

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

令和元年 10 月入学 並びに 令和 2 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。計算過程も記せ。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。

Avogadro 定数 : $6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、Planck 定数 : $6.6 \times 10^{-34} \text{ J s}$ 、 $4\pi^2 : 39$ 、

Br の原子量 : 80、H の原子量 : 1.0

分子運動のエネルギーは振動、回転、並進の 3 つに分けられ、振動と回転の運動は電磁波と相互作用する。このとき、Planck 定数を h とすると振動数 ν の電磁波は $E=h\nu$ のエネルギーを分子とやりとりし、その様子は量子力学で説明される。いま、2 原子分子 XY において、質量 m_X の原子 X と質量 m_Y の原子 Y が力の定数 k のばねで結合していると考え、準位 n の振動エネルギー E_n は次式で与えられる。

$$E_n = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

ここで、 μ は換算質量 $\mu = \frac{m_X m_Y}{m_X + m_Y}$ である。

また、準位 j の回転のエネルギー E_j は、次式で与えられる。

$$E_j = B j(j+1) \quad j = 0, 1, 2, \dots$$

ここで、 $B = \frac{h^2}{8\pi^2 I}$ 、 I は慣性モーメントである。

振動準位間の遷移のみを考えると、HBr の振動基底状態から第 1 励起状態への遷移は $8.0 \times 10^{13} \text{ Hz}$ の赤外線エネルギーに相当する。また、HBr の回転スペクトルには等間隔の吸収が現れ、その間隔は $5.0 \times 10^{11} \text{ Hz}$ である。

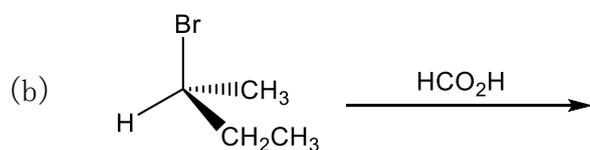
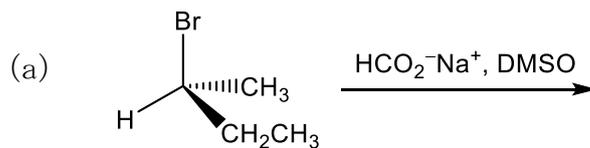
- (1) HBr の振動エネルギー準位の間隔は何 J か。
- (2) HBr の振動のゼロ点エネルギーは何 J か。
- (3) HBr の換算質量 μ は何 kg か。
- (4) HBr の力の定数 k は何 N m^{-1} か。
- (5) Br₂ は振動状態の遷移による赤外線吸収を示さない。その理由を記せ。
- (6) エネルギー準位 j は何重に縮退しているか。
- (7) 回転エネルギー準位の遷移による電磁波の吸収スペクトルが等間隔で現れることを示せ。
- (8) 等間隔で現れる回転スペクトルの振動数から、慣性モーメントが求められることを示せ。

2. 1 気圧下で氷を加熱すると、0 °Cですべて融けて水になり、さらに加熱すると水の温度が 0 °Cから上昇する。この状態変化に関する以下の設問に答えよ。
- (1) いま、1 mol の氷を 1 気圧下で -10 °Cから加熱して最終的に 10 °Cの水にする。このときの系のエンタルピー H の温度変化をグラフで示せ。ただし、氷と水の定圧モル熱容量をそれぞれ $40 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と $80 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、氷のモル融解熱を 6 kJ mol^{-1} とし、0 °Cにおける氷の H をゼロとせよ。また、グラフ中に氷の -10 °Cと 0 °C、および水の 0 °Cと 10 °Cにおける H の値を書き入れよ。
 - (2) 議論を一般化するために、氷の（絶対温度で表した）融点を T_m 、氷と水の定圧モル熱容量をそれぞれ $C_{P,i}$ と $C_{P,w}$ 、そして氷のモル融解熱を ΔH_m と置く。そして、設問（1）と同様に、 $C_{P,i}$ と $C_{P,w}$ には温度依存性がないと仮定し、氷の T_m での H をゼロとする。絶対温度 T が T_m 以下のときの 1 mol の氷のエンタルピー H_i と T_m 以上のときの 1 mol の水のエンタルピー H_w を T の関数として表せ。
 - (3) 上記の設問（2）の記号を用いて、絶対温度 T が T_m 以下のときの 1 mol の氷のエントロピー S_i と T_m 以上のときの 1 mol の水のエントロピー S_w を T の関数として表せ。ただし、エントロピーの基準として、氷の T_m での $S_i = 0$ とせよ。
 - (4) 上記の設問（2）と（3）の結果を用いて、絶対温度 T が T_m 以下のときの 1 mol の氷の Gibbs エネルギー G_i と T_m 以上のときの 1 mol の水の Gibbs エネルギー G_w を T の関数として表せ。
 - (5) 氷と水が共存している $T = T_m$ において成立する G_i と G_w の関係を示せ。
 - (6) 設問（4）の結果から $(\partial G_i / \partial T)_P$ と $(\partial G_w / \partial T)_P$ を計算せよ。
 - (7) 設問（1）で与えられている熱力学量の値を用いて、 $T = T_m = 273 \text{ K}$ ($= 0 \text{ }^\circ\text{C}$) における $(\partial G_i / \partial T)_P$ と $(\partial G_w / \partial T)_P$ の値を計算せよ。また、それらの傾きを利用して、-10 °Cから 10 °Cの範囲における系の Gibbs エネルギーの温度依存性を表す近似的なグラフを描け。

