

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

2026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 11 ページ)

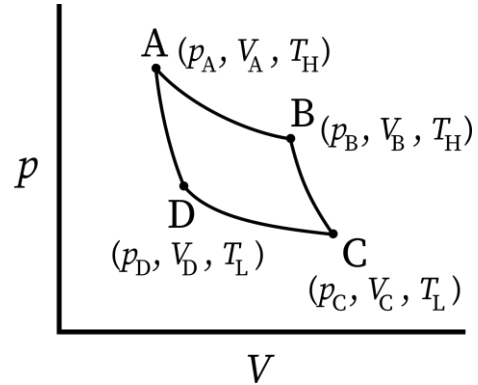
注意事項

- (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. Carnot サイクルに関する次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。

作業物質が 1.0 mol の単原子理想気体である Carnot サイクルを想定する。熱機関は 1 サイクル中に温度 T_H の高温熱源から熱を受け取り、温度 T_L の低温シンクへ熱を放出し、外部へ仕事 ($-W$) をする。作業物質が右の p - V 状態図で状態 A (圧力 p_A , 体積 V_A , 温度 T_H) から B (p_B, V_B, T_H) へ等温可逆膨張、B から C (p_C, V_C, T_L) へ断熱可逆膨張、C から D (p_D, V_D, T_L) へ等温可逆圧縮、D から A へ断熱可逆圧縮することで 1 サイクルとなる。過程 AB、CD で作業物質が得る熱をそれぞれ Q_H 、 Q_L とし、過程 AB、BC、CD、DA それぞれにおける内部エネルギー変化 (ΔU_{AB} 、 ΔU_{BC} 、 ΔU_{CD} 、 ΔU_{DA}) とエントロピー変化 (ΔS_{AB} 、 ΔS_{BC} 、 ΔS_{CD} 、 ΔS_{DA}) を考える。



Carnot サイクルの p - V 状態図

等温可逆過程では $\Delta U_{AB} = \Delta U_{CD} = 0$ であり、また、温度が T で V_1 から V_2 まで体積変化した場合に作業物質が得る仕事は $W_{12} = \boxed{a}$ であるから、熱力学の第 1 法則から $Q_H = \boxed{b}$ および $Q_L = \boxed{c}$ となる。 Q_H と Q_L から $\Delta S_{AB} = \boxed{d}$ および $\Delta S_{CD} = \boxed{e}$ が得られ、等温可逆過程でのエントロピー変化は温度を含まない式で表すことができる。

断熱可逆過程では $\Delta S_{BC} = \Delta S_{DA} = 0$ であり、また、内部エネルギー変化は、出発点の体積から到達点の体積まで等温変化をしてから定積変化で到達点の温度に変わる径路を考えれば、温度差と定積熱容量の積になる。作業物質の定積熱容量は気体定数 R をもちいて \boxed{f} と表せるので、 $\Delta U_{BC} = \boxed{g}$ および $\Delta U_{DA} = \boxed{h}$ である。

1 サイクルで状態は元に戻るから、各過程の内部エネルギー変化およびエントロピー変化のそれぞれの総和は 0 である。すなわち、 $\Delta U_{AB} + \Delta U_{BC} + \Delta U_{CD} + \Delta U_{DA} = 0$ 、 $\Delta S_{AB} + \Delta S_{BC} + \Delta S_{CD} + \Delta S_{DA} = 0$ となる。

(1) 空欄に適した式を示せ。

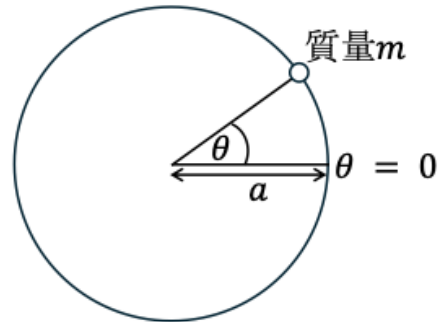
(2) 1 サイクルに作業物質が得る仕事 W を Q_H 、 Q_L を用いた式で表せ。

(3) $T_H = 500 \text{ K}$ および $T_L = 300 \text{ K}$ であったとき、この Carnot サイクルの熱効率 $\eta = |W| / Q_H$ の値を有効数字 2 桁で答えよ。

