

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

令和4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 8 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。

## ① 基礎物理化学

1. 次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。

1 mol の理想気体からなる系について、圧力  $P$  と体積  $V$  が、それぞれ図 1 のように  $(P_A, V_A)$  および  $(P_B, V_B)$  で規定される状態 A と B を考える。ただし  $V_A < V_B$  とする。いま、A から B の状態変化に伴うエントロピー変化を求めるために、図 1 に示すように仮想的な状態 C を、A から C が断熱圧縮変化、C から B が等温変化となるように定める。C の状態は、 $(P, V) = (P_C, V_C)$  で規定される。

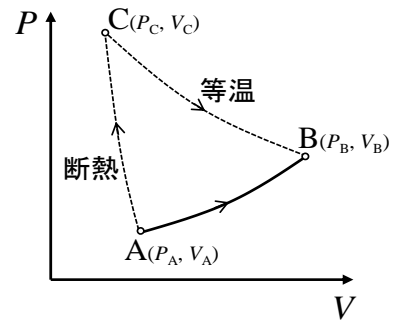


図 1  $P$ - $V$ 状態図

A から C の変化では、系の内部エネルギー変化  $\Delta U$  は (ア)、外界が系に与える熱量  $Q$  は (イ)、外界が系にした仕事  $W$  は (ウ)、系のエントロピー変化  $\Delta S$  は (エ) である。一方、C から B の変化では、 $\Delta U$  は (オ)、 $Q$  は (カ)、 $W$  は (キ)、 $\Delta S$  は (ク) である。

なお、理想気体の定圧モル熱容量を  $C_P$ 、定積モル熱容量を  $C_V$ 、その比を  $\gamma (= C_P/C_V)$  とする。また、 $R$  を気体定数としたとき、Mayer の関係式  $C_P - C_V = R$  が成り立つものとする。

- (1) 状態 A と B における温度  $T_A$  と  $T_B$  を、 $P_A$ 、 $P_B$ 、 $V_A$ 、 $V_B$ 、および  $R$  を用いて表せ。
- (2) 上記 (ア) ~ (ク) に入れる適切な語句を、正、負、ゼロから選べ。
- (3) 微小温度変化  $dT$  によって生じる 1 mol の理想気体の内部エネルギー変化  $dU$  を、 $C_V$  または  $C_P$  を用いて表せ。
- (4) A から C の変化においては、次の等式が成立する。その理由を説明せよ。

$$C_V dT + \frac{RT}{V} dV = 0$$

- (5) 設問 (4) の式を用い、断熱過程では  $TV^{\gamma-1}$  が常に一定であるという Poisson の式を導出せよ。

- (6)  $V_C$  を  $T_A$ 、 $T_B$ 、 $V_A$ 、および  $\gamma$  を用いて表せ。
- (7) C から B の変化で、系が外界から吸収する熱量  $Q_{CB}$  を、 $T_B$ 、 $V_B$ 、 $V_C$ 、および  $R$  を用いて表せ。ただし、導出過程も説明すること。
- (8) 以上の設問で得られた結果を用い、経路 A から B のエントロピー変化  $\Delta S$  ( $= S_B - S_A$ ) を、 $T_A$ 、 $T_B$ 、 $V_A$ 、 $V_B$ 、 $R$ 、および  $\gamma$  のみを用いて表せ。ただし、導出過程も説明すること。

2. 次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。

Born-Oppenheimer 近似が成立するとき、原子核と 1 つの電子からなる水素型原子のオービタルに対する動径波動関数 $R_{n,l}$ は以下の式で与えられる。

$$R_{1,0} = 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{\rho}{2} \right) \quad (1s \text{ オービタル}) \quad (1)$$

$$R_{2,0} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (2 - \rho) \exp \left( -\frac{\rho}{2} \right) \quad (2s \text{ オービタル}) \quad (2)$$

$$R_{2,1} = \frac{1}{\sqrt{24}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho \exp \left( -\frac{\rho}{2} \right) \quad (2p \text{ オービタル}) \quad (3)$$

$$\rho = \frac{2Zr}{na_0} \quad (4)$$

ただし、 $a_0$ は第一 Bohr 半径、 $Z$ は原子番号、 $r$ は原子核からの動径距離、 $n$ は主量子数、 $l$ は方位量子数である。また、多電子原子に対する $R_{n,l}$ は、上式の $Z$ を実効核電荷の大きさ $Z_{\text{eff}}$ で置き換えた式で近似的に表される。

