわしいものをそれぞれ選び、解答欄の該当する記号を○で囲め。

- (i) 実線の傾きの絶対値
- (ii) 破線の傾きの絶対値
- (iii) T_e の値

（ア） 大きくなる	（イ） 小さくなる	（ウ） 変化しない
-----------	-----------	-----------

問 8 ①の分解反応と逆反応（酸化反応）が300 Kで平衡に達するときの酸素の分圧 P_{O_2} を指数表記（例： $e^{-1.2}$ ）で示せ。解答は有効数字を2桁とし、分圧の単位を示すこと。また、解答用紙に計算の過程を簡潔に示すこと。

2 B (解答用紙 **2 B** に解答せよ)

I 次の文章を読み、問1から問4に答えよ。

単結合を持ち、常温常圧で安定な等核2原子分子 X_2 を考える。 X_2 の回転定数は 60 cm^{-1} である。以下、分子回転については剛体回転子近似を用いよ。

問1 X_2 の回転準位間で最小となる準位間のエネルギー差を波数単位で求めよ。

問2 波数 $100 - 700\text{ cm}^{-1}$ の電磁波領域中で吸収が観測される X_2 の純回転遷移の本数を以下の選択肢(a)から(g)の中から1つ選び、解答欄の記号を○で囲め。

(a) 0本 (b) 1本 (c) 2本 (d) 3本 (e) 4本 (f) 5本 (g) 6本以上

問3 2原子分子の回転定数は分子の慣性モーメント I ($I = \mu R^2$, ここで R は平衡核間距離, また原子の質量を m_1, m_2 として, $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ は換算質量) に反比例する。2原子分子 CH の回転定数は 15 cm^{-1} であることを参考にして、分子 X_2 を同定し、その化学式を書け。

問4 X_2 の分子振動数を定める手法として最も有効であるものを以下の選択肢(a)から(d)の中から1つ選び、解答欄の記号を○で囲め。

(a) ラジオ波分光 (b) マイクロ波分光 (c) 赤外分光 (d) ラマン分光

II 次の文章を読み、問5から問7に答えよ。

F_2 分子を真空紫外光の1光子吸収によりイオン化した。 F_2 のイオン化エネルギーは 126600 cm^{-1} である。 F_2 の分子振動数は、中性基底電子状態において 900 cm^{-1} 、生成した F_2^+ イオンにおいては 1100 cm^{-1} である。 F_2 はイオン化前には基底電子状態のゼロ振動準位 ($v = 0$) のみに分布していたとする。また、分子回転は全て無視する。

問5 F_2 の中性基底電子状態と生成したイオン状態のそれぞれの電子ポテンシャルの底(極小点)の間のエネルギー差を波数単位で答えよ。ただし、調和振動子近似を仮定して計算せよ。

問 6 生成した F_2^+ イオンの核間距離は、中性の電子基底状態と比べて、どう変化すると考えられるか。以下の選択肢(a)から(c)の中から、最も適切なものを1つ選び、解答欄の記号を○で囲め。

- (a) イオン状態では、核間距離が短くなる。
- (b) イオン状態では、核間距離が長くなる。
- (c) 核間距離に変化はない。

問 7 イオン化により生成した直後の F_2^+ イオンの振動準位の分布を調べた。図 1 に示すイオンの振動準位(v^+)の分布の中で、最も適切と推定されるものを (a)から(d)の中から1つ選び、解答欄の記号を○で囲め。また、その選択の理由として適切なものを以下の選択肢(i)から(vi)の中から1つ選び、解答欄の記号を○で囲め。ただし、イオン化する光のエネルギーは $v^+ = 4$ 準位を生成させるのに充分大きいとする。なお、以下において、 Δv はイオン化に伴う振動量子数の変化、すなわち $\Delta v = v^+ - v$ を意味している。

- (i) F_2 と F_2^+ は共に双極子モーメントを持たないので、振動遷移は禁制（結果として、 $\Delta v = 0$ ）である。
- (ii) 振動遷移では $\Delta v = \pm 1$ 遷移のみが許容になる。振動量子数に負の値はないので、 $v = 0$ 準位からは $\Delta v = +1$ 遷移のみが起きる。
- (iii) イオン化後の振動準位分布はイオン状態の振動波動関数と放出される電子の波動関数との重なりを考えるフランク・コンドン原理で説明できる。
- (iv) イオン化における余剰エネルギーは放出電子に移行するので、エネルギー的に許されれば、どのイオンの振動準位も生成する可能性は等しい。
- (v) イオン化する光のエネルギーがイオン状態の振動準位に共鳴しないので、振動遷移は起きず、 $\Delta v = 0$ となる。
- (vi) イオン化後の振動準位分布はイオン化の前後の二つの電子状態における振動波動関数の重なりをの大きさを考えることで説明できる。