- (4) 設問 (3) で Q_H が 1.0 kJ であった場合に Q_L と W の値を有効数字 2 桁で答えよ。
- (5) この Carnot サイクルの過程 AB、BC、CD、DA を、縦軸を温度 T 、横軸をエントロピー S とした T - S 状態図として図示せよ。

2. 次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。

図のような円座標系において、点粒子が円周に沿って自由に運動する系を考える。この系の時間に依存しない Schrödinger 方程式は以下のように表される。



$$-\frac{h^2}{8\pi^2ma^2} \frac{d^2\psi(\theta)}{d\theta^2} = E\psi(\theta) \quad (1)$$

ここで、 m は点粒子の質量、 a は円周の半径、 θ は偏角、 h は Planck 定数、 $\psi(\theta)$ は波動関数、 E はエネルギー固有値を表す。必要であれば次の三角関数の公式を用いてよい。

$$\begin{aligned} 2\sin^2(x) &= 1 - \cos(2x) \\ 2\cos^2(x) &= 1 + \cos(2x) \end{aligned} \quad (2)$$

- (1) 回転軸を円軌道の中心とする場合、この点粒子の回転運動の慣性モーメントを表す式を示せ。
- (2) 円軌道上を運動する点粒子の波動関数は連続でかつ滑らかでなければならない。この要請に基づき、波動関数の満たすべき境界条件を表す式を2つ示せ。
- (3) 以下の波動関数は、上記の式(1)の Schrödinger 方程式と設問(2)の境界条件を満たす。

$$\psi(\theta) = A\cos(n\theta) \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (3)$$

式(3)を規格化することにより定数 A を求めよ。導出過程も記せ。

- (4) 設問(3)の波動関数において $n = 3$ の場合に、 $0 \leq \theta \leq \pi$ の範囲に点粒子が存在する確率を求めよ。導出過程も記せ。
- (5) 設問(3)の波動関数から、この系のエネルギー固有値 E を求めよ。導出過程も記せ。

- (6) この点粒子が円運動する系をモデルとして環状分子の π 電子共役系のふるまいを考える。すなわち、 π 電子が半径 a の円周を自由に運動するとみなす。このとき、設問 (5) で求めたエネルギー固有値から、光の速度を c として、この π 電子が $n = 2$ の状態から $n = 3$ の状態へ遷移するのに必要なエネルギーに相当する光の波長を求めよ。導出過程も記せ。

3. 次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。

A から B と C を生じる A の 1 次反応を考える。ただし、反応開始からの時間を t 、速度定数を k_A とし、化学種 i ($i = A \sim C$) のモル濃度を $[i]$ 、初期モル濃度を $[i]_0$ と記す。また、 $[B]_0 = [C]_0 = 0$ とする。

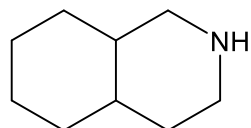
- (1) 時間 t 経過後の $[A]$ を示す式を導け。
- (2) A の半減期を示す式を導け。
- (3) $[A]$ の時間変化を示すデータを用いて、速度定数 k_A を求める方法を示せ。
- (4) 素反応 $A \rightarrow B + C$ (1 次反応、速度定数 k_A) と共に素反応 $B + C \rightarrow A$ (2 次反応、速度定数 k_{rA}) も生じる場合、反応が平衡に達したときの $[A]$ を導け。

