

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

平成 29 年 10 月入学 並びに 平成 30 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 7 ページ)

注意事項

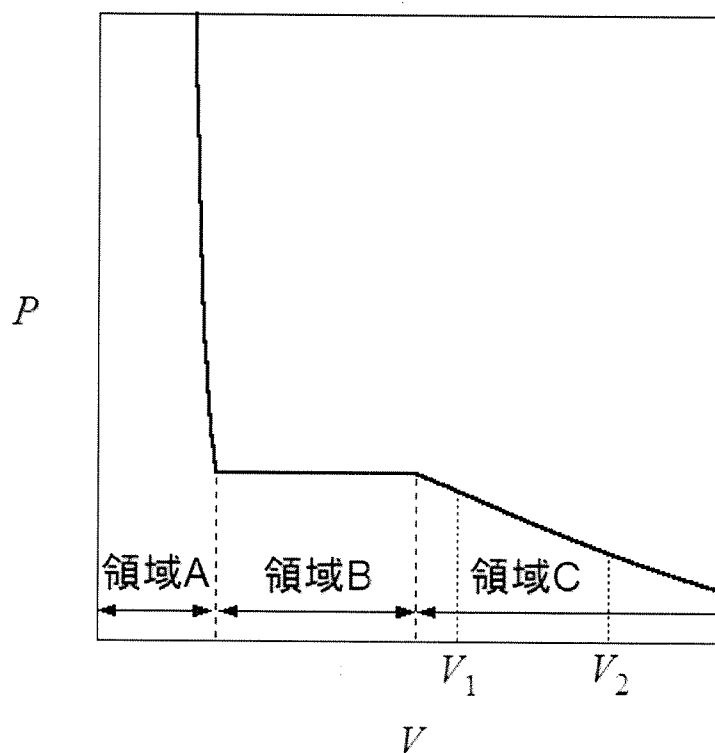
- (1) すべての解答用紙について右上の欄外に受験番号のみを記入せよ。
- (2) 2 科目とも解答し、科目ごとに別組の解答用紙を用いよ。
- (3) 解答した科目を各組の解答用紙 1 枚目の左上欄外に記入せよ。
- (4) 各科目、大問ごとに別々の解答用紙を用い、解答した問題番号を記入せよ。

① 基礎物理化学

1. 絶対温度が一定値 T に保たれたときに圧力 P と体積 V の関係（等温線）が下のグラフで与えられる 1 mol の物質について、以下の設問に答えよ。ただし、領域 A と C での等温線は、次の式で表されたとする。

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (1)$$

ここで、 R は気体定数、 a は分子間の引力相互作用の強さを表す正の定数、 b は分子の排除体積を表すやはり正の定数である。



- (1) 温度を一定に保ったまま、領域 C から領域 A まで圧縮していくと、この物質はどのような状態変化を起こすかを説明せよ。
- (2) 圧力 P を一定に保った状態で、 T を上昇させると、式(1)はどのような式に漸近し、この物質はどのような振る舞いをするようになるかを答えよ。
- (3) 定積熱容量 C_V と定圧熱容量 C_P を内部エネルギー U 、および V 、 P 、 T を用いて表せ。また、 C_P と C_V の差を、 V 、 P 、 T を用いて表せ。ただし、 U の体積

依存性は無視せよ。

- (4) 式(1)を用いて、この物質の温度 T における領域 A あるいは C での $C_p - C_v$ の表式を求めよ。
- (5) 領域 C の状態にある温度 T のこの物質を体積 V_1 から V_2 まで等温膨張させるときに ($V_2 > V_1$)、この物質が外界に行う仕事量 w' を、式(1)を用いて求めよ。
- (6) 定数 a および b がそれぞれ大きくなると、等温膨張させたときの外界に行う仕事量 w' はどうなるか、理由とともに答えよ。

2. 次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。

数値計算においては以下の値を用い、有効数字 2 桁で答えよ。Planck 定数 $h = 6.63 \times 10^{-34}$ J s、電子の質量 $m_e = 9.11 \times 10^{-31}$ kg、 $h^2/8m_e = 6.02 \times 10^{-38}$ J m²。

