

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

専門科目

(化学・物質科学)

- (注意) 1. 問題 I ~ V の 5 題から 4 題を選んで解答せよ (5 題とも解答した場合は, 失格とすることがある).
2. 答案は, 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, 以下の問 1~問 6 に答えよ.

単原子分子気体 Ne と二原子分子気体 H₂, HCl, Cl₂ の 298 K における定圧モル熱容量 C_p と圧力 1 bar における標準モルエントロピー S^0 の実測値を下の表に示す. これらの実測値は, 完全気体であると仮定すれば理論的に予測できる.

	Ne	H ₂	HCl	Cl ₂
$C_p / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	20.8	28.8	29.1	33.9
$S^0 / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	146	131	187	223

温度 T における気体の全エネルギー U は, 基底状態のエネルギー E_0 (定数) と並進・回転・振動エネルギー準位に Boltzmann 分布する熱エネルギー E の和として, 次式のように表される.

$$U = E + E_0$$

気体の 1 モル当たりの並進熱エネルギー $E_{\text{並進}}$ は温度 T の関数で, 次式のように表される.

$$E_{\text{並進}} = \text{①}$$

二原子分子気体の回転熱エネルギー $E_{\text{回転}}$ も温度 T の関数で, 次式のように表される.

$$E_{\text{回転}} = \text{②}$$

また, 二原子分子気体の振動熱エネルギー $E_{\text{振動}}$ は振動周波数 ν と温度 T の関数であり, 振動周波数 ν は, 換算質量 μ , 振動のばね定数 κ を用いて,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}$$

とあたえられる. そのため, 振動のばね定数 κ の値が大きく変わらなければ, 振動熱エネルギー $E_{\text{振動}}$ は換算質量 μ に依存する.

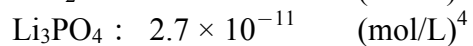
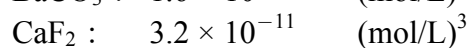
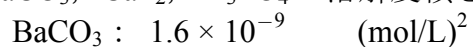
- 問1 上の文章中の①と②にあてはまる式を答えよ.
- 問2 気体の U から C_p を求める式を答えよ.
- 問3 Ne について C_p の理論的予測値を有効数字 3 桁で答え, 表にある実測値と比較せよ. ただし, 気体定数は $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である.
- 問4 気体の温度 T ($T > 298 \text{ K}$) における標準モルエントロピー S^0_T を, 298 K における標準モルエントロピー S^0_{298} を基準にして求める式を答えよ.
- 問5 Ne の 298 K ~ 1000 K における C_p の理論的予測値は, 各温度 T で一定となる. そこで C_p が一定と仮定して, 894 K における S^0_{894} の値を予測して, 有効数字 3 桁で答えよ. ただし, 必要ならば $\ln x = 2.30 \cdot \log_{10} x$, $\log_{10} 2 = 0.301$, $\log_{10} 3 = 0.477$, $\log_{10} 7 = 0.845$ を用いよ.
- 問6 二原子分子気体の $T = 298 \text{ K}$ における C_p は, H₂, HCl, Cl₂ の順に大きくなり, 特に Cl₂ の値が大きい. その理由を 100 字以上で答えよ.

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

専門科目
(化学・物質科学)

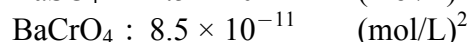
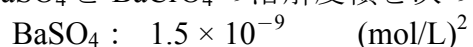
II. 次の問 1～問 4 に答えよ。解答にあたって、数値を求める場合には有効数字を 2 桁とし、その導出過程も記すこと。

問1 BaCO₃, CaF₂, Li₃PO₄ の溶解度積を次の値とする。



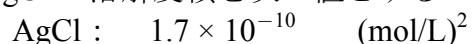
これら 3 つの物質の中で、純水に対する溶解度が最も小さいもの、大きいものはそれぞれどれか。理由とともに答えよ。ただし、溶液内ではこれら物質の溶解反応（溶解度積を規定する反応）のみが起こり、活量係数を 1.0 と仮定する。

問2 BaSO₄ と BaCrO₄ の溶解度積を次の値とする。



これらの固体混合物に蒸留水を加えた。溶解平衡に達した後の[Ba²⁺], [SO₄²⁻], [CrO₄²⁻]のそれぞれの値を答えよ。ただし、溶液内ではこれら物質の溶解反応（溶解度積を規定する反応）のみが起こり、活量係数を 1.0 と仮定する。

