

大阪大学大学院理学研究科博士前期課程

高分子科学専攻

2023年10月入学 並びに 2024年4月入学

試験問題

# 化学I

① 基礎物理化学

② 基礎有機化学

(10 : 00 ~ 11 : 30)

(表紙を含めて 9 ページ)

## 注意事項

- (1) すべての解答用紙について右上の欄外に受験番号のみを記入せよ。
- (2) 2科目とも解答し、科目ごとに別組の解答用紙を用いよ。
- (3) 解答した科目を各組の解答用紙1枚目の左上欄外に記入せよ。
- (4) 各科目、大問ごとに別々の解答用紙を用い、解答した問題番号を左上に記入せよ。

## ① 基礎物理化学

1. フッ化水素に関する次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。

水素原子の1s軌道のエネルギーは $-13.6 \text{ eV}$ である。また、フッ素原子の2s軌道のエネルギーは $-40.2 \text{ eV}$ 、3つの2p軌道のエネルギーは $-18.6 \text{ eV}$ である。フッ素原子と水素原子が二原子分子を形成すると、水素原子とフッ素原子の間の結合距離は $0.092 \text{ nm}$ 、そしてフッ化水素分子の双極子モーメントの大きさは $6.1 \times 10^{-30} \text{ C m}$ である。

ここでは、フッ素原子と水素原子の間の結合は、 $x$ 軸の方向を向いているとする。また電気素量を  $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$  とする。

- (1) フッ素原子の価電子が収容されている原子軌道(2s、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ )から、以下の記述にあてはまる軌道を(a)と(b)それぞれについてすべて選択し、その理由を述べよ。
  - (a) 非結合性軌道を形成する。
  - (b) 水素原子の1s軌道との間で、結合性軌道  $\sigma$  と反結合性軌道  $\sigma^*$ を形成する。
- (2) 水素とフッ素の原子軌道のうち、どちらが結合性軌道  $\sigma$  の形成により大きく寄与するかを選び、選んだ理由を述べよ。
- (3) 各原子の有効電荷を、符号を含め、有効数字2桁で答えよ。
- (4) 水素原子とフッ素原子の間の結合について、そのイオン性を有効数字2桁の百分率で答えよ。

2. 水素原子に関する次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。

図に示す座標系の原点Oに水素原子核を固定し、1個の電子のみが運動すると仮定する。電子の位置を $r$ 、 $\theta$ 、 $\phi$ を用いて表示すると、Schrödinger 波動方程式は、式[1]で表される。

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi(r, \theta, \phi) = E\psi(r, \theta, \phi) \quad [1]$$

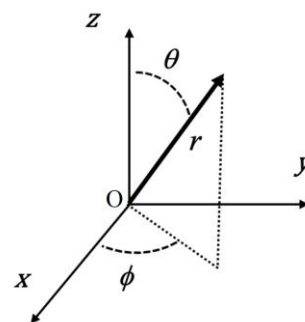
ここで、 $\psi(r, \theta, \phi)$ は電子の波動関数、 $E$ は電子のエネルギー、 $\hbar$ は Planck 定数、 $m$ は電子の質量、 $e$ は電気素量、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率である。

式[1]より得られた水素原子1s、2s、 $2p_z$ 軌道の波動関数は、式[2]–[4]である。

$$1s: \psi(r, \theta, \phi) = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \quad [2]$$

$$2s: \psi(r, \theta, \phi) = \sqrt{\frac{1}{32\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \left( 2 - \frac{r}{a_0} \right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \quad [3]$$

$$2p_z: \psi(r, \theta, \phi) = \sqrt{\frac{1}{32\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \left( \frac{r}{a_0} \right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \cos \theta \quad [4]$$



ここで $a_0$ は Bohr 半径であり、 $a_0 = \frac{\hbar^2 \epsilon_0}{\pi m e^2}$  である。

- (1)  $2p_z$ および $3d_{z^2}$ 軌道の主量子数 $n$ 、方位量子数 $l$ 、磁気量子数 $m_l$ を記せ。
- (2)  $2p_x$ および $2p_y$ 軌道の波動関数の式を記せ。
- (3) 1s軌道のエネルギー $E$ を求めよ。
- (4) 1s軌道の電子の原子核からの平均距離 $\langle r \rangle$ を、Bohr 半径 $a_0$ を用いて表せ。

