

大阪市立大学大学院理学研究科 物質分子系専攻 前期博士課程

2020年度 一般選抜 筆答試験「化学基礎的分野」

問題冊子

2019年9月5日(木) 9時30分～12時00分

注意事項

【問題冊子について】

1. 『解答はじめ』の合図があるまで、この問題冊子を開かないこと。
2. 問題冊子には7枚の用紙が綴られている。最初に確認し、落丁等があれば申し出ること。

表紙	1枚
[化学基礎的分野 - A] (無機・分析化学分野)	1枚
[化学基礎的分野 - B] (物理化学分野)	2枚
[化学基礎的分野 - C] (有機化学分野)	2枚
裏表紙	1枚

3. すべての問題に解答すること。
4. 試験終了時まで退席することはできない。なお、問題冊子は試験終了後、持ち帰ること。

[ 余 白 ]

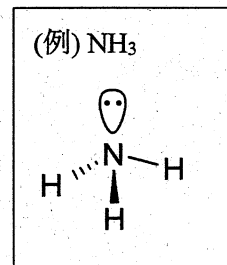
[化学基礎的分野-A]

次の問1~5に答えよ。(50点)

問1 次の分子 (a) ~ (e) の立体構造について、原子価殻電子対反発 (VSEPR) 則に基づき、孤立電子対を含めて例に従い図示せよ。また、それぞれの分子が属する点群を下から選び記せ。

(a)  $\text{BF}_4^-$     (b)  $\text{ICl}_2^-$     (c)  $\text{NO}_2^-$     (d)  $\text{PCl}_3$     (e)  $\text{SF}_6$

点群： $C_{2v}$ ,  $C_{2h}$ ,  $C_{3v}$ ,  $C_{3h}$ ,  $C_{\infty v}$ ,  $D_{\infty h}$ ,  $D_{2d}$ ,  $D_{3h}$ ,  $T_d$ ,  $O_h$



問2  $1.0 \times 10^{-4}$  mol の金属イオン M と、 $1.0 \times 10^{-1}$  mol の中性配位子 L を水に溶かして 100 mL にした。平衡状態において、錯形成していない金属イオン M の濃度を求めよ。

ただし、M と L は 1:1 の錯体を生成し、生成定数は  $K_f = 1.0 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$  である。

問3  $\text{Fe}^{3+}$  の 0.1 mol/L 水溶液の pH を変化させたとき、鉄の水酸化物が沈殿しはじめるときの pH を求めよ。

$\text{Fe}(\text{OH})_3$  の溶解度積を  $K_{sp} = 1.0 \times 10^{-36} (\text{mol L}^{-1})^4$ 、  
水のイオン積を  $K_w = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol L}^{-1})^2$  とする。

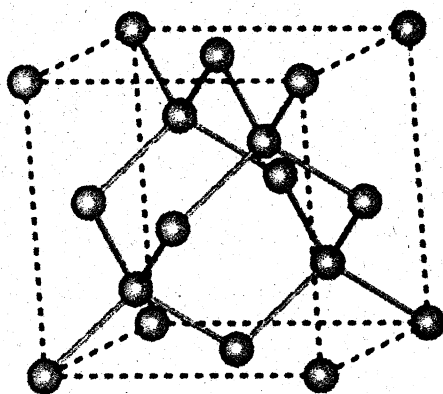
問4  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  が反磁性であるのに対し  $\text{K}_3[\text{CoF}_6]$  が常磁性であるのはなぜか。それぞれの錯体の d 軌道分裂を図示し、電子の占有状態を示して説明せよ。

[化学基礎的分野-A]

問 5 ダイヤモンドとグラファイトに関する以下の文章を読んで、次の問 (i) ~ (iv) に答えよ。

ダイヤモンドにおける各炭素原子は  混成軌道に基づく強固な共有結合性の三次元結晶を形成している。一方、グラファイトは、炭素六角網平面が互いに比較的弱い  で結合し積層した二次元層状構造をとる。層中の隣接原子間の $\sigma$ 結合は  混成軌道に基づき形成され、4つの原子価電子のうち1つは  結合を形成し、 電子が六角網平面内に非局在化している。したがってダイヤモンドは電気伝導性を示さないが、グラファイトでは高い電気伝導性を示す。

