

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

2025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

(13 : 00 ~ 14 : 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左上に記入せよ。

## ① 基礎物理化学

1. 以下の設問に答えよ。

- (1) ある金属の仕事関数 $\phi$ が4.5 eVのとき、光電効果によって金属表面から電子を放出するために必要な光の波長 $\lambda$ の条件を求めよ。また、アルカリ金属の $\phi$ は一般に小さいが、この理由を述べよ。なお、必要があれば以下の値を用いよ。

Planck 定数 :  $h = 6.6 \times 10^{-34}$  J s、光の速度 :  $c = 3.0 \times 10^8$  m / s、 $1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19}$  J

- (2) 幅  $W$  の無限に深い一次元の井戸型ポテンシャル中に、質量  $m$  の電子が 1 つ存在するとき、基底状態 ( $n = 1$ ) のエネルギー  $E_1$  を、de Broglie 波の関係式を用いて求めよ。計算過程も示せ。

- (3) 長さ  $L$  のカーボンナノチューブの最低エネルギーをもつ電子は、規格化された波動関数  $\sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi x}{L}$  で記述できるものとする。ここで  $x$  は、カーボンナノチューブの一端からの距離である。 $L/4 \leq x \leq L/2$  で電子を見出す確率を、有効数字 2 桁で求めよ。

- (4) Pauli の排他律を、次の語句をすべて用いて、120 字程度で説明せよ。

[ 量子状態、Fermi 粒子、電子 ]

- (5) 水素原子における電子の主量子数 ( $n$ )、方位量子数 ( $l$ )、および磁気量子数 ( $m_l$ ) について、それぞれの量子数が取り得る値の範囲を示し、さらにそれぞれの量子数をもつ意味を最もよく表すものを、下の語群からそれぞれひとつ選び解答せよ。

また、 $n = 3$  の場合の軌道の総数を求めよ。

[ 軌道の空間的な指向、電子のエネルギーレベル、軌道の形状、スピンの量子数、電子の量子数、核電荷の数 ]

- (6) Born-Oppenheimer 近似について、次の語句をすべて用いて、120 字程度で説明せよ。

[ 核、電子、簡略化、質量、波動関数 ]

2. 完全気体 1 mol を状態 1 (温度  $T_1$ 、圧力  $p_1$ 、体積  $V_1$ ) から状態 2 (温度  $T_2$ 、圧力  $p_2$ 、体積  $V_2$ ) へ状態変化させた。以下の設問に答えよ。

- (1) エントロピー変化  $\Delta S$  が次式で与えられることを示せ。ここで  $C_p$  は定圧熱容量、 $R$  は気体定数である。(参考：熱力学恒等式  $dH = TdS + Vdp$ )

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (1)$$

- (2) 状態 1 から状態 2 へ断熱可逆過程で変化させた。式 (1) から誘導して、 $p_2/p_1$  を  $C_p$ 、 $V_1$ 、 $V_2$ 、および定積熱容量  $C_V$  を用いて表せ。

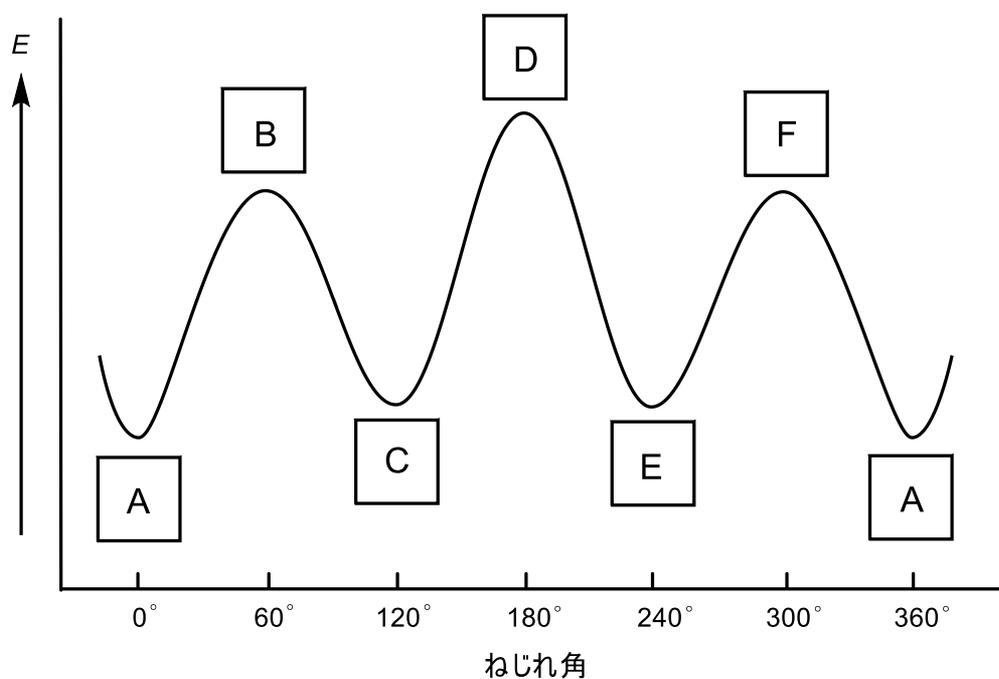
3. 液体の化合物 **A**、化合物 **B** の混合物の相図を考える。上部臨界溶解温度  $T_{UC} = 23^\circ\text{C}$  における臨界組成は化合物 **B** のモル分率  $x$  で表すと  $x = 0.40$  である。温度  $T = 22^\circ\text{C}$  において平衡にある溶液の 2 つの相はそれぞれ  $x = 0.25$  および  $x = 0.50$  の組成を取り、 $T = 21^\circ\text{C}$  では  $x = 0.22$  および  $x = 0.52$  となった。この 2 成分系に関する以下の設問に答えよ。