極座標系における体積要素 $d\tau$ は、 $r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$ で与えられる。また、

$$\int_0^\infty x \exp(-ax) dx = \frac{1}{a^2}, \int_0^\infty x^2 \exp(-ax) dx = \frac{2}{a^3}, \int_0^\infty x^3 \exp(-ax) dx = \frac{6}{a^4} \text{ である。}$$

- (5) 水素原子では2s軌道と $2p_z$ 軌道のエネルギーは同じ値をとるが、リチウム原子では2s軌道のエネルギーは $2p_z$ 軌道のエネルギーよりも低くなる。その理由を波動関数に関連づけて述べよ。

3. 次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。

実在気体の内部エネルギー $U$ は温度 $T$ だけでなく体積 $V$ （あるいは圧力 $p$ 等）にも依存する。一定温度で体積が変化したときの内部エネルギー変化は、偏導関数 $(\partial U/\partial V)_T$ により表される。これは圧力と同じ次元をもち、内圧と呼ばれ $\pi_T$ で表す。 $U$ の全微分 $dU$ は、エントロピー $S$ と体積 $V$ を変数として次のように書くことができる。

$$dU = \boxed{\text{A}} \quad [1]$$

内圧 $\pi_T$ は式[1]を代入すると次のように導かれる。

$$\pi_T \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \boxed{\text{B}} \quad [2]$$

また、Helmholtz エネルギー $A$ の全微分 $dA = -SdT - pdV$ より導出される Maxwell の関係（式[3]）を式[2]に代入することで、式[4]が得られる。

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \boxed{\text{C}} \quad [3]$$

$$\pi_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad [4]$$

定圧条件で、気体の内部エネルギーを $T$ と $V$ の関数とみなすと、 $dU$ は $\pi_T$ と定積熱容量 $C_V$ を用いて次式のように表現することもできる。

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = \pi_T dV + C_V dT \quad [5]$$

ここで $C_V$ が温度に依存しないと仮定すると、定圧熱容量 $C_p$ が次式のように求まる。

$$C_p = \left(\frac{\partial(U+pV)}{\partial T}\right)_p = C_V + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad [6]$$

- (1) 空欄に適した文字あるいは式を示せ。
- (2) 理想気体の場合、内圧 $\pi_T$ がゼロとなることを、式[4]を用いて示せ。
- (3) 次の状態方程式に従う 1 mol の van der Waals 気体について、 $\pi_T$ を計算し、内部エネルギーが体積に依存することを示せ。

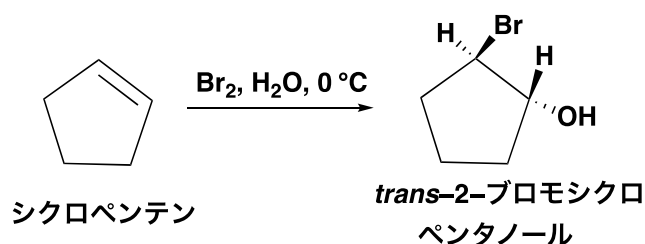
$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(V - b) = RT$$

ここで、 $a$ と $b$ は気体の種類に関する定数、 $R$ は気体定数である。

- (4) van der Waals 気体の定積熱容量 $C_V$ が体積に依存しない( $(\partial C_V / \partial V)_T = 0$ である)ことを示せ。
- (5) 式[4]と式[5]から式[6]が導出されることを示せ。
- (6) 1 mol の理想気体と 1 mol の van der Waals 気体について、それぞれ $C_p - C_V$ を式[6]より計算せよ。導出過程も示すこと。

