

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2年10月入学 並びに 令和3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. 以下の設問に答えよ。計算を要するものは計算過程も記せ。ただし、標準圧力を P° 、標準温度を T° 、気体定数を R とする。また、以下の気体はすべて理想気体の状態方程式に従い、混合気体はすべて理想混合気体としてふるまうとしてよい。

- (1) 気体状態の酸素 (O_2) の定積モル熱容量 $C_{V,o}$ は、絶対温度 T と温度によらない係数 a_o 、 b_o を用いて近似的に次の式で与えられる。標準圧力下で 1 mol の酸素の温度を T_1 から T_2 まで変化させたときの内部エネルギー変化を求めよ。

$$C_{V,o} = a_o + b_o T$$

- (2) 設問 (1) の温度変化に対するエンタルピー変化を求めよ。
- (3) 図に示す断熱容器の部分 A の体積は V_1 であり、ここに標準状態の酸素が入っている。また部分 B は真空で、その体積は V_2 である。隔壁を取り除き、十分な時間が経過した後の気体の圧力、容器内の温度とエントロピー変化を求めよ。ただし隔壁の体積は無視できるほど小さいとしてよい。

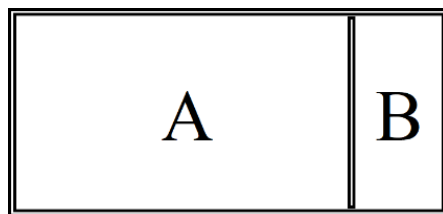


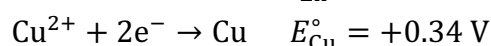
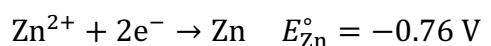
図 断熱容器 (隔壁も断熱)

- (4) 図の断熱容器の部分 A に物質質量 n_3 で温度 T_3 のアルゴンを、部分 B に物質質量 n_4 で温度 T_4 のヘリウムを入れた。隔壁を取り除き、十分な時間が経過した後の気体の圧力、容器内の温度とエントロピー変化を求めよ。アルゴン、ヘリウムは単原子理想気体とみなしてよい。
- (5) 図の断熱容器の部分 A に温度 T_5 の酸素 (気体) 1 mol を、部分 B に温度 T_6 のメタン (気体) 1 mol を入れた。隔壁を取り除き、十分な時間が経過した後、容器内は気相のみであった。この気体の温度を求めよ。ただし、メタンの定積モル熱容量 $C_{V,m}$ は、温度によらない係数 a_m 、 b_m を用いて次式で与えられる。
- $$C_{V,m} = a_m + b_m T$$
- (6) メタンの燃焼熱 (エンタルピー変化) は -890 kJ mol^{-1} である。いま、体積一定の断熱容器中に標準状態のメタンと酸素の混合気体 (メタンのモル分率 0.1) が入っている。火花で着火し、完全に燃焼した後の気体の温度を推定するために必要な物理量を理由と共に示せ。

2. 以下の語句について、[]内の語をすべて用いて説明せよ。

- (1) 光電効果 [電子、相互作用、仕事関数]
- (2) Pauli の排他律 [電子、Fermi 粒子、Bose 粒子]
- (3) 反結合性軌道 [電子、分子軌道、化学結合理論]