環状分子 A の中を自由に動ける 10 個の電子の挙動を議論するために、1 つの電子が半径 r の円環上にある場合について考える。この円環が xy 平面上にあり、その中心を原点とすると、円環上の任意の点の座標は角度 ϕ を用いて $(r \cos \phi, r \sin \phi)$ で表される。この場合、Schrödinger 方程式は固有エネルギー E_A を用いて式(1)で与えられる。

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m_e r^2} \frac{d^2}{d\phi^2} \psi_A(\phi) = E_A \psi_A(\phi) \quad (1)$$

式中の波動関数 $\psi_A(\phi)$ は、周期的境界条件を考慮すると以下のように導かれる。

$$\psi_A(\phi) = a \exp(im\phi) \quad (i \text{ は虚数単位、} m \text{ は整数}) \quad (2)$$

式中の a は規格化定数である。

次に、この円環状の分子 A の一か所を切断した分子 (線状分子 B) について考える (移動できる電子は 10 個)。環状分子の場合と同様に、全長 $2\pi r$ の一次元井戸型ポテンシャル中の電子について考える。このとき、Schrödinger 方程式は波動関数 $\psi_B(\phi)$ を用いて式(3)で表される (ϕr が一次元の位置座標を表す)。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e r^2} \frac{d^2}{d\phi^2} + V(\phi) \right] \psi_B(\phi) = E_B \psi_B(\phi) \quad (3)$$

ただし、 E_B は固有エネルギー、 $V(\phi)$ は以下の式で表されるポテンシャルである。

$$\begin{aligned} V(\phi) &= 0 & (0 < \phi < 2\pi) \\ V(\phi) &= \infty & (\phi \leq 0, 2\pi \leq \phi) \end{aligned} \quad (4)$$

式(3)を解くことにより式(5)が得られる。

$$\psi_B(\phi) = b \sin\left(\frac{n\phi}{2}\right) \quad (0 < \phi < 2\pi; \quad n \text{ は正の整数}) \quad (5)$$

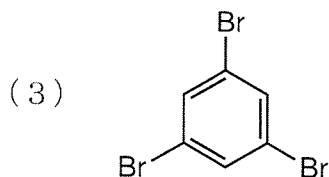
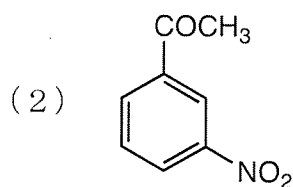
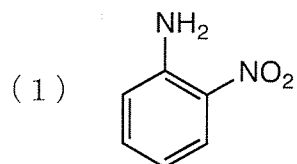
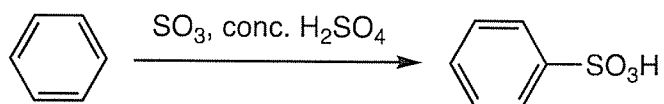
ただし、 b は規格化定数である。

- (1) 規格化定数 a 、 b を求めよ。ただし複数の解がある場合には、そのうち1つを記せ。
- (2) 電子の固有エネルギー E_A 、 E_B を導け。
- (3) 分子 A、B のエネルギー準位が E_A 、 E_B で表されるとし、基底状態におけるそれぞれの電子配置を、エネルギー準位と電子数が分かるように図示せよ。
- (4) 分子 A、B の基底状態と第一励起状態間のエネルギー差をそれぞれ求めよ。ただし、 $r = 0.55 \text{ nm}$ ($\pi r = 1.73 \text{ nm}$) とせよ。
- (5) 分子 A、B について、基底状態における最高被占準位の電子の存在確率と ϕ との関係をそれぞれ図示せよ。またその理由を簡単に記せ。

② 基礎有機化学

1. ベンゼンを出発原料として、以下のベンゼン誘導体を選択的に合成する合理的方法を、解答例にならって、試薬や反応条件とともに示せ。また、(1)と(2)については、その経路を選択した理由を簡単に説明せよ。