- (1) 相図 (温度組成図) の概略を描け。相の状態が分かる語句も記入せよ。ただし描画範囲として  $0.2 \leq x \leq 0.6$ 、 $21^\circ\text{C} \leq T \leq 24^\circ\text{C}$  とする。想定温度範囲では、すべてが液体である。
- (2)  $T = 22^\circ\text{C}$  において純粋な 1 mol の **A** に **B** を徐々に加えていったときに起こる相変化を説明せよ。加えた **B** の量は  $\delta$  mol とする。
- (3) 設問 (2) において 2 相分離している場合、**A** の組成が多い方の相の物質量を  $n_\alpha$ 、**A** の組成が少ない方の相の物質量を  $n_\beta$  とし、相の物質量の比  $n_\alpha/n_\beta$  を  $\delta$  を用いて表せ。

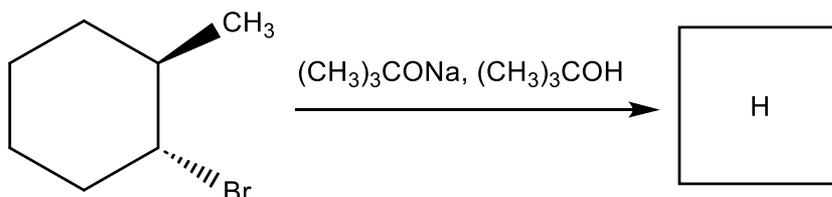
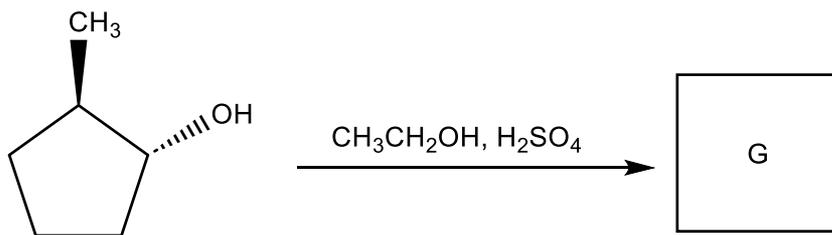
## ② 基礎有機化学

1. 以下の設問に答えよ。

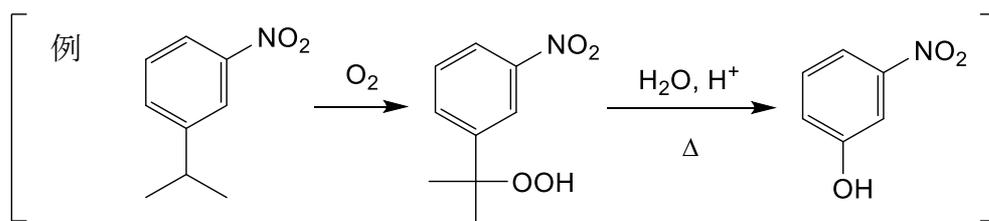
- (1) (*S*)-2-ブロモブタンのC2の塩素化により得られると予想される生成物、ならびにC3の塩素化により得られる主生成物の構造を、立体化学がわかるようにそれぞれ示せ。C3の塩素化については反応機構も示せ。
- (2) 2,3-ジメチルブタンのC2-C3結合のまわりの回転に対して予想されるポテンシャルエネルギーは、横軸をねじれ角、縦軸を相対エネルギー ( $E$ ) としたとき下図のようになる。図中の **A** ~ **F** にあてはまる立体配置をNewman投影式で示せ。



