

# 平成29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

平成28年8月24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 (  A、 B )
  - 2 (  A、 B )
  - 3 (  A、 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 および II に答えよ。数値を計算する際には、水溶液中のイオンの活量係数を 1.0,  $1.0 \text{ M} = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$ , 温度を  $25^\circ\text{C}$  とし、算出過程も簡潔に記すこと。必要があれば、以下の数値を用いよ。

$$\log_{10} 2 = 0.30, \quad \log_{10} 3 = 0.48, \quad \log_{10} 7 = 0.85$$

I 次の文章 (a) および (b) を読み、問 1 から問 3 に答えよ。

(a) エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) のような多座配位子を用いて、金属イオンを定量する方法を（ア）滴定という。EDTA は（イ）結合により多くの金属イオンと結合するが、水溶液の pH を調整することで、ある特定の金属イオンを選択的に定量することができる。例えば、 $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{Mg}^{2+}$  が共存する場合、pH 12 以上の水溶液で滴定すると、 $\text{Ca}^{2+}$ のみを定量することができる。

(b) (ウ) とは、少量の酸または塩基を加えたとき、あるいは水溶液を希釈したときその水溶液の pH があまり変化しないような水溶液である。酸解離定数  $K_a$  をもつ弱酸とその共役塩基を混合して（ウ）を調製するとき、水溶液の pH は次のように表される。

$$\text{pH} = (\text{エ}) + \log([\text{共役塩基}] / [\text{酸}])$$

pH を一定に保つ能力は、 $\text{pH} = (\text{エ})$  のとき最大となり、一般に（エ）±1 の pH 範囲で有効である。

問 1 空欄 (ア) ~ (エ) にあてはまる最も適切な語句または数式を答えよ。

問 2 文章 (a) に関して、pH 12 以上の水溶液で滴定すると、 $\text{Ca}^{2+}$ のみを定量できる理由を簡潔に説明せよ。

問 3 文章 (b) に関して、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$  と  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  をそれぞれ 0.20 M 含む水溶液がある。この水溶液 10 mL に 1.0 M HCl を 1.0 mL 加えたときの pH 変化を計算せよ。数値は、有効数字 2 桁で答えること。

II 銀・塩化銀電極の反応に関して、問 4 から問 7 に答えよ。ただし、電極反応および  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  の半電池反応は次のとおりであり、 $E_1^\circ$  と  $E_2^\circ$  を標準酸化還元電位とする。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。



問 4 電極反応 (1) の電極電位  $E_1$  が、塩化物イオンの濃度に依存することを示せ。

問 5  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  の半電池反応 (2) の電極電位  $E_2$  を表すネルンスト式を書け。

問 6 半電池反応 (2) において、 $\text{Ag}^+$  が  $\text{Cl}^-$  と沈殿  $\text{AgCl}$  を生成する場合を考える。 $\text{AgCl}$  の溶解度積を  $K_{\text{sp}}$  と表記すると、このときの電極電位  $E_3$  を、 $E_2^\circ$ ,  $K_{\text{sp}}$  および塩化物イオン濃度  $[\text{Cl}^-]$  の関数として書け。

問 7  $2.303 RT/F = 0.0590 \text{ V}$  とするとき、 $\text{AgCl}$  の溶解度積を  $K_{\text{sp}}$  として、 $\log K_{\text{sp}}$  を求めよ。数値は、小数点以下第 1 位まで求めるこ。

**1 B (解答用紙 1 B に解答せよ)**

I 主要族元素の化合物に関する次の問 1 から問 4 に答えよ。

問 1 次のアルカリ金属アルキル化物の中で、(a) 最もイオン結合性の高いもの、および (b) 最もヘキサンへの溶解度が高いものはどれか。それぞれ一つずつ分子式で答えよ。

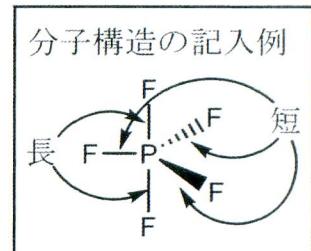


問 2 酸化カルシウムを炭素と電気炉中において高温で反応させると、炭化物が得られる。このイオン性化合物はどのような結晶構造をとっているか。結晶構造の名称で答えよ。また、この化合物は水と反応して気体を発生する。この反応の化学反応式を書け。

問 3 次のホウ素のハロゲン化物（トリハロボラン）をルイス酸性の強い順に並べ、強弱の関係を不等号で示せ。さらに、そのような序列になる理由を簡潔に説明せよ。



問 4 (a) ジボラン、および (b) エタンはどちらも  $\text{E}_2\text{H}_6$  ( $\text{E} = \text{B}, \text{C}$ ) という分子式を持つが、その結合様式は異なる。これらの分子の構造を、右の分子構造の記入例に従って、各々立体構造がわかるように描け。さらに、ジボランの B–H 結合を、右図の書き方に従って長いものと短いものに分類せよ。