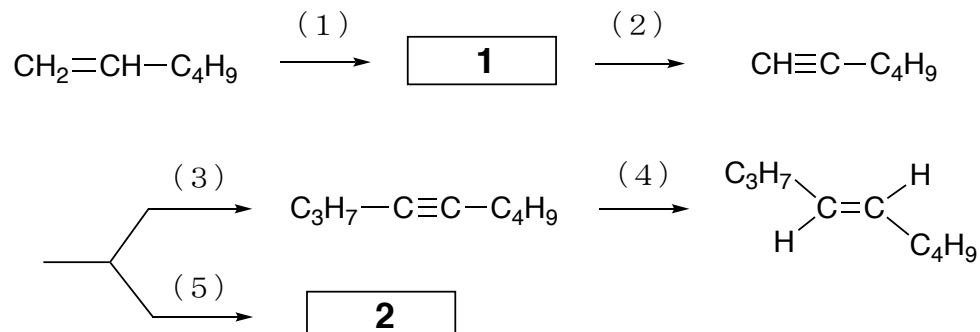
3. 濃度 $0.00250 \text{ mol L}^{-1}$ の ZnSO_4 水溶液と亜鉛板電極および $0.0200 \text{ mol L}^{-1}$ の CuSO_4 水溶液と銅板電極からなる電池を作製した。この電池に関する以下の設問に答えよ。解答には、次の標準電極電位 E° を利用せよ。また、Faraday 定数、絶対温度、気体定数を、それぞれ F 、 T 、 R で表す。必要があれば、 $\ln 2 = 0.693$ 、 $\ln 3 = 1.10$ を用いよ。



- (1) この電池の正極はどちらか。
- (2) この電池の全反応を化学反応式で記せ。
- (3) この電池の標準起電力 ΔE° を求めよ。
- (4) 理想溶液の溶質成分 i の化学ポテンシャル μ_i は、 $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln [i]$ と表すことができる。ここで、 μ_i° と $[i]$ は、それぞれ成分 i の標準化学ポテンシャルと体積モル濃度である。この電池の水溶液を理想溶液とみなし、起電力 ΔE を、体積モル濃度を用いて表せ。
- (5) この電池の水溶液を理想溶液とみなした場合、 25°C における起電力はいくらか。有効数字 3 桁で答えよ。ただし、 R と F の値は、それぞれ $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と $9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ とする。
- (6) 濃度 $0.00250 \text{ mol L}^{-1}$ の ZnSO_4 水溶液の代わりに同じ濃度の ZnCl_2 水溶液を用いた。水溶液をすべて理想溶液とみなした場合には、起電力はどう変化するか説明せよ。また、実在溶液では起電力はどう変化するか説明せよ。

② 基礎有機化学

1. 下式に示す 1-ヘキセンの反応に関する以下の設問に答えよ。

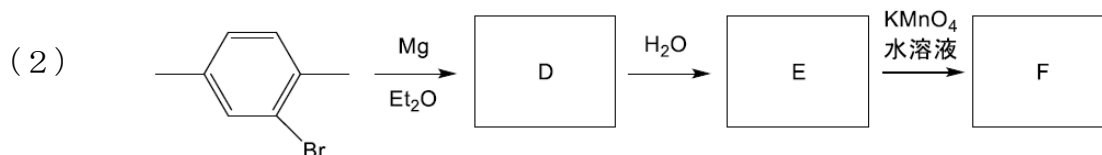
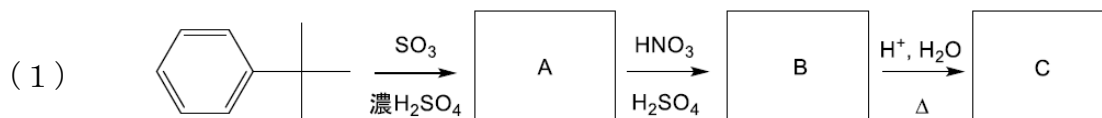