(3) 次の各反応における主生成物の構造式を立体化学がわかるように示せ。

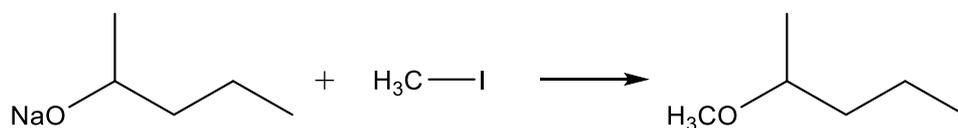


(4) (R)-2-ブロモオクタンから(R)-2-オクタンチオールを合成する経路を、次の例にならって示せ。

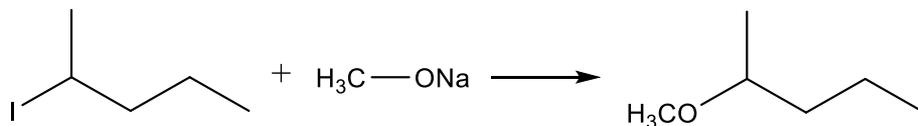


(5) 2-メトキシペンタンをWilliamsonエーテル合成法によって合成するとき、下記の反応式Aと反応式Bの2つが考えられる。どちらの合成方法が合理的か、理由とともに記せ。

(反応式 A)

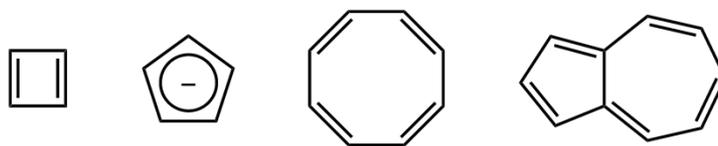


(反応式 B)

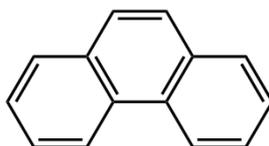


2. 以下の設問に答えよ。

- (1) 次の化合物を、Hückel 則に基づいて、芳香族性を示すもの、反芳香族性を示すもの、非芳香族性を示すものに分類せよ。

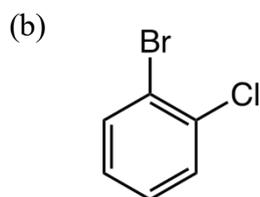
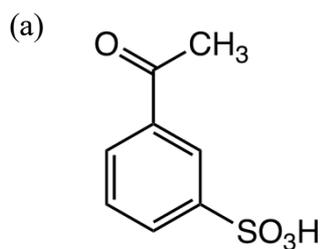


- (2) フェナントレンをスルホン化すると主生成物として一置換生成物が得られた。得られた一置換生成物の化学構造式を示せ。その主生成物が得られる理由を、反応中間体の共鳴構造の中で寄与の大きな構造を示して簡潔に説明せよ。



フェナントレン

- (3) ベンゼンを出発原料として、次の二置換ベンゼンを合成するための合理的な方法を、大問 1 設問 (4) の例にならって、適切な試薬とともに示せ。



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  $C_{11}H_{14}O_2$  の芳香族化合物である。図 1 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 ( $(CH_3)_4Si$  基準) 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。

