

京都大学大学院人間・環境学研究科修士課程入学試験問題例

1 次試験 専門科目
(15. 化学・物質科学)

- (注意) 1. 問題 I ~ V の 5 題から 3 題を選んで解答せよ.
2. 答えは, 1 題ごとに別の解答用紙に記入せよ.

I. 次の文章を読んで, 問 1~問 7 に答えよ. 解答にあたっては導出過程も記すこと.

ある条件で, 分子 A が式 1 のように分解する. 反応温度 300 K において, 反応開始時より一定時間ごとに A の濃度 $[A]$ と C の濃度 $[C]$ を測定し, その結果を表 1 に示した. ただし, 初濃度 $[A]_0$ を $3.00 \text{ mmol dm}^{-3}$, 気体定数を $R = 8.31 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ とし, $\log_e 2 = 0.693$, $\log_e 3 = 1.10$ とする.



表 1 測定結果

t / s	0	100	200	300
$[A] / \text{mmol dm}^{-3}$	3.00	2.71	2.46	2.22
$[A]_0 - [A] / \text{mmol dm}^{-3}$	0	0.285	0.544	0.778
$\log_e [A]$	1.10	1.00	0.900	0.800
$[C] / \text{mmol dm}^{-3}$	0	0.143	0.272	0.389

- 問 1 この反応の 300 K における反応速度定数を k_1 , 反応速度を $v = k_1[A]^n$ としたときの反応次数 n を求めよ.
- 問 2 A の濃度の減少速度 $-d[A]/dt$ を反応速度定数 k_1 と $[A]$ を用いて表せ.
- 問 3 t 秒後の $[A]$ を初濃度 $[A]_0$ と k_1 および t で表せ.
- 問 4 反応温度が 300 K のときの反応速度定数 k_1 を, 表の数値を用いて有効数字 2 桁で求めよ.
- 問 5 この反応の 300 K での半減期を有効数字 2 桁で求めよ.
- 問 6 反応温度を 310 K に上げた時, 反応開始から 550 秒後に $[A]$ が $1.00 \text{ mmol dm}^{-3}$ になった. このときの反応速度定数 k_2 を有効数字 2 桁で求めよ.
- 問 7 この反応の活性化エネルギーを有効数字 2 桁で求めよ.

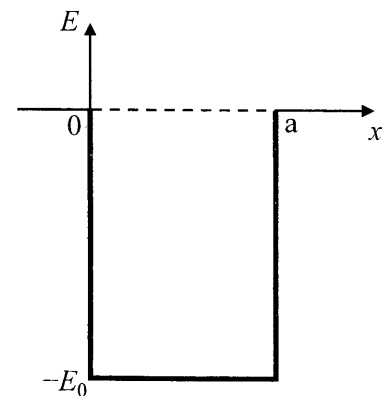
京都大学大学院人間・環境学研究科修士課程入学試験問題例

1 次試験 専門科目
(15. 化学・物質科学)

II. 次の文章を読んで、問 1～問 4 に答えよ。

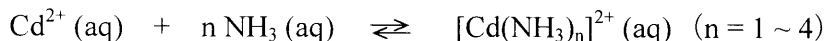
図のような一次元の井戸型ポテンシャルに捕獲された電子について考える。ただし、電子の質量を m 、Planck 定数を h 、光速を c とする。ここで、井戸の境界のエネルギーは十分に高く、その場での電子の存在確率はゼロと近似できるとする。

- 問 1 領域 $0 < x < a$ において Schrödinger 方程式を示してそれを解き、波動関数およびエネルギーを示せ。
- 問 2 この井戸型ポテンシャルに $2q$ 個の電子が充填されているとする。光の吸収がエネルギー準位間の遷移で説明できると仮定すると、この系が吸収できる光の最長の波長を計算せよ。ただし、井戸は十分に深く、 $2q$ 個の電子を充填しても最高被占準位はゼロレベルより低く、1つの準位には 2 個まで電子は充填されるものとする。
- 問 3 この系のイオン化エネルギー IE を求めよ。ただし、ゼロレベル以上ではエネルギー準位は連続的であると仮定する。
- 問 4 この系に光を照射し、飛び出す電子の運動エネルギー E_k と照射する光の波長 λ には、どのような関係があるか示せ。



