

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 30 年 10 月入学 並びに 平成 31 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 6 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 成分系の液相—気相の相転移について考える。図 1 の曲線は気相と平衡にある液相の蒸気圧曲線を、図 2 は圧力が p のときの、モル Gibbs エネルギー G の絶対温度 T 依存性を示したものである。 G_l および G_g は、それぞれ、液相と気相のモル Gibbs エネルギーを表す。各温度で、系は Gibbs エネルギーの低い安定相をとるため、温度変化に対し G は図 2 の太い実線で示した曲線上を変化する。

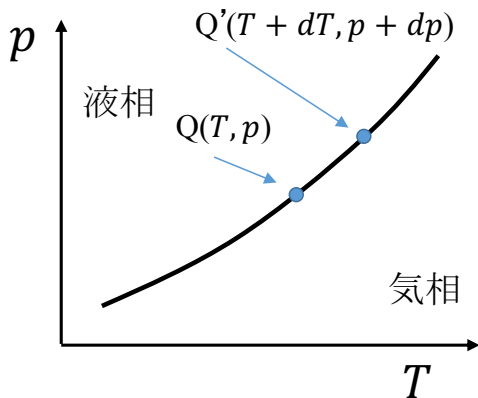


図 1. $p - T$ 相図

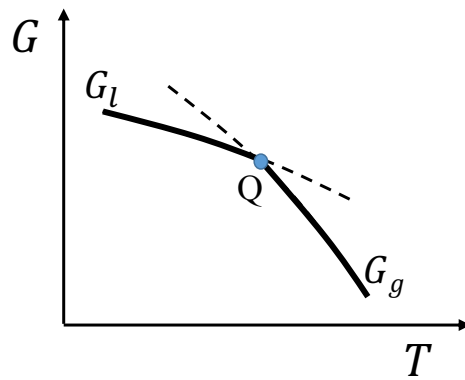


図 2. モル Gibbs エネルギーの温度依存性

液相および気相のモルエントロピーをそれぞれ S_l 、 S_g とし、それらを G_l 、 G_g 、 p 、および T を使って表すと次のようになる。

$$S_l = \boxed{\text{(a)}}, \quad S_g = \boxed{\text{(b)}} \quad (1)$$

温度 T において、液相から気相に相転移する時のモルエントロピーの変化量 $\Delta S (= S_g - S_l)$ は、蒸発モルエンタルピー $\Delta_{\text{vap}}H$ と次のように関係づけられる。

$$\Delta S = \boxed{\text{(c)}} \quad (2)$$

図 1 の蒸気圧曲線上に、点 $Q(T, p)$ と点 $Q'(T + dT, p + dp)$ の 2 点をとる。両方とも蒸気圧曲線上にあるため、次式が成り立つ。

$$G_l(T, p) = G_g(T, p) \quad (3)$$

$$G_l(T + dT, p + dp) = G_g(T + dT, p + dp) \quad (4)$$

式(4)を展開し、式(2)および式(3)を用いて整理すると、次の Clausius-Clapeyron の式が得られる。

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T(V_g - V_l)} \quad (5)$$

ここで、 V_l と V_g はそれぞれ液相と気相のモル体積であり、 G_l 、 G_g 、 p 、および T を用いて次のように書くことができる。

$$V_l = \boxed{\text{(d)}}、\quad V_g = \boxed{\text{(e)}} \quad (6)$$

ほとんどの場合で $V_g \gg V_l$ が成り立つので、式(5)の V_l を無視し、気相が理想気体であると仮定すると、蒸気圧曲線を表す次の近似式が得られる。

$$\ln p = \frac{-\Delta_{\text{vap}}H}{RT} + \text{定数} \quad (7)$$

ここで、 R は気体定数である。例えば、アンモニアの蒸気圧曲線は、式(7)の形で表現でき、圧力の単位に hPa、絶対温度の単位に K を用いると、式(8)で与えられる。

$$\ln p = -3063/T + 19.78 \quad (8)$$

固相—気相平衡における、飽和昇華圧の温度依存性についても、式(7)と同様の形式が成立し、固体アンモニアの昇華圧は、式(9)で与えられる。

$$\ln p = -3754/T + 23.32 \quad (9)$$

- (1) 空欄(a)～(e)に適切な式を記せ。
- (2) 図2の実線に対応させて、 S_l および S_g の温度依存性の模式図を描け。
- (3) 式(2)、(3)、(4)から式(5)を導出せよ。
- (4) 理想気体の状態方程式を用いて式(5)から式(7)を導出せよ。
- (5) 式(8)、(9)からアンモニアの三重点での温度を求めよ。

2. 次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。

水素原子における電子の波動関数 ψ は、極座標 (r, θ, φ) を用いると、原子核の中心からの距離 r の関数である動径部分 $R(r)$ と角度部分 $Y(\theta, \varphi)$ の積となり、次のように表すことができる。