- (i) 空欄  ~  にあてはまる適当な語句または記号を記せ。
- (ii) 炭素と同族元素であるケイ素、ゲルマニウムはダイヤモンド型の結晶構造をとるが、炭素とは異なりグラファイト型の結晶構造をとらない。この理由について、結合様式の違いから説明せよ。
- (iii) グラファイトと同様の二次元層状構造を持つ化合物の例を1つ挙げよ。
- (iv) ダイヤモンドの結晶構造は立方晶系であり、下図に示すような単位格子を持つ。
- (a) 単位格子中に含まれる原子数を答えよ。
- (b) 格子定数は  $3.57 \text{ \AA}$  である。炭素-炭素結合距離を有効数字3桁で求めよ。必要であれば、 $\sqrt{2} = 1.41$ 、 $\sqrt{3} = 1.73$  の値を用いよ。



[化学基礎的分野—B]

次の問 1~3 に答えよ。(50 点)

問 1 次の問 (i) ~ (iii) に答えよ。

(i) 以下の文章を読み、空欄 **ア** ~ **オ** に当てはまる適切な語句を次の表から選んで答えよ。さらに空欄 **A** ~ **H** に当てはまる数値を答えよ。(F, G, H は順不同)

2p <sub>z</sub>	全磁気量子数	主量子数	スピン量子数	2p <sub>y</sub>
プランク	オービタル角運動量子数	振動量子数	磁気量子数	ドブローイ
2s	フェルミ	2p <sub>x</sub>	ボーア	1s

原子オービタルは、原子内の電子に対する 1 電子波動関数である。水素型原子オービタルは  $n, l, m_l$  という三つの量子数で定義される。量子数  $n$  を **ア**,  $l$  を **イ**,  $m_l$  を **ウ** という。  $n = 1$  の場合,  $l$  の取り得る値は **A** であり,  $m_l$  の取り得る値は **B** である。  $n = 2$  の場合,  $l$  の取り得る値は **C**, **D** である。  $l = \text{C}$  の場合,  $m_l = \text{E}$  であり,  $l = \text{D}$  の場合,  $m_l = \text{F}, \text{G}, \text{H}$  である。

$n = 1, l = \text{A}, m_l = \text{B}$  の場合の原子オービタルを **エ** オービタルといい、その波動関数は極座標表示において、規格化定数を  $N, a_0$  を **オ** 半径として、次式で与えられる。

$$\psi(r, \theta, \varphi) = Ne^{-r/a_0} \quad (1)$$

規格化定数  $N$  は、 $\psi^*\psi$  の全空間積分を 1 とすることで求められる。全空間積分は、体積素片を  $d\tau$  とすると次式で表される。

$$\int_{\text{全空間}} \psi^*\psi d\tau = 1 \quad (2)$$

(ii) 図 1 は極座標の定義と体積素片の関係を示したものである。式 (2) の体積素片  $d\tau$  を  $r, \theta, \varphi$  を用いて表せ。

(iii) (ii) の  $d\tau$  を利用して式 (1) の規格化定数  $N$  を求めよ。式の導出過程も示せ。必要があれば以下の式を用いよ。

$$\int_0^\infty x^p e^{-ax} dx = \frac{p!}{a^{p+1}}$$

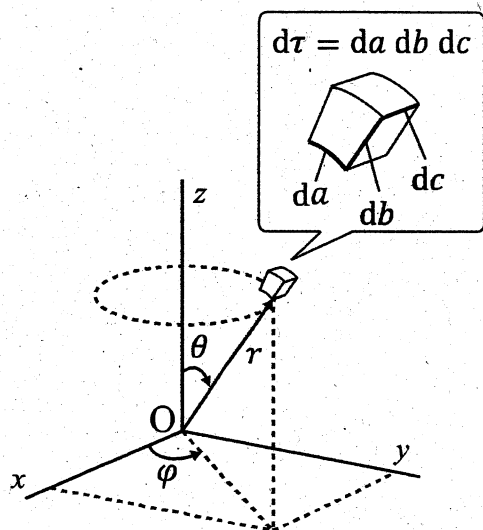


図 1 極座標の定義と体積素片の関係。

[化学基礎的分野—B]