III. 次の文章を読んで、問 1～問 5 に答えよ。

カドミウムイオンはアンモニア水溶液中で、次のような錯体を生成する。



この反応の全生成定数 β_n は次の値をとる。

$$\begin{aligned} \beta_1 &= 3.5 \times 10^2 (\text{mol dm}^{-3})^{-1}, & \beta_2 &= 3.6 \times 10^4 (\text{mol dm}^{-3})^{-2} \\ \beta_3 &= 7.9 \times 10^5 (\text{mol dm}^{-3})^{-3}, & \beta_4 &= 5.5 \times 10^6 (\text{mol dm}^{-3})^{-4} \\ \log_{10} \beta_1 &= 2.55, & \log_{10} \beta_2 &= 4.56, & \log_{10} \beta_3 &= 5.90, & \log_{10} \beta_4 &= 6.74 \end{aligned}$$

- 問 1 カドミウムイオンの総濃度を C_T とし、それぞれのイオンのモル分率を x_i とする。

$$\begin{aligned} C_T &= [\text{Cd}^{2+}] + [\text{CdNH}_3^{2+}] + [\text{Cd}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Cd}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \\ x_i &= [\text{Cd}(\text{NH}_3)_i^{2+}] / C_T \quad (i = 0 \sim 4) \end{aligned}$$

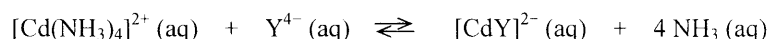
x_2 を β_n ($n = 1 \sim 4$) ならびに $[\text{NH}_3]$ を用いて表わせ。

京都大学大学院人間・環境学研究科修士課程入学試験問題例

1次試験 専門科目
(15. 化学・物質科学)

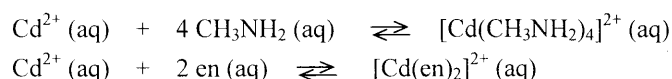
問2 問1のモル分率 x_i について $x_0 = x_2$ または $x_2 = x_4$ となる時、それぞれの場合における $\log_{10} [\text{NH}_3]$ の値を有効数字2桁で求めよ。

問3 エチレンジアミン四酢酸 (EDTA, H_4Y) のようなキレート配位子は、アンモニアのような単座配位子に比べ、より安定な金属錯体を形成する。これをキレート効果という。例えば、Cd-EDTA 錯体 $[\text{CdY}]^{2-}$ の全生成定数 β_{CdY} の値は $2.3 \times 10^{16} (\text{mol dm}^{-3})^{-1}$ であり、上述の Cd- NH_3 錯体の全生成定数よりも格段に大きい。このため、 $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ の溶液に EDTA を加えると、



の配位子置換反応が起こる。この反応の平衡定数を有効数字2桁で求めよ。

問4 キレート効果についてカドミウムとメチルアミン (CH_3NH_2) ならびにエチレンジアミン ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, en) との錯体を例に考える。



それぞれの反応の標準エンタルピー変化と標準エントロピー変化を求めるために、室温付近で反応の絶対温度 T を変えて全生成定数 β を測定した。 $1/T$ (X 軸) に対して $\log_e \beta$ (Y 軸) をプロットすると、それぞれの反応について、次のような傾きと Y 切片を持つ直線が得られた。

生成錯体	傾き	Y 切片
$[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4]^{2+}$	$6.90 \times 10^3 \text{ K}$	-8.10
$[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$	$6.80 \times 10^3 \text{ K}$	1.70

これらの結果を基に、キレート効果が発現する理由について述べよ。ただし、気体定数 R は $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。

問5 上述の $[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$ 錯体に関し、 $\log_e \beta$ vs. $1/T$ プロットの Y 切片が正の値をとる理由について、化学熱力学的に説明せよ。

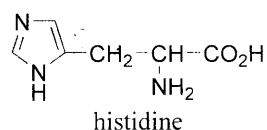
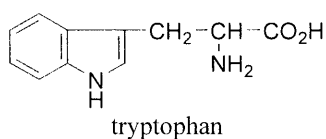
京都大学大学院人間・環境学研究科修士課程入学試験問題例

1 次試験 専門科目
(15. 化学・物質科学)

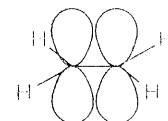
IV. 次の問 1～問 3 に答えよ.

問 1 次の (1)～(5) に答えよ.