問3 AgCl の溶解度積を次の値とする。

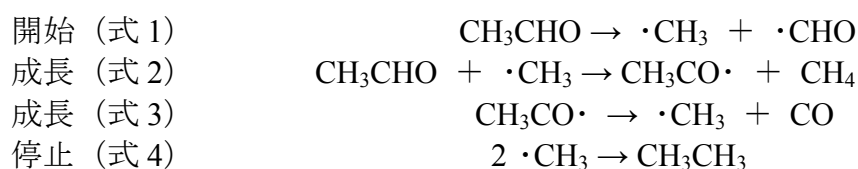


AgCl の固体 0.010 mol に、0.18 mol/L の NH₃ 水溶液を加えつつ、よくかき混ぜた。NH₃ 水溶液を 1.0 L 加えたとき、すべての AgCl が溶解した。このとき起こった Ag⁺ と NH₃ による錯生成反応について、その反応式と平衡定数を答えよ。ただし、AgCl の溶解による溶液の体積変化ならびに NH₃ の加水分解反応は無視できるとする。また、活量係数を 1.0 と仮定する。

問4 PbCrO₄, AgBr, SrF₂ をそれぞれ単独で純水に加えて飽和させた。これら 3 つの溶液のそれぞれに、NaNO₃ を一定量加えると、すべての溶液で、それぞれの物質の溶解度が増加した。これはなぜか。また、このとき溶解度が増加した割合が最も大きな物質はどれか。イオン強度、活量係数の語句を用いて、100 字以上で説明せよ。

III. 反応速度に関する以下の問 1～問 6 に答えよ。また導出過程も示せ。

アセトアルデヒドが熱分解し、メタンと一酸化炭素が生成する反応を考える。ここでは次のような連鎖反応機構で進行すると仮定する。



それぞれの反応式は素反応を表し、これ以外の反応は無視することとする。式 1～式 4 の反応速度定数をそれぞれ k_1 , k_2 , k_3 , k_4 , 活性化エネルギーを E_1 , E_2 , E_3 , E_4 とする。

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

専門科目

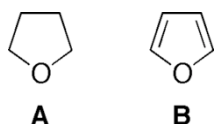
(化学・物質科学)

- 問1 式1のみを考えた場合、式1における反応速度 v_1 を、反応速度定数 k_1 と化学種の濃度を用いて表せ。
- 問2 式1のみを考えた場合、反応開始から t 秒後のアセトアルデヒドの濃度 $[\text{CH}_3\text{CHO}]$ を反応速度定数 k_1 とアセトアルデヒドの初濃度 $[\text{CH}_3\text{CHO}]_0$ を用いて表せ。
- 問3 式4のみを考えた場合の生成物の生成速度 $d[\text{CH}_3\text{CH}_3]/dt$ を、反応速度定数 k_4 と化学種の濃度を用いて表せ。
- 問4 式4のみを考えた場合のメチルラジカルの消失速度 $-d[\cdot\text{CH}_3]/dt$ を、反応速度定数 k_4 とメチルラジカルの濃度 $[\cdot\text{CH}_3]$ を用いて表せ。
- 問5 式1～式4の全体を考えた場合、中間体となるラジカル種 $\cdot\text{CH}_3$ と $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ について定常状態近似が成り立つと仮定して、メタンの生成速度を反応速度定数とアセトアルデヒドの濃度 $[\text{CH}_3\text{CHO}]$ を用いて表せ。
- 問6 この反応によるメタン生成の見かけの活性化エネルギー E を、 $E_1 \sim E_4$ 等を用いて表せ。

IV. 次の問1～問3に答えよ。

問1 次の事実(1)～(3)の理由をそれぞれ簡潔に説明せよ。必要に応じて、図や構造式等を用いよ。

- (1) nitromethaneの双極子モーメント(3.46 D)はacetonitrile (ethanenitrile) (3.96 D)と同程度であるが、前者の $\text{p}K_a$ 値(12)は後者の値(25)より著しく小さい。
- (2) guanidine $[\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)_2]$ の $\text{p}K_b$ 値(0.4)はdimethylamineの値(3.3)より小さい。
- (3) 化合物**A**の沸点(66 °C)は、化合物**B**の値(32 °C)より高い。