問2 次の文章を読み、下の問 (i) ~ (iii) に答えよ。

ある温度  $T_m$  と圧力  $p$  において水と氷が相平衡にあるとき、 $T_m$  を融点または凝固点という。このとき、水 1 mol が完全に氷に相転移すると、周囲に熱  $|Q|$  を放出する。同時に体積も変化し、水は 1 mol 当たり  $V_1$  であるのに対して氷は  $V_2 (> V_1)$  となる。

図 2 に示すヒートポンプは、外部から作業物質に仕事  $w$  を加えることで、温度  $T_m$  の水から熱  $|Q|$  を奪う。さらに、温度  $T_0 (> T_m)$  の高温熱源に熱  $|Q'|$  を捨てる。このようにして、水を冷却して氷を作ることができる。

(i) 水 1 mol が凝固したときの水の (a) エンタルピー変化  $\Delta H$ , (b) 内部エネルギー変化  $\Delta U$ , および (c) エントロピー変化  $\Delta S$  を、それぞれ上の文章中で与えられた記号の中から適切なものを用いて表せ。符号も考慮せよ。

(ii) 次のクラペイロン(—クラウジウス)の式に基づいて、相平衡にある水と氷の圧力  $p$  が上昇した場合に、融点  $T_m$  がどのように変化するか理由と共に述べよ。

$$\frac{dp}{dT_m} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

ここで、 $\Delta H$  と  $\Delta V$  は氷から水への相転移に伴う水 1 mol のエンタルピーおよび体積の変化である。

(iii) ヒートポンプを用いて温度  $T_m$  の水 1 mol を凝固させる過程が全て可逆であるとする。このときに必要となる仕事  $w$  を、 $|Q|$ ,  $T_m$ , および  $T_0$  を用いて表せ。ここで、作業物質から見た熱と仕事の収支が保存することと、系全体のエンタルピーが変化しないことを利用せよ。計算過程を示すこと。

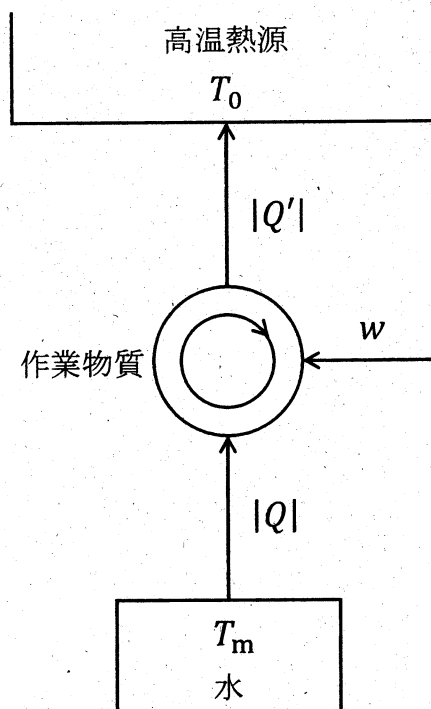


図2 ヒートポンプによる水の冷却。

[化学基礎的分野—B]

問3 次の問 (i) ~ (iv) に答えよ。必要であれば、以下の定数や関係式を用いよ。

プランク定数  $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J s}$ , 光の速度  $c = 3.0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ ,

ボルツマン定数  $k = 1.4 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ , アボガドロ定数  $N_A = 6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ,

$1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$

- (i) 波長  $300 \text{ nm}$  の単色光の振動数  $\text{Hz}$ , および波数  $\text{cm}^{-1}$  をそれぞれ求めよ。
- (ii) この単色光の光子1個あたりのエネルギーを  $\text{eV}$  の単位で示せ。計算過程も示すこと。
- (iii) この単色光を  $100 \text{ W}$  で  $0.50$  秒間, 試料に照射した。このとき, 照射された光子の総数を求めよ。放射効率は  $100\%$  であると仮定する。計算過程も示すこと。
- (iv) エネルギーが  $6.0 \text{ eV}$  に相当する波長の光をある金属に照射したところ, 金属表面から電子が放出された。この現象について説明するとともに, 光子のエネルギーと放出された電子の運動エネルギーとの関係をグラフに示せ。この金属の仕事関数は  $3.0 \text{ eV}$  である。