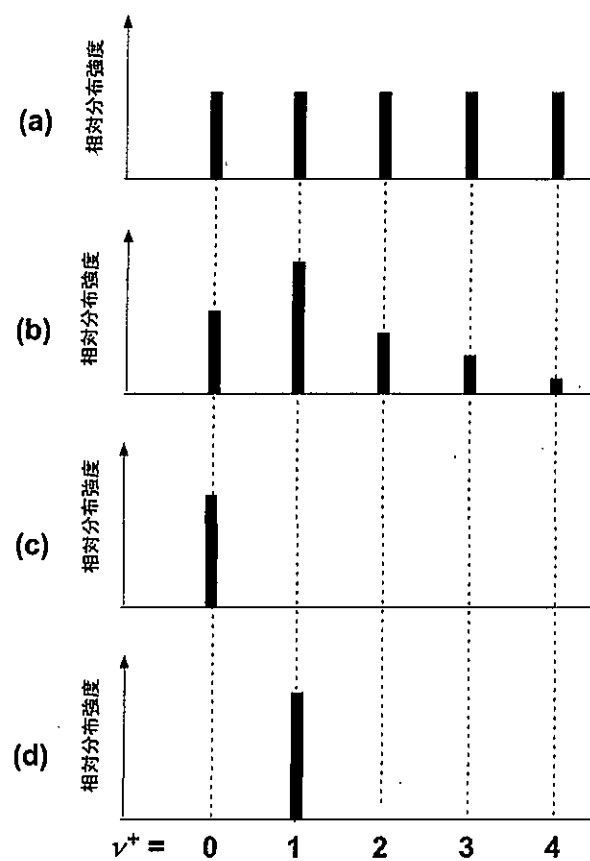
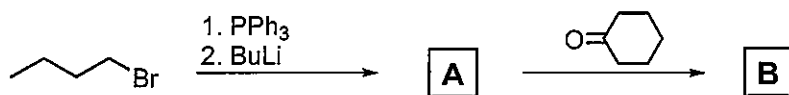


図 1 生成した F_2^+ イオンの振動準位の相対分布強度

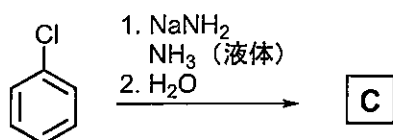
3 A (解答用紙 3 A に解答せよ)

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。

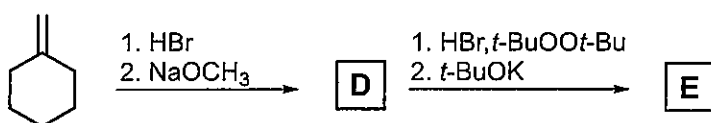
問 1



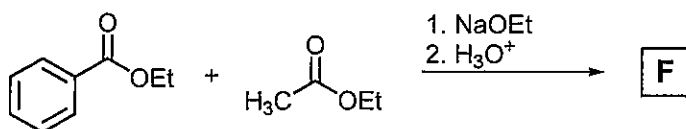
問 2



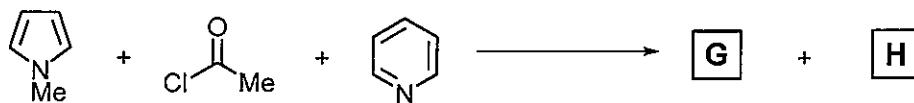
問 3



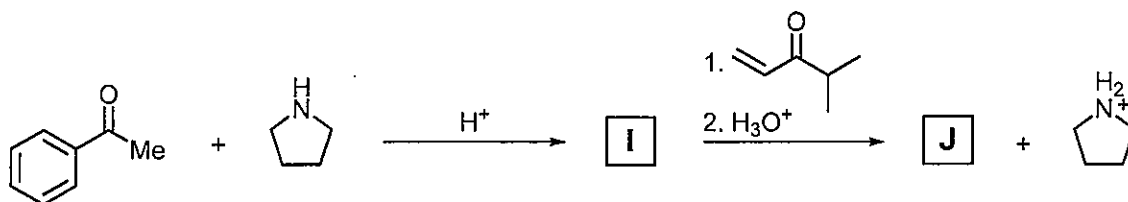
問 4



問 5



問 6



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。