② 基礎有機化学

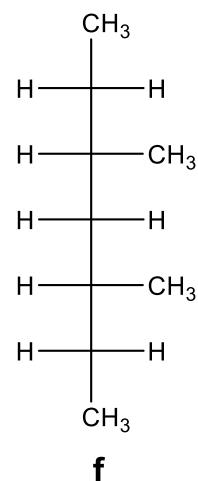
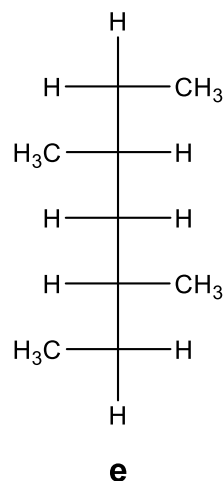
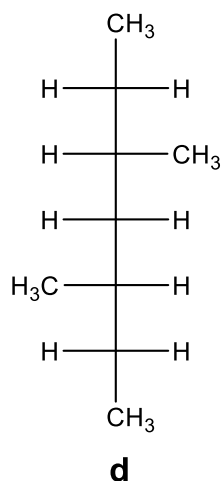
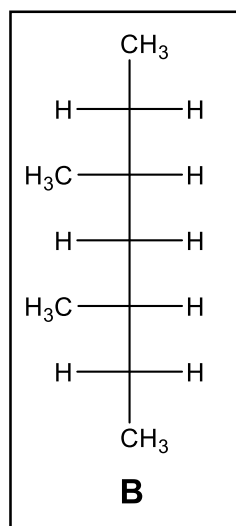
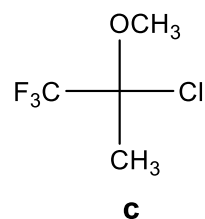
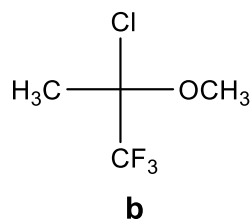
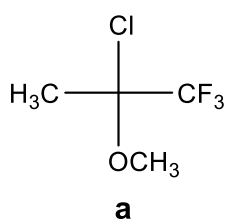
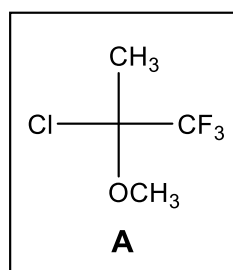
1. 以下の設問に答えよ。

(1) *trans*-1,2-シクロヘキサンジオールとトリイソプロピルクロロシランとの反応により得られる生成物の中で、最も安定な化合物の構造式を立体配座がわかるように示せ。また、その化合物の構造式を **Newman** 投影式で示せ。

(2) デカヒドロイソキノリン (下図) の立体異性体として考えられるすべての化合物の構造式を立体化学がわかるように示せ。構造式中に立体中心が存在する場合は、立体中心の原子近傍に *S* または *R* の帰属を示せ。



(3) 以下に示した 8 つの化合物はすべて **Fischer** 投影式で示されている。化合物 **A** とエナンチオマーの関係にある化合物、化合物 **B** とメソの関係にある化合物はそれぞれどれか。記号で答えよ。



(4) 次の各化合物の構造式を立体化学がわかるように示せ。

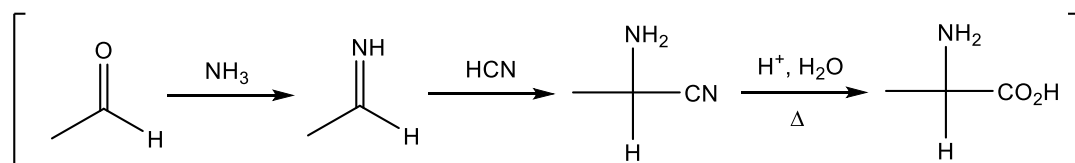
(i) *cis*-2-クロロ-1,1-ジフルオロ-3-メチルシクロペンタン

(ii) (1*R*,2*R*,3*S*)-1,2-ジクロロ-3-エチルシクロヘキサン

(5) *tert*-ブチルアルコール中、1-ブロモブタンとカリウム*tert*-ブトキシドを反応させたときの主生成物の構造式を示せ。

(6) 1-ブロモプロパンから3-ヘキサノンを経由して3-ヘキサノンを簡便に合成したい。その合成スキームを下記の解答例にならって必要な試薬とともに記せ。

解答例



2. 以下の設問に答えよ。

- (1) 3-メチル-1-ブテンを出発物質として、次の各生成物を合成するための合理的な方法を、大問1設問(6)の**解答例**にならって、適切な試薬とともに示せ。ただし、立体化学は考慮しなくてよい。

(a) 3-メチル-1-ブタノール

(b) 3-メチル-2-ブタノール

- (2) 次の芳香族化合物のモノニトロ化をそれぞれ行った。主な生成物の構造をそれぞれ示せ。また、ニトロ化反応速度の順番を予想し、その反応速度の順番となる理由を簡潔に説明せよ。