- (1) (1*R*,2*S*)-2-(methylamino)-1-phenyl-1-propanol について立体配置が分かるように構造式を示せ.
- (2) acetic acid ($pK_a = 4.8$) に比べ chloroacetic acid ($pK_a = 2.8$) の pK_a が小さい理由を記せ.
- (3) methylamine ($pK_b = 3.4$) に比べ aniline ($pK_b = 9.4$) の pK_b が大きい理由を記せ.
- (4) tryptophan と histidine はともに、側鎖に芳香族含窒素複素環を有するアミノ酸である. しかし, tryptophan は中性アミノ酸に分類されるが, histidine は塩基性アミノ酸に分類される. その理由を記せ.



- (5) 炭素原子の p 軌道の形に基づいた ethylene ($H_2C=CH_2$) の π 軌道を右に示す. これにならって, allene ($H_2C=C=CH_2$) の π 軌道を図示せよ.



問 2 有機化合物の置換反応は, 次の (1)～(3) に分類される. それぞれについて反応例を一つずつ挙げ, 電子移動を示す折れ曲がった矢印を用いて反応機構を示せ.

- (1) 付加・脱離型: 基質に反応剤が結合して反応中間体を形成し, その後, 脱離基が脱離する反応
- (2) 脱離・付加型: 基質から脱離基が脱離して反応中間体を形成し, その後, 反応剤が結合する反応
- (3) 協奏型: 基質に反応剤が結合すると同時に, 脱離基が脱離する反応

問 3 次の反応は, 2 回の臭素化反応と 2 回の脱臭化水素反応の過程を経て進行する.



これらの過程について, 次の (1) と (2) に答えよ.

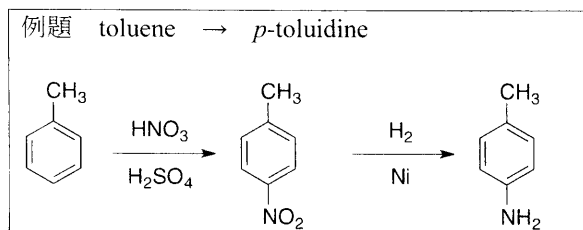
- (1) 最初の臭素化反応は cyclohexane の場合より起こりやすい. その理由を記せ.
- (2) 最後の脱臭化水素反応は bromocyclohexane の場合より起こりやすい. その理由を記せ.

京都大学大学院人間・環境学研究科修士課程入学試験問題例

1 次試験 専門科目
(15. 化学・物質科学)

V. 次の問1と問2に答えよ.

問1 例題にならって、次の(1)~(5)の合成経路と用いる反応剤を示せ.



- (1) benzene \rightarrow propylbenzene
- (2) cyclopentanone \rightarrow cyclopentylmethanol
- (3) stilbene (1,2-diphenylethene) \rightarrow diphenylacetylene (diphenylethyne)
- (4) benzyl alcohol (phenylmethanol) \rightarrow benzylamine (1-phenylmethanamine)
- (5) cyclohexanecarboxylic acid \rightarrow acetylcyclohexane (cyclohexyl methyl ketone)

問2 化合物A~Cの分子式は、いずれもC₄H₈O₂である。次の(1)と(2)に答えよ.

- (1) 化合物A~Cの構造を下記の¹H-NMRと¹³C-NMRおよびIRのデータから決定し、それらの構造式を示せ。IRは特徴的なピークだけを示してある。

化合物A

¹H-NMR (CDCl₃): δ 3.67 ppm (3H, 一重線), 2.32 ppm (2H, 四重線, *J* = 7.3 Hz), 1.15 ppm (3H, 三重線, *J* = 7.3 Hz)
¹³C-NMR (CDCl₃): δ 174.9, 51.5, 27.5, 9.2 ppm
 IR (液膜): 1741 cm⁻¹

化合物B

¹H-NMR (CDCl₃): δ 4.03 ppm (2H, 一重線), 3.42 ppm (3H, 一重線), 2.15 ppm (3H, 一重線)
¹³C-NMR (CDCl₃): δ 206.5, 77.9, 59.2, 26.1 ppm
 IR (液膜): 1730 cm⁻¹

化合物C

¹H-NMR (CDCl₃): δ 11.88 ppm (1H, 一重線), 2.58 ppm (1H, 七重線, *J* = 6.9 Hz), 1.20 ppm (6H, 二重線, *J* = 6.9 Hz)
¹³C-NMR (CDCl₃): δ 184.0, 34.1, 18.8 ppm
 IR (液膜): 2980 (幅広い), 1707 cm⁻¹

- (2) 化合物A~Cの合成経路と用いる反応剤を示せ。ただし、有機化合物については炭素数が3以下のものを用いること。