## ② 基礎有機化学

1. 下式のように、水の存在下でシクロペンテンを臭素化すると、主生成物として *trans*-2-ブロモシクロペンタノールが得られた。以下の設問に答えよ。

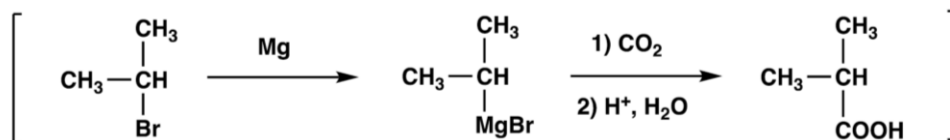


- (1) この反応の機構を、中間体を含めて示せ。その際、立体化学を明確にし、なぜ *trans* 体が生成するかを説明せよ。
- (2) この反応をシクロペンテンの代わりに 2-メチルプロペンで行ったときの生成物の構造式を示せ。
- (3) *trans*-2-ブロモシクロペンタノールを水酸化ナトリウム共存下で分子内  $\text{S}_{\text{N}}2$  反応させたときの生成物の構造式を示せ。立体化学は考慮しなくてよい。
- (4) 設問 (3) の反応を *cis*-2-ブロモシクロペンタノールを用いて行くと、設問 (3) の系に比べはるかに反応性が低いことがわかった。その理由を反応機構から説明せよ。
- (5) 設問 (3) の生成物をシクロペンテンから一段階で合成する反応を、試薬とともに示せ。立体化学は考慮しなくてよい。また、その反応機構も合わせて示せ。

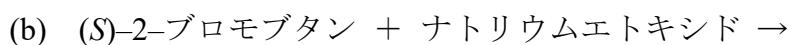
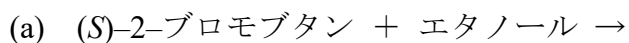
2. 以下の設問に答えよ。

- (1) ヘキサン酸から塩化ヘキサノイルを合成する方法を解答例にならって、試薬とともに記せ。
- (2) 塩化アルミニウムを用いて、塩化ヘキサノイルからアシリウムイオンを生成した。その過程をアシリウムイオンの共鳴構造式とともに示せ。
- (3) 塩化アルミニウムを用いて、ヘキサン酸無水物からアシリウムイオンを生成した。その過程を示せ。
- (4) 塩化ヘキサノイルから得たアシリウムイオンを用いて、ベンゼンに芳香族求電子置換反応を行った。その反応機構を中間体とともに示せ。
- (5) ベンゼンから1-クロロ-3-ヘキシルベンゼンを合成する方法を解答例にならって、試薬とともに記せ。

解答例

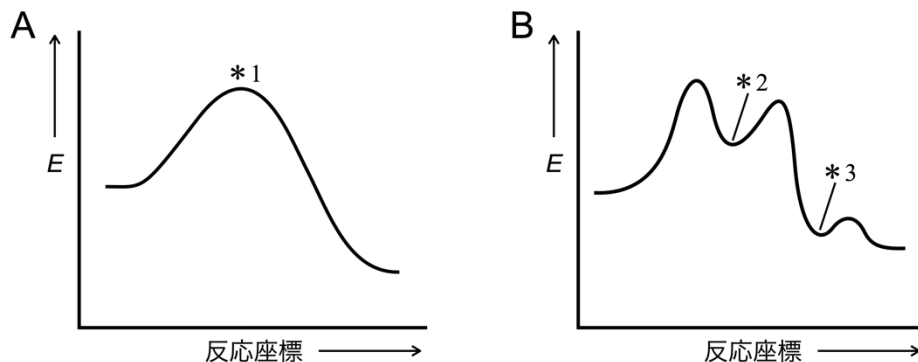


3. 次のハロアルカンの置換反応 (a)、(b) に関する以下の設問に答えよ。



(1) 置換反応 (a)、(b) の生成物の構造式を立体化学がわかるように示せ。複数の生成物が生成する場合は、すべての構造式を示せ。

(2) 下図は、反応の進行とともに変化するエネルギー $E$ をプロットしたポテンシャルエネルギー図である。置換反応 (a) および (b) に対するポテンシャルエネルギー図は A あるいは B のいずれかをそれぞれ答えよ。



(3) 設問 (2) のポテンシャルエネルギー図において、状態 \*1~\*3 に対応する化学種の構造式を立体化学がわかるようにそれぞれ図示せよ。複数の化学種が生成する場合は、すべての構造式を示せ。



4. 1-ブロモブタンを2-メチル-2-プロパノール中、カリウム *tert*-ブトキシドと反応させた。得られた生成物の水素核磁気共鳴 ( $^1\text{H}$ NMR) スペクトル ( $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  基準) を以下に示す。生成物の構造式を示し、 $^1\text{H}$  NMR スペクトル中のシグナル **a**~**e** を帰属せよ。その帰属に至った理由を、積分強度比とスピンスピン結合に特に着目して記せ。