解答例



2. 以下の設問に答えよ。

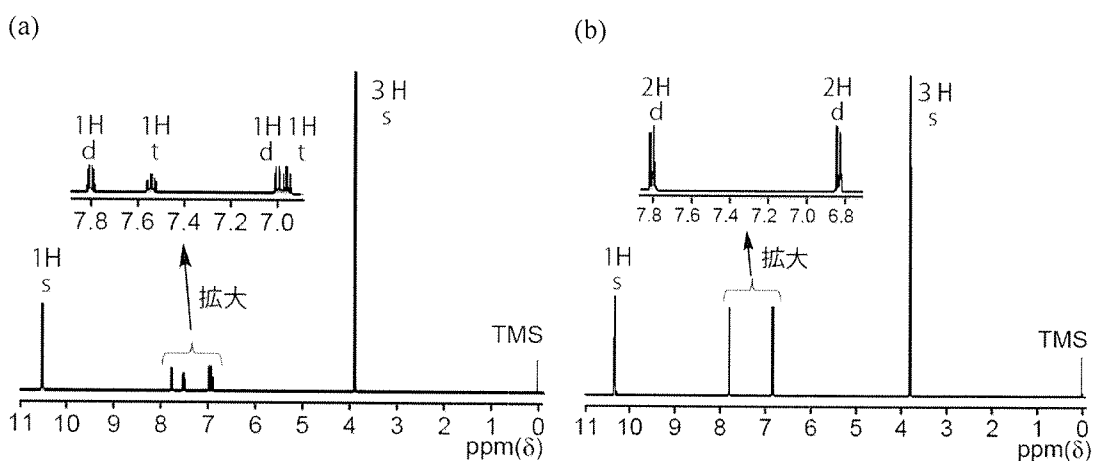
- (1) 1,3-ブタジエン、1,4-ペンタジエン、1,2-プロパジエン (アレン) の構造式を示し、それぞれの2つの π 結合に関して、p軌道の向きなどを図示せよ。また前二者に関して、熱力学的安定性や反応性の違いなどを説明せよ。

- (2) アルケンの水素化によるアルカンの生成は発熱反応であるが、たとえばエテンを水素と共に 200°Cに加熱しても無触媒では目に見えるような変化は起こらない。一方、ある不均一系触媒を加えると、エテンの水素化は室温でもシン付加型で進行した。どのような触媒を用いるか示せ。また、不均一系触媒の表面において、この反応が進行するようになった理由および水素がシン付加する理由を、概略図を使って説明せよ。

- (3) 1-ブテンを、過酸化物が存在する条件でエタンチオール ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$) と反応させると、臭化水素の付加の場合と同様に、ラジカル機構による付加反応が進行した。過酸化物として過酸化ベンゾイル (ジベンゾイルペルオキシド) を用いた場合の反応機構を示せ。また、反応が連鎖型で進行することがわかるように説明せよ。

3. 以下の設問に答えよ。

- (1) ヒドロキシ安息香酸3種類の異性体 A、B、C の pK_a はそれぞれ 4.47、4.07、2.78 である。異性体 C の構造を示し、異性体 C の酸性度が大きく異なる理由を記せ。
- (2) 上記の設問 (1) のヒドロキシ安息香酸のうち、2つに対して、メタノールと硫酸を加え、反応させた。生成物の水素核磁気共鳴スペクトルが下記の(a)と(b)である。出発物質と生成物の化学構造を記せ。また、そのように生成物の化学構造を同定した理由を記せ。なお水素核磁気共鳴スペクトル用の基準物質としてテトラメチルシラン (TMS) を用いており、積分値を 1H、2H、3H で表し、一重線を s、二重線を d、三重線を t として表記する。また遠隔スピ結合は無視する。



- (3) 設問 (2) の反応の機構を詳細に記せ。ただし出発原料として異性体 A、B、C のいずれを用いてもよい。