

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

2022年10月入学 並びに 2023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 7 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記入せよ。裏面も使用可。

① 基礎物理化学

1. 気液平衡に関する以下の設問に答えよ。

I. 温度 T における液体の蒸気圧 $p_v(T)$ は、モル蒸発エンタルピー $\Delta_{\text{vap}}\bar{H}$ が温度によって変わらないとすると、次式で与えられる。

$$\ln\left(\frac{p_v(T)}{p_v^\circ}\right) = -\frac{\Delta_{\text{vap}}\bar{H}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\circ}\right) \quad (1)$$

ここで、 p_v° と T° は基準状態での液体の蒸気圧と温度であり、 R は気体定数である。

(1) エントロピー S とエンタルピー H を用いて、Gibbs エネルギー G の定義を式で示せ。さらに、圧力 p と T の微小変化 dp と dT による G の微小変化 dG を示せ。

(2) 気液共存線上では気相 g と液相 l のモル Gibbs エネルギー \bar{G} が等しいこと ($\bar{G}_g = \bar{G}_l$) を利用して、気液共存線上では p と T の間に、次式が成立することを導け。ここで、 $\Delta_{\text{vap}}\bar{V}$ はモル体積 \bar{V} の蒸発による変化を表す。

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}\bar{H}}{T\Delta_{\text{vap}}\bar{V}} \quad (2)$$

(3) 式 (2) から出発し、 $\Delta_{\text{vap}}\bar{V}$ に必要な近似を用いて、式 (1) の導出過程を示せ。

II. ピストンとシリンダーで構成された容器に、 T° で液体 **A** と不活性ガス **B** をそれぞれ物質量 n_0 ずつ入れて密閉し、ピストンを調節して容器内の p を大気圧 p_{ex} と一致させ放置した。平衡に達すると液体 **A** の一部が気化していた。次に、 $p = p_{\text{ex}}$ の条件で T を準静的に上昇させると、温度 T_c で容器内の液体 **A** がすべて気化した。さらに、 $T = T_c$ に保ったまま準静的に加圧すると、 $p = p_1$ で①気体の体積は半分になった。なお、**B** は液体 **A** にはまったく溶解しないものとし、気体はすべて理想気体とみなす。また、**A** の蒸気分圧は、式 (1) で表せると考えてよい。

(4) $T^\circ \leq T \leq T_c$ における容器内の気体中の **A** のモル分率 x と $p_v(T)$ の関係を示せ。

(5) T_c を、 $\Delta_{\text{vap}}\bar{H}$ と p_v° を含んだ式で表せ。

(6) p_1 を p_{ex} を用いて表せ。さらに、下線部①の $T = T_c$ での圧縮過程において、系の S の変化 ΔS を求める手順を説明し、 ΔS を T_c と $\Delta_{\text{vap}}\bar{H}$ を含んだ式で表せ。

2. 次の文章を読んで、以下の設問に文中の記号を用いて答えよ。また、全ての問いについて答えの導出過程も記せ。

電子の質量を m_e 、光速を c 、Planck 定数を h とする。1次元で運動する質量 m の粒子の時間に依存しない Schrödinger 方程式は次式で表される。

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

ここで、 $\psi(x)$ は波動関数、 $V(x)$ はポテンシャルエネルギー、 E は粒子の全エネルギー、 π は円周率である。いま、真空中で波長 λ_K の光をある金属に照射したところ、運動エネルギー E_K を持つ電子が放出された。

(1) この金属から電子の放出を起こすことができる光の最大波長 λ_{\max} を求めよ。

(2) 放出された電子のde Broglie波長 λ_d を求めよ。

ここで、 $x = 0$ から $x = A$ の間に閉じ込められた電子 ($0 \leq x \leq A$ で $V(x) = 0$, $x < 0$ および $x > A$ で $V(x) = \infty$) を考える。

(3) 量子数を n とする。 $0 \leq x \leq A$ における波動関数 $\psi_n(x)$ は、

$$\psi_n(x) = (2/A)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{A}\right)$$