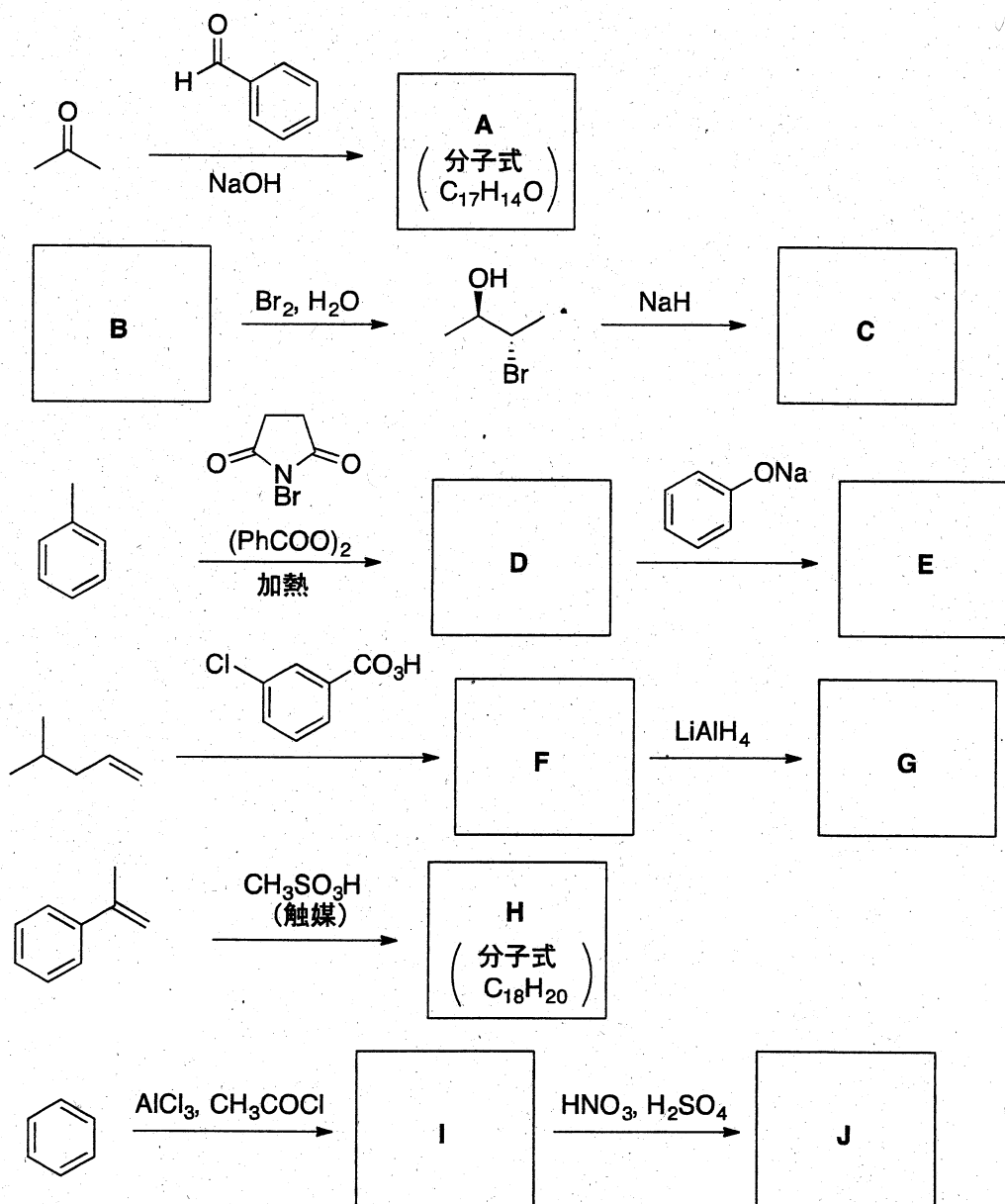
[ 余 白 ]