ベンゼン トルエン フェノール クロロベンゼン

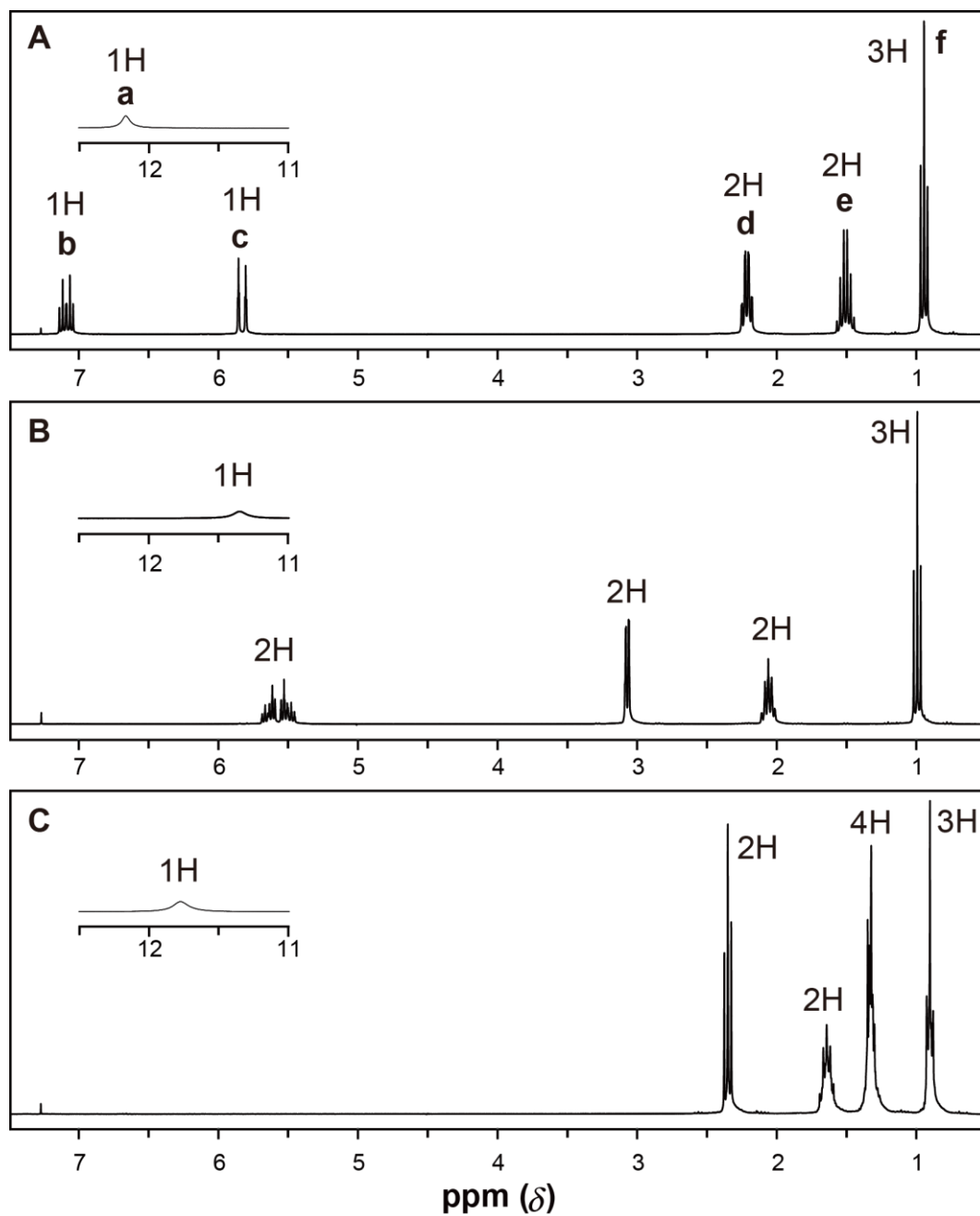
- (3) ニトロベンゼンを出発物質として、次の各生成物を合成するための合理的な方法を、大問1設問(6)の**解答例**にならって、適切な試薬とともに示せ。

(a) 1-ブロモ-3-ニトロベンゼン

(b) 2,4,6-トリブロモ安息香酸

3. 次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。

化合物 **A** と **B** は、ともに分子式 $C_6H_{10}O_2$ の化合物である。それぞれの化合物を適切な条件で水素化すると同一の化合物 **C** を与えた。化合物 **A** ~ **C** 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) を下図に示す。2H などは各シグナルの面積強度比を示している。



- (1) 化合物 **A** の構造式を示せ。
- (2) 化合物 **B** の構造式を示せ。
- (3) 化合物 **C** の構造式を示せ。
- (4) 化合物 **A** のシグナル **a** ~ **f** 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。