と表されることを示せ。

(4) 量子数 n のときの電子の全エネルギー E_n を求めよ。

(5) $n = 3$ のとき、電子の存在確率が極大となる位置 x を全て求めよ。

(6) $n = 3$ から2へ遷移すると光が放出された。放出された光の波長 λ_{23} を求めよ。

(7) この領域に閉じ込められた電子がもち得る最低エネルギー E_{\min} を求めよ。

3. 窒素分子 N_2 、酸素分子 O_2 、フッ素分子 F_2 に関する以下の設問に答えよ。

(1) それぞれの分子について、例にならって各分子軌道への電子配置を記せ。

例) $\text{H}_2 : (\sigma 1s)^2$

なお、反結合性軌道は $(\sigma 1s^*)$ のように * を付けて表記せよ。

(2) それぞれの分子について、結合次数を記せ。答えの導出過程も記せ。

(3) 常磁性をもつ分子はどれか。その理由も記せ。

② 基礎有機化学

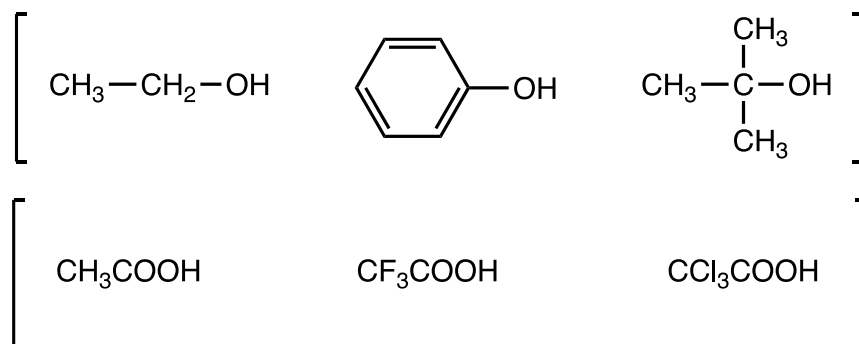
1. 以下の設問に答えよ。

- (1) C_5H_{12} の3つの異性体 **A**~**C** の沸点と融点は、以下の表の通りである。 C_5H_{12} の異性体 **A**~**C** の構造式を示せ。また、異性体 **A**~**C** の構造に基づいて、沸点および融点の順番について説明せよ。

表 C_5H_{12} の異性体の沸点と融点

C_5H_{12} の異性体	沸点 / °C	融点 / °C
A	9.5	-17
B	27.7	-160
C	36.1	-131

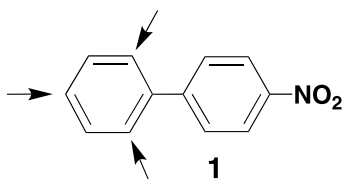
- (2) 以下の2組の化合物を、それぞれの組ごとに、水中における pK_a 値が小さいものから大きいものになるように並べよ。そのような大小関係であると考えた理由を簡潔に記せ。



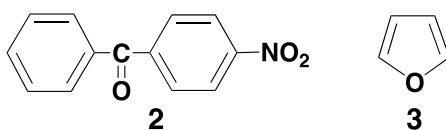
- (3) 分子式 C_6H_{10} の化合物 **D** をパラジウム触媒 (Pd-C) を用いて接触水素化するとメチルシクロペンタンが得られ、また、ヒドロホウ素化-酸化を行うと、第一級アルコールが得られた。化合物 **D** の構造式を示せ。
- (4) カルボン酸誘導体 (ハロゲン化アシル、酸無水物、エステル、アミド) のうち、アミドの求核付加-脱離反応の相対反応性がもっとも低い。その理由を、 CH_3CONH_2 を例として用い、共鳴構造式を示して説明せよ。

2. 芳香族求電子置換反応に関する以下の設問に答えよ。

- (1) 濃硝酸および濃硫酸を用いて、ニトロベンゼンをニトロ化した。求電子剤となるニトロニウムイオンの生成機構を示せ。さらに求電子置換反応の機構を示し、主生成物を記せ。
- (2) 下記の化合物 **1** のニトロ化を行ったところ、矢印に示すような配向性であった。その配向性になった理由を、中間体の共鳴構造式を示して説明せよ。