- (1) 原子核を中心とし、半径 $r$ 、微小厚み $dr$ の球殻のどこかに電子を見出す確率は動径分布関数 $P(r)$ を用いて $P(r)dr$ と書ける。水素型原子の 1s オービタル、2s オービタル、および 2p オービタルの $P(r)$ を、それぞれ $a_0$ 、 $Z$ 、 $\rho$ を用いて表せ。
- (2) 水素型原子の電子が、1s オービタル、2s オービタル、または 2p オービタルを占める場合について、 $P(r)$ が最大値をとる $r$  ( $r_{\text{max}}$ ) を $a_0$ と $Z$ を用いてそれぞれ表せ。
- (3) 水素原子 ( $Z = 1$ ) の 1s オービタルと 2s オービタルの $P(r)$ と $r$ の関係を、1枚のグラフにその概形がわかるように描け。
- (4) ヘリウム原子、フッ素原子の基底状態における電子は、それぞれどのオービタルに何個ずつ配置されているか示せ。
- (5) 基底状態におけるヘリウム原子 He とヘリウムイオン  $\text{He}^+$ の $r_{\text{max}}$ はどちらが大きいか。理由と共に示せ。
- (6)  $Z$ が 3 から 10 の原子について、 $Z$ の増加とともに第一イオン化エネルギー $I_1$ はどのように変化するか。理由と共に示せ。

## ② 基礎有機化学

1. 以下の設問に答えよ。

- (1) *trans*-1,4-ジメチルシクロヘキサンには異なる立体配座が存在する。それらのうち、熱力学的に最も安定なものを立体配座がわかるように図示し、それが安定である理由も記せ。
- (2) 2-メチルプロペンから 1-ブロモ-2-メチルプロパンおよび 2-ブロモ-2-メチルプロパンをそれぞれ選択的に合成する方法を反応式で示せ。
- (3) (*R*)-2-ブロモブタンをヨウ化物イオンと反応させてできる生成物を、Fischer 投影図を用いて示せ。

2. 以下の設問に答えよ。

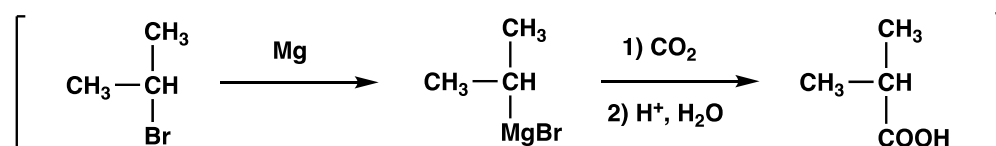
(1) 下記 (i) および (ii) の各 2 種類のジエンを、求ジエン体 (ジエノフィル) と組み合わせて Diels–Alder 反応を行った。それぞれの組において、反応に適していないと考えられるジエンをあげ、その理由も示せ。