II シクロヘプタトリエン (= cht) の有機金属錯体について、以下の問 5 から問 8 に答えよ。なお、問 6 から問 8 の 3 種の有機金属錯体は、いずれも 18 電子則を満たしている。

問 5 シクロヘプタトリエンを図示せよ。

問 6  $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{cht})]$  の構造を分かりやすく図示し、この錯体が 18 電子則を満たすことを説明せよ。

問 7  $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{cht})]$  の構造を分かりやすく図示し、この錯体が 18 電子則を満たすことを説明せよ。

問 8  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{cht})]$  の構造を分かりやすく図示し、この錯体が 18 電子則を満たすことを説明せよ。

## 2 A (解答用紙 2 A に解答せよ)

エネルギー量子に関する次の文章を読み、問1から問6に答えよ。ただし、プランク定数を  $h$  とせよ。

温度  $T$  の黒体中の振動数  $\nu$  の光を考える。ボルツマン定数を  $k_B$  とすれば、古典力学では振動数  $\nu$  の振動子には、 $\nu$  の大きさによらず  $k_B T$  のエネルギーが分配され、いかに低い温度でも高い振動数領域のエネルギーが発散することが導かれる（紫外部破綻）。しかし、実際には振動数が高くなるにつれてエネルギーは急激に減衰する。プランク（Planck）はこの問題を解決する為にエネルギー量子の概念を導入し、実験結果を忠実に再現する式を得た。

問1 プランクは振動数  $\nu$  の光のエネルギー  $E$  は連続ではなく、エネルギー量子  $h\nu$  の整数倍、すなわち  $E_n = nh\nu$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) の不連続な値をとると考えた。 $E_n$  についてボルツマン分布が成り立つとして、エネルギー  $h\nu$  の状態をとる確率  $P_1$  と  $2h\nu$  の状態をとる確率  $P_2$  の比  $P_2/P_1$  を式で表せ。ただし、ボルツマン分布では、エネルギー  $E$  の状態をとる確率が  $\exp(-E/k_B T)$  に比例する。

問2 エネルギー量子の個数  $n$  は0以上の整数値なので、 $E_n$  についてボルツマン分布が成り立つとすると、振動数  $\nu$  を持つ光のエネルギーの平均値  $\langle E \rangle$  は、

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} (A) \times \exp\left[-\frac{(A)}{k_B T}\right]}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{(A)}{k_B T}\right]}$$

と表せる。（A）にあてはまる式を答えよ。

問3 振動数  $\nu$  を持つ光の平均のエネルギー  $\langle E \rangle$  が  $k_B T$  の  $\frac{\beta h\nu}{\exp(\beta h\nu) - 1}$  倍になることを導出せよ。ただし、 $\beta = 1/k_B T$  である。また、以下の級数の和の公式を用いてもよい。

$$\sum_{n=0}^{\infty} r^n = \frac{1}{1-r}, \quad \sum_{n=0}^{\infty} n r^n = \frac{r}{(1-r)^2} \quad (0 < r < 1)$$

問4 問3の  $\langle E \rangle$  が  $k_B T$  の何倍になるかは、比  $h\nu/k_B T$  によって決まる。波長  $\lambda = 600$  nm の光の場合、そのエネルギー量子  $h\nu$  は  $T = 5000$  K の黒体の熱エネルギー  $k_B T$  の何倍か計算せよ。ただし、以下の数値を用いて有効数字1桁で答えよ。

$$\text{光速 } c = 3.0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}, \quad h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad k_B = 1.4 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

問5 問3の結果を用いて、エネルギー一量子  $h\nu$  が  $k_B T$  に比べて小さくなる極限、および、大きくなる極限では、 $\langle E \rangle / k_B T$  はそれぞれいくらになるかを数値で答えよ。

問6 X線のような高い振動数を持つ光の単位体積あたりのエネルギーが、室温付近では極めて小さくなる理由を、問5の結果に基づいて説明せよ。

## 2 B (解答用紙 2 B に解答せよ)

反応速度と機構に関する以下の文章を読んで、問1から問4に答えよ。

Bodenstein と Lind は、1906 年に気相における次の反応

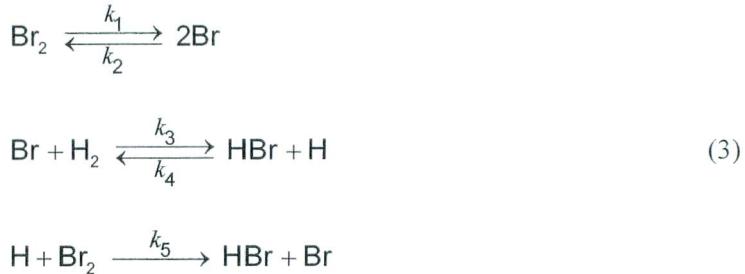


の反応速度  $v$  を詳細に検討し、以下のような濃度依存性をもつことを明らかにした。

$$v = \frac{A[\text{H}_2]\sqrt{[\text{Br}_2]}}{1 + B \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}} \quad (2)$$