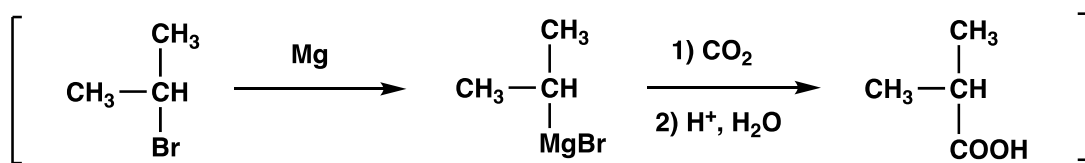


- (3) 下記の化合物 **2** をニトロ化したときにニトロ基が主に置換される位置を設問(2)のように矢印で示せ。また、化合物 **3** ではニトロ基が主に2位に置換された。その理由を説明せよ。



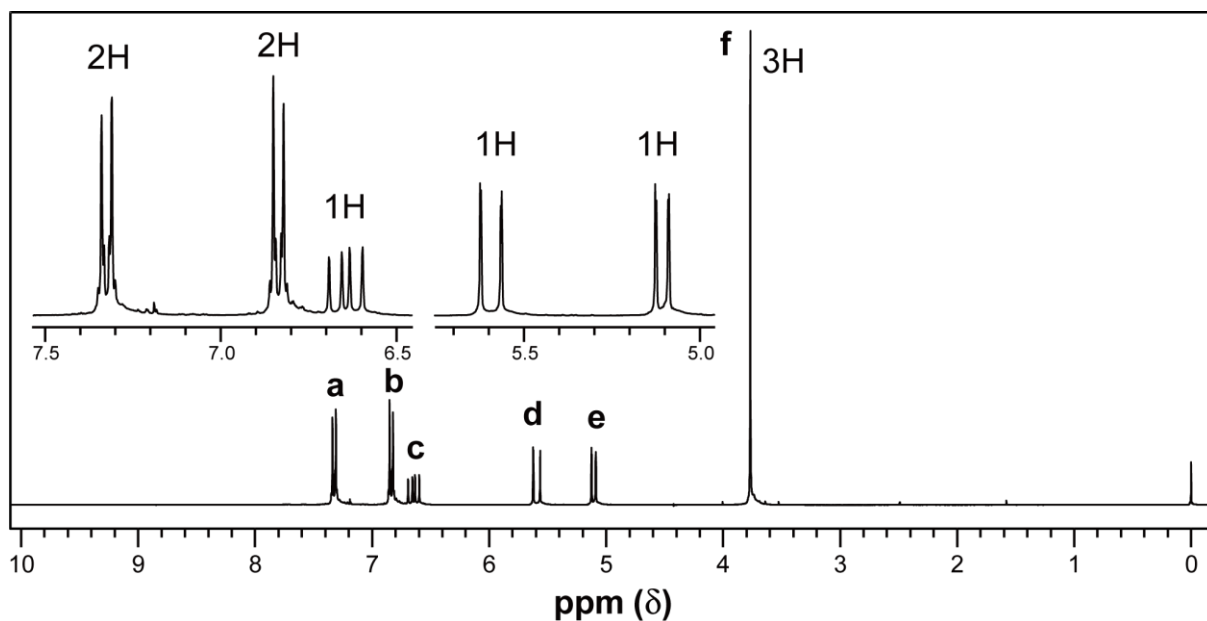
- (4) ニトロベンゼンから *o*-クロロアニリンを選択的に合成する方法を、下記の解答例にならって試薬とともに示せ。

解答例：



3. 次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。

化合物 **A** は分子式 $C_9H_{10}O$ の芳香族化合物である。以下に化合物 **A** の重クロロホルム中での 300 MHz 水素核磁気共鳴 (1H NMR) スペクトルを示す。挿入図はスペクトルの拡大図を、2H などは各シグナルの面積強度比を示している。



(1) 化合物 **A** の構造式を示せ。

(2) シグナル **a**~**f** の帰属を図示せよ。設問 (1) で示した構造式に書き加えてもよい。

(3) 設問 (1)、(2) の結論に至った経緯 (理由) を述べよ。