問2 次の(1)と(2)に答えよ。

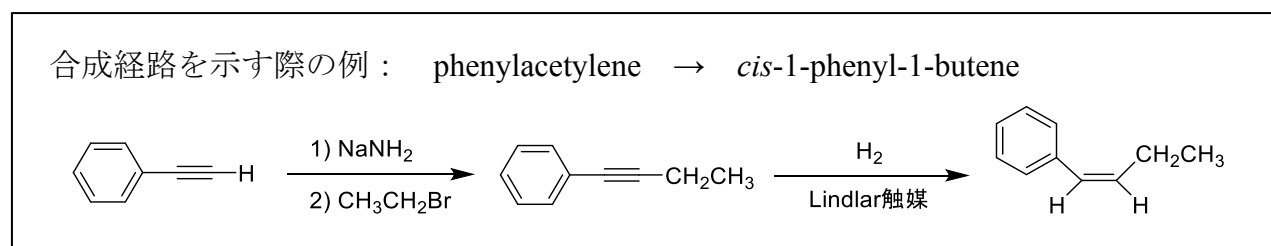
- (1) *trans*-stilbene (1,2-diphenylethene)を反応剤の*meta*-chloroperbenzoic acid (*m*-ClC₆H₄COOOH)と反応させて得られた生成物を、引き続いて水中でNaOHと反応させた。最終生成物の立体構造式を示し、キラル炭素には絶対配置(*R*と*S*)を記せ。また、この立体異性体の一般的な呼称を記せ。
- (2) *cis*-stilbeneについて、同様の反応を行った場合の最終生成物の立体構造式とキラル炭素の絶対配置を示せ。また、この立体異性体の一般的な呼称も記せ。

問3 (2*R*,3*R*,4*R*)-2,3,4,5-tetrahydropentanal (D-ribose)の分子構造を立体構造式またはフィッシャー投影式を用いて示せ。

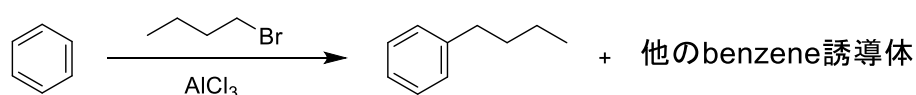
京都大学大学院人間・環境学研究科修士課程入学試験問題例

専門科目
(化学・物質科学)

V. 次の問 1～問 3 に答えよ. なお, 反応機構を説明する際には, 各段階における電子の動きを折れ曲がった矢印を用いて示せ. また, 合成経路を示す際には, 以下の例にならうこと.



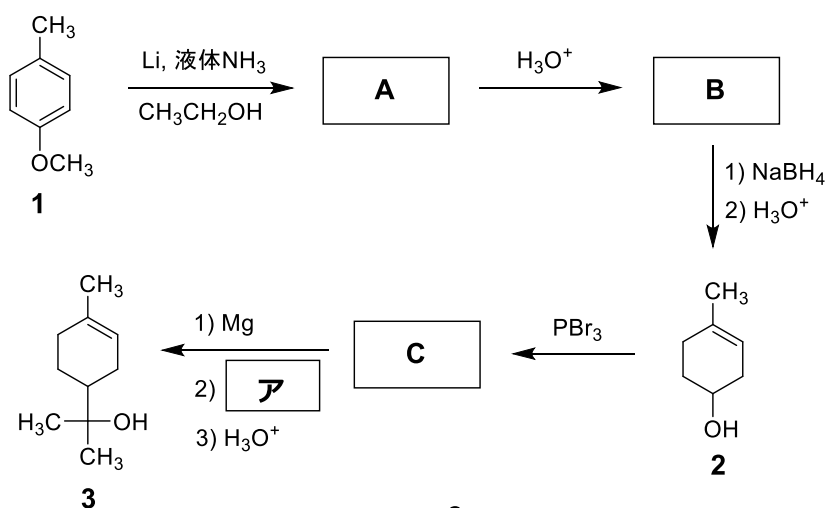
問1 スキーム 1 にしたがって, benzene から butylbenzene を合成した. これに関して次の (1) と (2) に答えよ.



スキーム1

- (1) スキーム 1 の反応では, 目的物である butylbenzene に加えて, 他の benzene 誘導体も生成した. 本反応の反応機構を説明するとともに, これら複数の生成物が得られた理由を示せ.
- (2) benzene を原料とし, AlCl_3 を用いて, より選択的に butylbenzene を得るための合成経路を, 用いる反応剤とともに示せ.

問2 スキーム 2 に示した α -terpineol 3 の合成経路について, 次の (1) と (2) に答えよ.



スキーム2

- (1) 化合物 A～C, ならびに反応剤アの構造式を示せ.
- (2) 化合物 2 から化合物 C への変換について, その反応機構を説明せよ.

問3 次の (1) と (2) の合成経路を, 用いる反応剤とともに示せ.

- (1) toluene \rightarrow 3-aminobenzoic acid
- (2) acetophenone (methyl phenyl ketone) \rightarrow 2-phenyl-1-propanol