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi) \quad (1)$$

ここで Bohr 半径を a_0 とすると、水素原子の 2s 軌道における波動関数の動径部分 $R(r)$ と動径分布関数 $P(r)$ は次のように表される。

$$R(r) = A \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \exp\left(\frac{-r}{2a_0}\right) \quad \text{ただし、} A = \left(\frac{1}{2\sqrt{2}}\right) \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (2)$$

$$P(r) = [R(r)]^2 r^2 \quad (3)$$

また、電子の質量を m_e 、電気素量を e 、真空の誘電率を ϵ_0 、Planck 定数を h 、主量子数を n とすると、水素原子中の電子の固有エネルギー E は次のように表される。

$$E = -\frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} \quad (4)$$

一方、水素原子を外部磁場の中に入れると、水素原子のエネルギー準位は分裂する。これは、外部磁場と電子の角運動量から生じる磁気双極子モーメントの相互作用によるポテンシャルエネルギーが加わるためである。したがって、磁束密度 B の外部磁場中に水素原子を入れた時の固有エネルギー E は、磁気量子数を m とすると次のように表される。

$$E = -\frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} + \frac{e B h}{4\pi m_e} m \quad (5)$$

- (1) 2s 軌道の波動関数において節ができる距離 r を文中の記号を用いて求めよ。
- (2) 2s 軌道の動径分布関数が 0 となる距離 r を文中の記号を用いてすべて求めよ。
- (3) 2s 軌道の動径分布関数が極大となる距離 r を文中の記号を用いてすべて求めよ。計算過程も示せ。
- (4) 2s 軌道の固有エネルギーを文中の記号を用いて求めよ。
- (5) 外部磁場中で原子のエネルギー準位が分裂する現象をなんというか。
- (6) 外部磁場中で電子スピンを考慮しない場合、主量子数 $n=2$ のエネルギー準位はいくつに分裂するか。その理由も記せ。
- (7) 外部磁場中で $n=2$ から $n=1$ へ遷移したとき、何種類の電磁波の放射が可能か。
- (8) 問(7)において外部磁場中で放射される電磁波のうち、最大エネルギーの電磁波と最小エネルギーの電磁波のエネルギー差を文中の記号を用いて求めよ。

② 基礎有機化学

1. 1,3-ブタジエンに関する以下の設問に答えよ。

- (1) 氷冷下で 1,3-ブタジエンと臭化水素を等モルで反応させたとき、2種の付加生成物の異性体が得られた。それらの化学構造を示せ。
- (2) 上記の間(1)で解答した異性体のうち、主生成物の化合物名を記せ。またこのような生成物が主生成物になる理由を記せ。
- (3) 40 °C で 1,3-ブタジエンと臭化水素を等モルで反応させたときの主生成物の化合物名を記せ。またこのような生成物が主生成物になる理由を記せ。

2. 以下の設問に答えよ。

- (1) 2-ブロモ-2-メチルブタンに、[a] エタノール中、ナトリウムエトキシドを作用させた場合と、[b] *tert*-ブチルアルコール中、カリウム *tert*-ブトキシドを作用させた場合の、それぞれの主生成物と副生成物を示せ。また、そのように判断した理由を簡潔に説明せよ。
- (2) ある化合物の ^{13}C NMR スペクトルは下記のピークを示した。この化合物は、*n*-ペンタン、2-メチルブタン、2,2-ジメチルプロパンのいずれであるか答えよ。また、そのように判断した理由を簡潔に説明せよ。

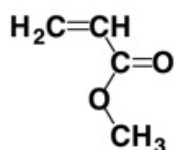
^{13}C NMR [100 MHz、 CDCl_3 中、20 °C、 $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ 基準]

δ 34 ppm、22 ppm、14 ppm

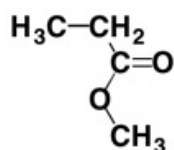
- (3) ある化合物は、 1800 cm^{-1} から 1600 cm^{-1} の範囲に下記の2つの赤外吸収ピークを示した。この化合物は、次に示す3つの化合物 A、B、C のうちのいずれであるか答えよ。また、そのように判断した理由を簡潔に説明せよ。

赤外吸収スペクトル [1800 cm^{-1} から 1600 cm^{-1} の範囲]

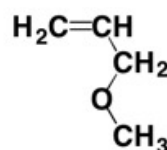
1733 cm^{-1} (強い吸収)、 1630 cm^{-1} (中程度の強さの吸収)



[A]



[B]



[C]

3. 以下の(1)～(4)の各出発化合物から目的化合物を選択的に合成する経路を、次の例にならって試薬や反応条件とともに示せ。ただし、中間生成物は1つだけとは限らない。