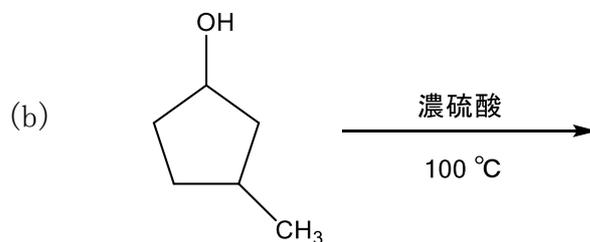
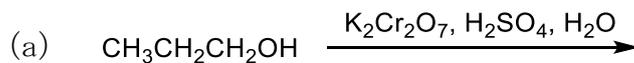
② 基礎有機化学

1. 以下の設問に答えよ。

(1) 次の各反応の生成物の構造式を立体構造がわかるようにすべて示せ。



(2) 下記の反応生成物として考えられるものをすべて示し、その反応メカニズムを説明せよ。



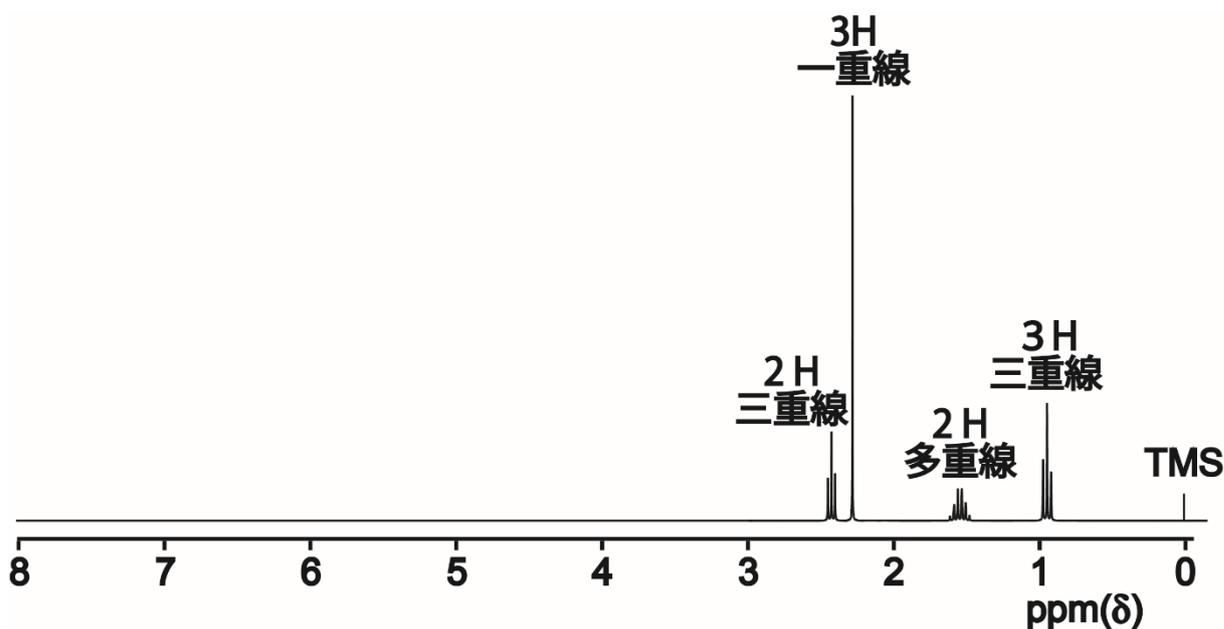
(3) アセトアルデヒドから 2-プロパノール、アセトンを経て、*tert*-ブチルアルコールを合成するために使用する試薬、溶媒を反応ごとに答えよ。

2. 芳香族化合物のスルホン化（芳香族求電子置換反応）に関する以下の設問に答えよ。

- (1) 室温において、濃硫酸ではベンゼンのスルホン化は進行しなかった。濃硫酸に代わる、より活性な求電子剤を示せ。また、そのときのスルホン化の反応機構を中間体とともに記せ。
- (2) ベンゼンのスルホン化では逆反応が容易に起こり、ベンゼンスルホン酸からベンゼンが得られる。この逆反応の反応条件を示せ。
- (3) ナフタレンのスルホン化は、ナフタレンの反応性が高いため濃硫酸で進行した。80 °Cおよび160 °Cでそれぞれ反応を行うと、主生成物（一置換体）の置換位置が異なることがわかった。80 °Cで得られた主生成物を示せ。また、なぜその位置に反応が起こったかを、必要であれば中間体の共鳴構造式を示し、説明せよ。
- (4) 設問（3）において、160 °Cで得られた主生成物を示せ。また、80 °Cでの反応と置換位置が異なった理由を説明せよ。

3. 次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。

アセチル基を有する $C_7H_{10}O$ で示される化合物 A の水素核磁気共鳴スペクトルは下図のようになった。化合物 A (1 mol) を Lindlar 触媒存在下で水素 (1 mol) と反応させると、化合物 B が得られた。化合物 B を Pd-C 触媒存在下で、さらに水素 (1 mol) と反応させると、化合物 C が得られた。また亜鉛/酢酸触媒存在下、化合物 B に対してオゾンによる酸化反応を行うと、2 種類の化合物 D と E が得られた。なお、水素核磁気共鳴スペクトルの測定には、重クロロホルム ($CDCl_3$) を重水素化溶媒として、テトラメチルシラン (TMS) を内部標準として用いた。下図のそれぞれのシグナルの積分強度比は “2H”、“3H” と記す。



- (1) 化合物 A の化学構造式を示し、決定に至った経緯を分子式と水素核磁気共鳴スペクトルに基づいて説明せよ。
- (2) 化合物 B と C の化学構造式を示せ。必要があれば立体化学がわかるようにせよ。
- (3) 化合物 D と E の化学構造式を示せ。