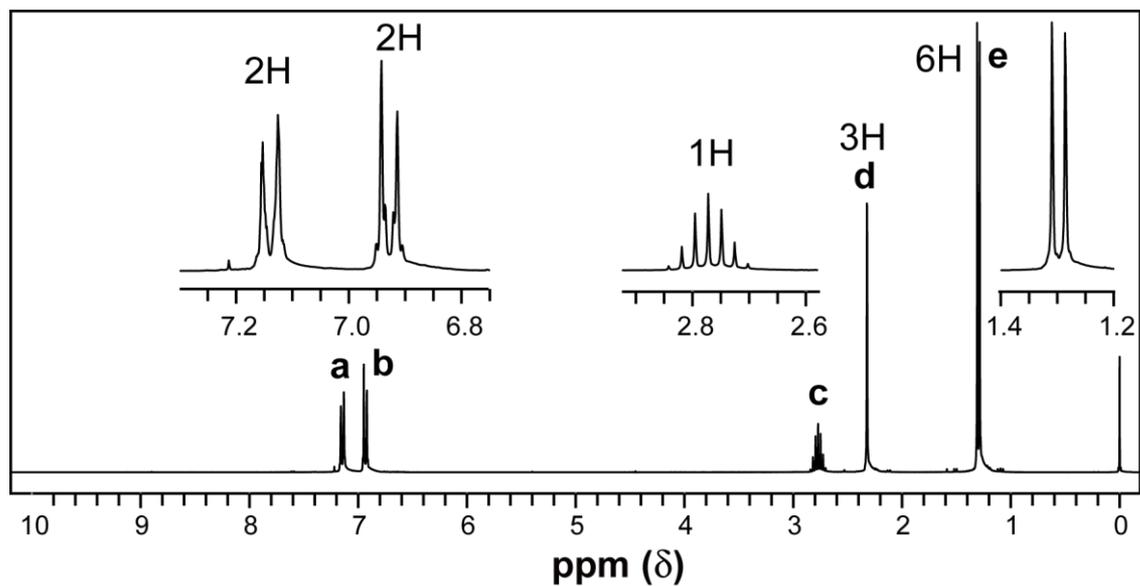


図 1

図2に化合物 **A** の質量スペクトルを示す。質量分析法では、分子イオン(親イオン)以外に比較的弱い結合の開裂により分子イオンから中性分子やラジカルが脱離したフラグメントイオンも検出される。また、水素の分子内転位反応により水素が付加または脱離したフラグメントイオンも生じる。

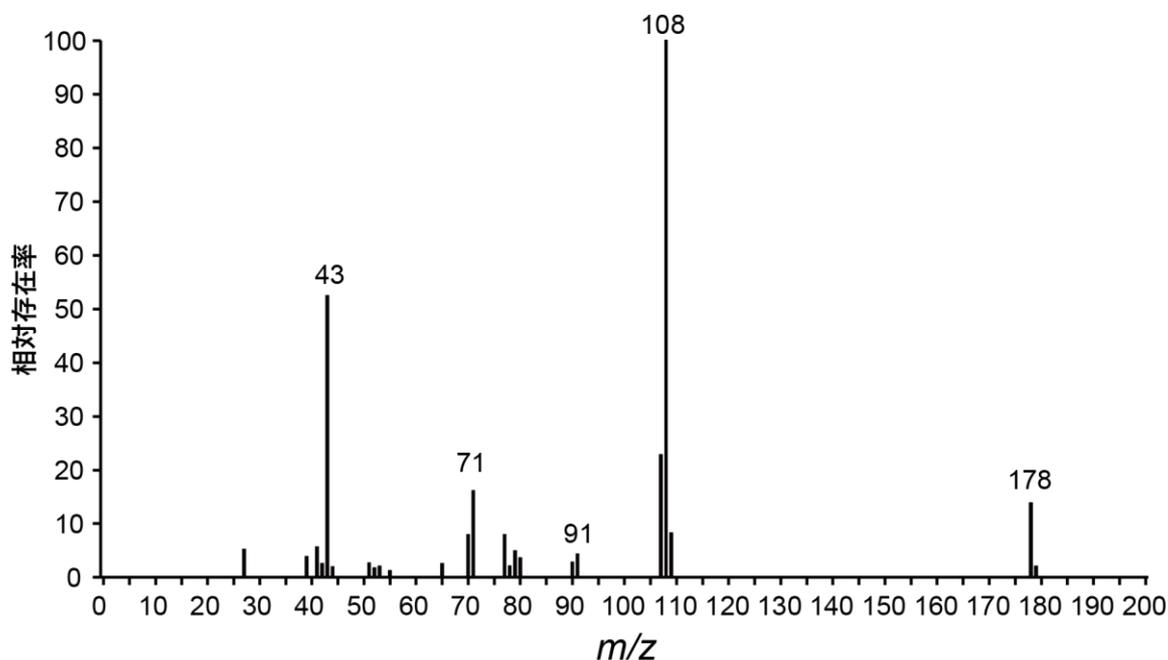


図2

- (1) 化合物 **A** の構造式を示せ。
- (2) シグナル **a**~**e** 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。ただし、必要に応じて質量スペクトルのフラグメントイオンについても言及すること。