(i) *cis*-1,3-ペンタジエンと *trans*-1,3-ペンタジエン

(ii) 1,3-シクロペンタジエンと 1,3-シクロヘプタジエン

(2) スチレンを合成する方法として以下の 3 種類の経路を考えた。それぞれの合成スキームを、下記の解答例にならって試薬とともに示せ。

解答例：



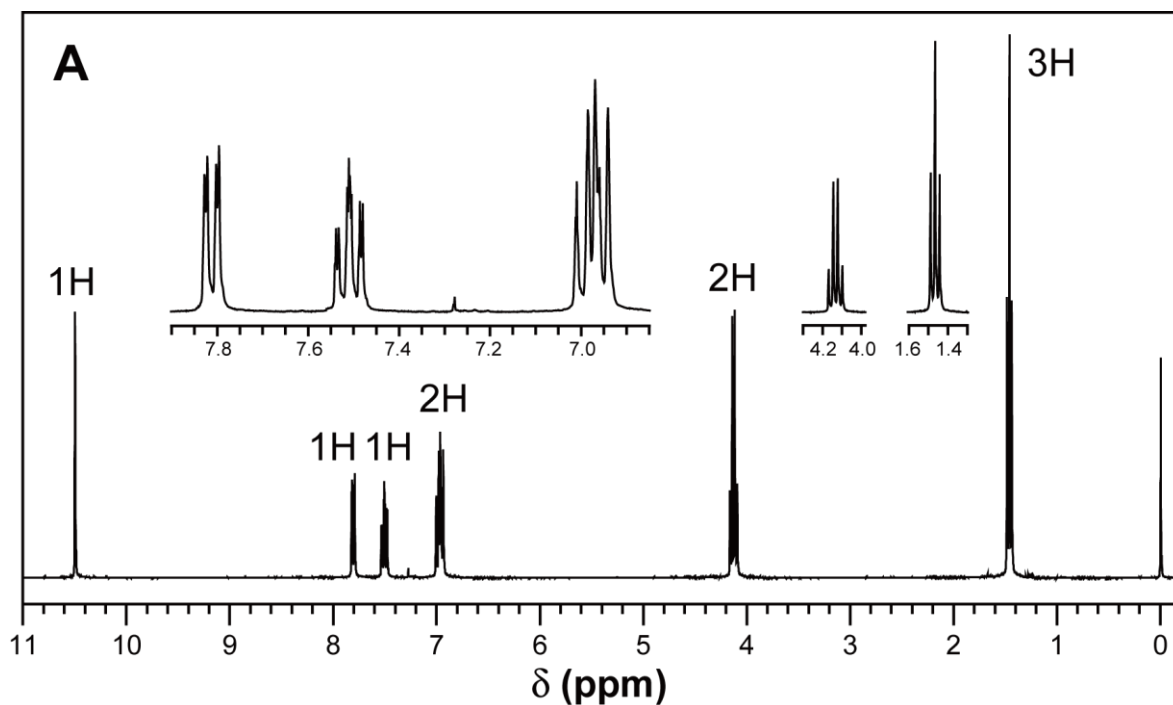
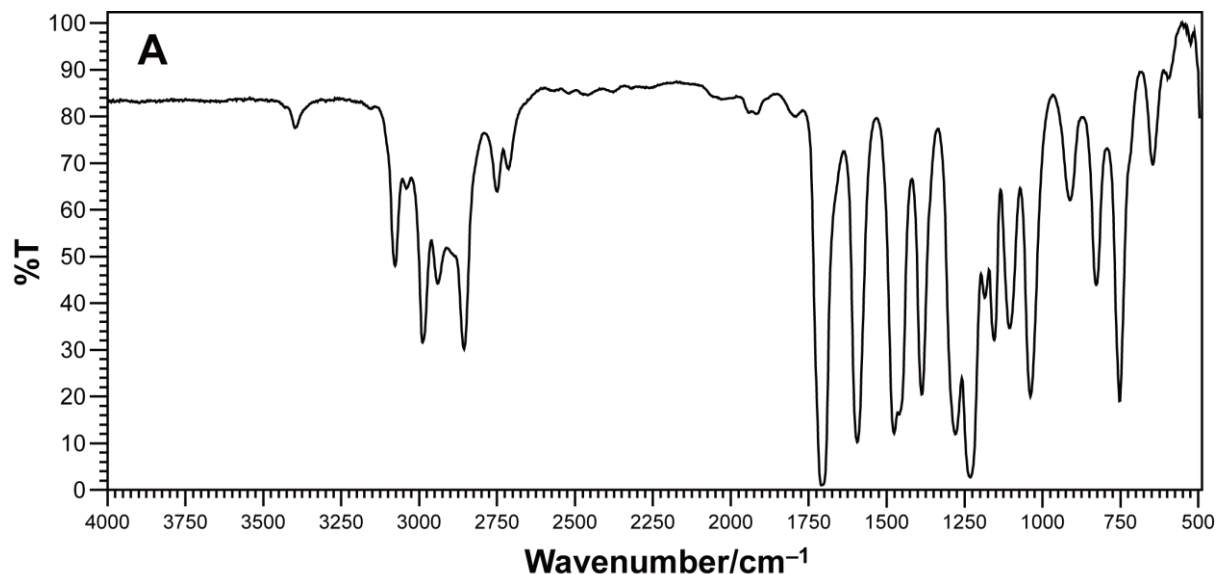
(i) ベンゼンから Friedel–Crafts アシル化反応を経る方法