[化学基礎的分野-C]

次の問1~3に答えよ。(50点)

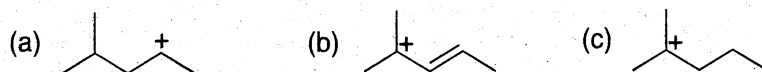
問1 次のA~Jにあてはまる最も適切な構造式を記せ。必要に応じて立体化学(幾何異性体, 光学異性体)がわかるように表記し, 光学異性体が生じる場合は一方だけを書くこと。なお, 反応の後処理は適切に行われ電気的中性の有機化合物が得られたものとする。



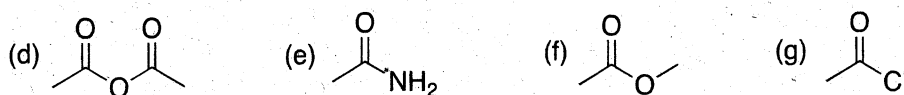
[化学基礎的分野－C]

問2 次の問 (i) ~ (iv) に答えよ。

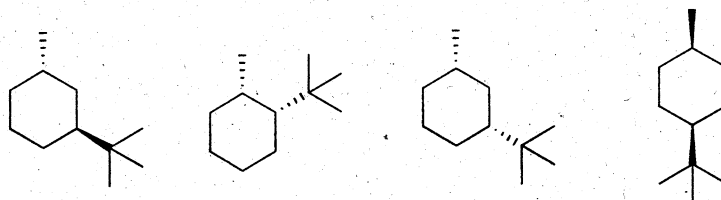
(i) 以下のカルボカチオン (a) ~ (c) を安定なものから不安定なものになるように左から順に記号を並べて記せ。またそのような順になる理由を述べよ。



(ii) 以下のカルボン酸誘導体 (d) ~ (g) を求核アシル置換反応に対する反応性の高いものから低いものになるように左から順に記号を並べて記せ。



(iii) 以下の二置換シクロヘキサンにはそれぞれ2個のいす形配座異性体が存在する。そのうち最も不安定なものをいす形配座で記せ。



(iv) 水中における 2-ブロモ-2-メチルプロパンの  $S_N1$  反応は、エタノール中よりも速い。その理由を「極性」と「遷移状態」の2つの言葉を含めて説明せよ。

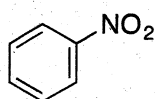
[化学基礎的分野-C]

問3 次の  $^1\text{H NMR}$  に関する問 (i) ~ (iii) に答えよ。

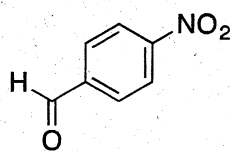
①  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  11.08 (1H, broad), 8.14 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz), 6.96 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz).

②  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  10.59 (1H, s), 8.11 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz), 7.61–7.57 (1H, m), 7.16 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz), 7.02–6.98 (1H, m).

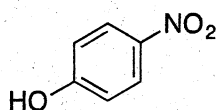
③  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  10.40 (1H, s), 7.65 (1H, ddd,  $J = 8.0, 2.4, 0.8$  Hz), 7.54 (1H, t,  $J = 2.4$  Hz), 7.45 (1H, t,  $J = 8.0$  Hz), 7.20 (1H, ddd,  $J = 8.0, 2.4, 0.8$  Hz).



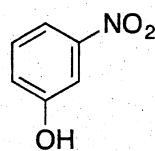
V



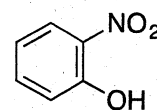
W



X



Y



Z

(i)  $^1\text{H NMR}$  データ① ~ ③に対応する化合物を V ~ Z の中から選び記号で記せ。

(ii)  $^1\text{H NMR}$  データ③に対応する化合物を選んだ理由を説明せよ。

(iii) 水酸基のシグナルを同定する方法を簡潔に述べよ。

[ 余 白 ]