- (1) 1-ヘキセンに対する臭素の求電子付加反応を、ハロゲン化炭化水素溶媒中で行った。生成物 **1** の化学構造式を示せ。また、その反応機構を中間体とともに記せ。
- (2) 生成物 **1** から、ナトリウムアミド (NaNH_2) の液体アンモニア溶液を用いて 1-ヘキシンを合成した。この実験で、何当量のナトリウムアミドが必要であったかを示せ。また、反応の最適温度、反応後の後処理の方法を示せ。
- (3) 1-ヘキシンから、ブチルリチウムと適切な試薬を用いて、4-ノニンを生成する方法 (2 段階) を反応式で示せ。
- (4) 4-ノニンから *trans*-4-ノネンを選択的に合成する際に用いる還元剤や溶媒を記せ。またその際、なぜ選択的にトランスアルケンが得られるか、反応機構を書いて示せ。
- (5) ジシクロヘキシルボランを用いて 1-ヘキシンのヒドロホウ素化-酸化を行った。この反応では、エノールを生成した後、自然に化合物 **2** に異性化した。化合物 **2** の化学構造式を示せ。また、ヒドロホウ素化反応の機構を示すとともに、最後の異性化が起こる理由を反応機構を書いて説明せよ。

2. 以下の設問に答えよ。

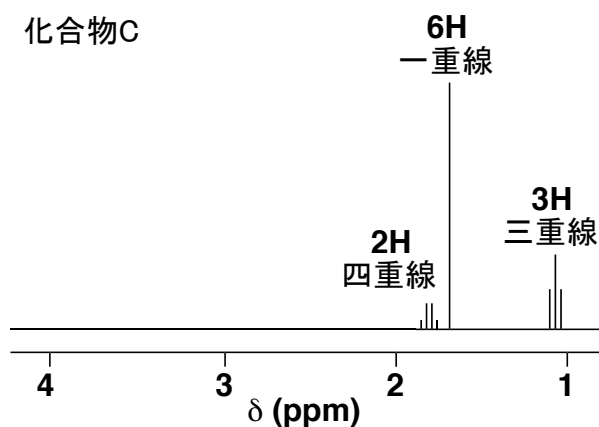
- (1) 三塩化アルミニウム存在下、ベンゼンに1-クロロヘキサンを反応させると、分枝アルキル基が結合したものと複数個のアルキル基が結合したものなど、複数種の生成物が得られる。(i) 分枝アルキル基がベンゼンに結合した生成物が得られる理由、および (ii) 複数個のアルキル基がベンゼンに結合した生成物が得られる理由を説明せよ。ただし、(i) については反応機構も示せ。
- (2) ベンゼンから*n*-ヘキシルベンゼンを選択的に得るための合成スキームを試薬とともに示せ。
- (3) 三塩化アルミニウム存在下、ナフタレンに無水コハク酸 (C₄H₄O₃) を反応させて得られた生成物を用いるとフェナントレンを合成することができる。その一連の合成スキームを試薬とともに示せ。

3. 次の各反応の にあてはまる化合物の構造を示せ。



4. 次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。

分子式 $C_5H_{12}O$ の第二級アルコール **A** を、 $0^\circ C$ で HBr と反応させると、化合物 **B** と **C** の混合物が得られた。化合物 **B** と **C** の分子式はいずれも $C_5H_{11}Br$ であり、化合物 **B** は第二級ブロモアルカンであった。下の図は、化合物 **C** の水素核磁気共鳴 (1H NMR) スペクトルである (Me_4Si 基準、 $CDCl_3$ 中；模式図)。



- (1) 化合物 **C** の構造式を示し、 1H NMR スペクトルを帰属せよ。
- (2) 第二級アルコール **A** と化合物 **B** の構造式を示せ。
- (3) 第二級アルコール **A** から化合物 **B** と **C** が生成した反応機構を簡潔に説明せよ。

5. 分子式 C_4H_9Br の化合物 **A** を、エタノール中でナトリウムエトキシドと反応させると、化合物 **B** と **C** の混合物が得られた。化合物 **A**、**B**、**C** は、炭素-13 核磁気共鳴 (^{13}C NMR) 測定において下記の化学シフトのピークを示した (Me_4Si 基準、 $CDCl_3$ 中)。化合物 **A**、**B**、**C** の構造式を示せ。

化合物 **A** : 42, 31, 21 (ppm)

化合物 **B** : 78, 66, 29, 20, 15 (ppm)

化合物 **C** : 141, 111, 24 (ppm)