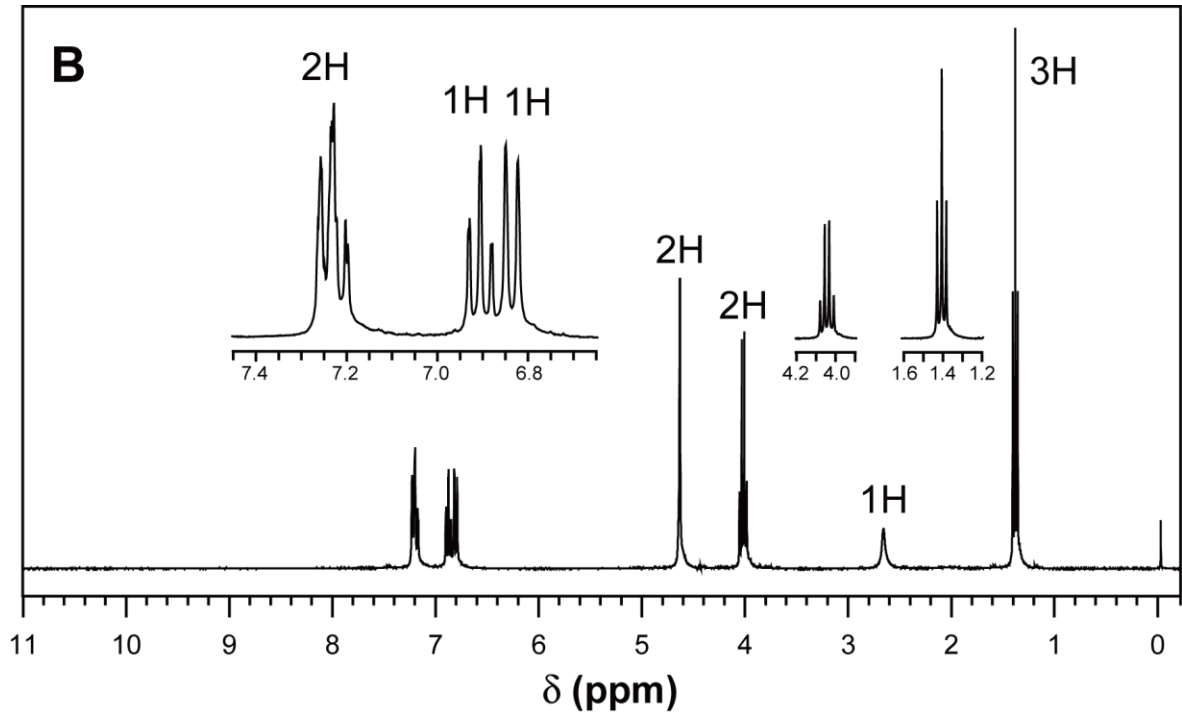
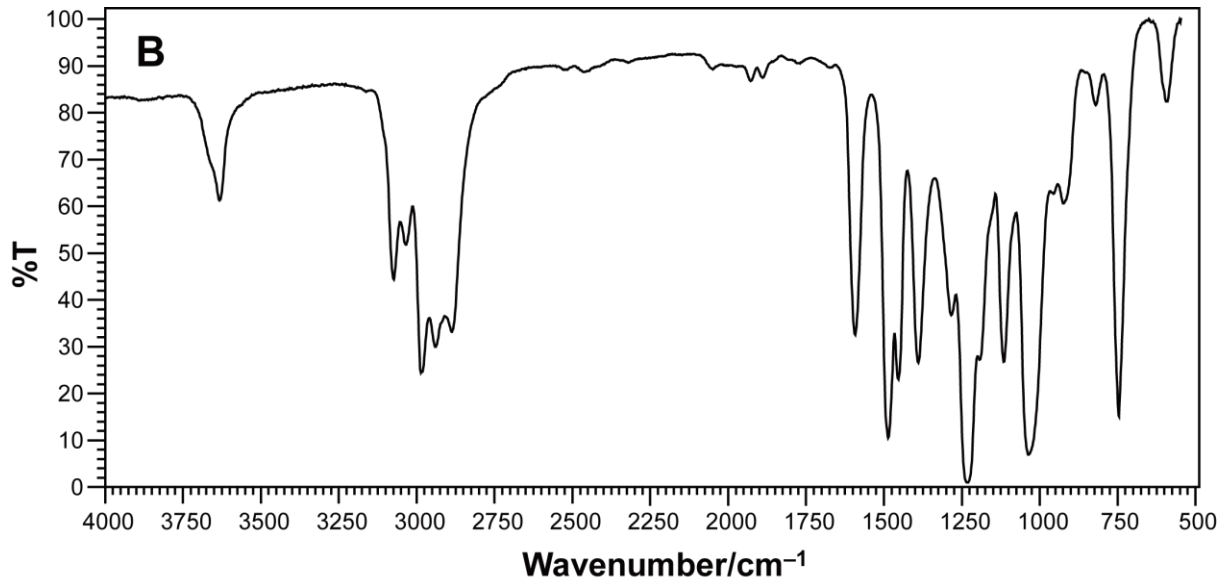
(ii) ベンズアルデヒドからイリドを使用する反応 (Wittig 反応) を用いる方法

(iii) エチルベンゼンから *N*-ブロモブタンイミド (*N*-ブロモスクシンイミド、NBS) を用いた反応を経る方法

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  $C_9H_{10}O_2$  の芳香族化合物である。化合物 **A** をメタノール中で  $NaBH_4$  と穏やかに反応させると、分子式  $C_9H_{12}O_2$  の化合物 **B** が得られた。以下に化合物 **A**、**B** の赤外吸収 (IR) スペクトルと、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、それぞれの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) 化合物 **B** の構造式を示せ。

(3) 設問 (1)、(2) の結論に至った経緯 (理由) を  $^1\text{H}$  NMR、IR スペクトルと関連付けて述べよ。