ここで、 $[\text{X}]$  は化学種  $\text{X}$  の濃度で、 $A, B$  は定数である。以下で温度は一定とする。

この反応速度式(2)は、以下の反応機構(3)を想定することによって導かれる。



$k_1 \sim k_5$  は、それぞれの反応速度定数である。なお最後の反応式には逆反応はないとする。

問1 この反応機構(3)を特徴づけるものとして、最も適当なものを下の(a)～(g)の中から一つ選んで、解答欄の記号を○で囲め。

- (a) 逐次反応
- (b) 並列反応
- (c) 連鎖反応
- (d) 自己触媒反応
- (e) イオン-分子反応
- (f) ラングミュア-ヒンシェルウッド反応
- (g) ベロウソフ-ジャボチンスキー反応

問2 反応速度  $v$  は、次の 3 通りで与えられる。下の空欄 (ア)～(ウ) のそれに適当な係数を入れよ。

$$v = \boxed{(\text{ア})} \frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = \boxed{(\text{イ})} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \boxed{(\text{ウ})} \frac{d[\text{HBr}]}{dt} \quad (4)$$

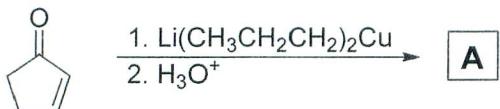
問3 反応機構(3)中に含まれるすべての化学種  $\text{Br}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{HBr}$ について、それぞれの濃度の時間微分  $\frac{d[\text{Br}_2]}{dt}$ ,  $\frac{d[\text{H}_2]}{dt}$ ,  $\frac{d[\text{Br}]}{dt}$ ,  $\frac{d[\text{H}]}{dt}$ ,  $\frac{d[\text{HBr}]}{dt}$ を、化学種の濃度  $[\text{Br}_2] \sim [\text{HBr}]$  および反応速度定数  $k_1 \sim k_5$ を用いて表せ。

問4 反応中間体  $\text{H}$  および  $\text{Br}$ について定常状態近似を適用して、式(2)の反応速度  $v$ を導出せよ。式(2)中の定数  $A$ ,  $B$ を反応機構(3)中の反応速度定数  $k_1 \sim k_5$ を用いて表せ。導出過程も明確に示すこと。

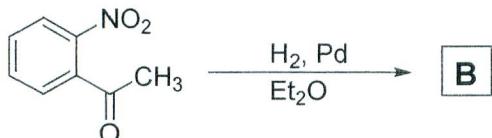
### 3 A (解答用紙 3 A に解答せよ)

次の問 1 から問 8 の各反応で主に生成する有機化合物 A から I 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。ただし、光学異性体は区別しなくてよい。

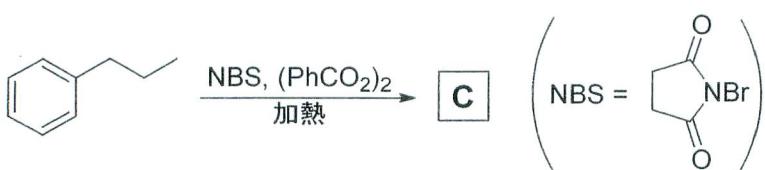
問 1



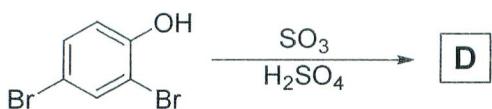
問 2



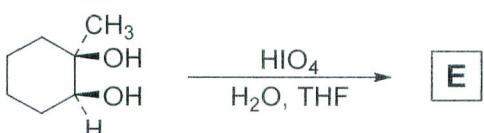
問 3



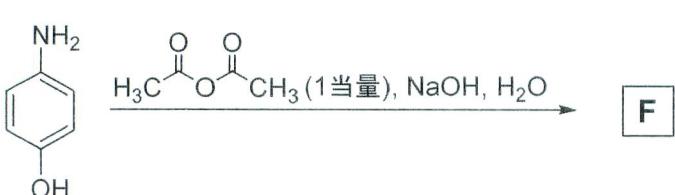
問 4



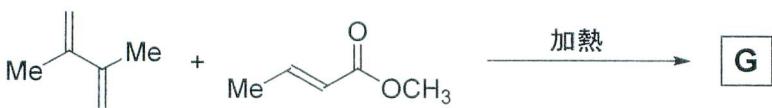
問 5



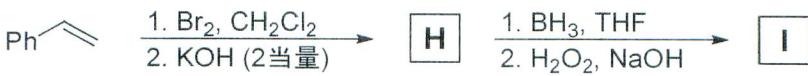
問 6



問 7



問 8



**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。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。

