

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

2021年度 一般選抜 筆答試験「化学基礎的分野」

問題冊子

2020年9月2日(水) 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8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)	2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。

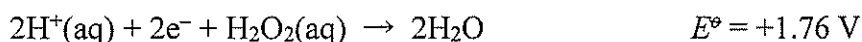
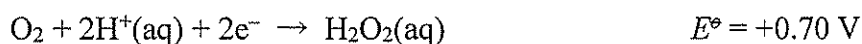
[余 白]

[化学基礎的分野-A]

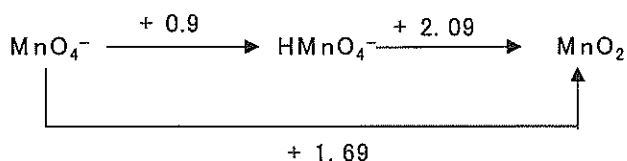
次の問 1～8 に答えよ。(50 点)

問 1 1.0 mol L^{-1} のアンモニア水 90 mL に 1.0 mol L^{-1} の塩酸 10 mL を混ぜたときの pH を求めよ。計算式も記せ。アンモニアの $\text{p}K_{\text{b}} = 4.75$ とし、必要であれば、 $\log_{10} 2 = 0.30$, $\log_{10} 3 = 0.48$, $\log_{10} 5 = 0.60$ の値を用いよ。

問 2 次に示す半反応式より、問 (i) ～ (iii) に答えよ。



(i) 酸素に関するラチマー図を描け。ラチマー図の例を以下に示す。



(ii) 酸素に関するフロスト図の概略を描け。

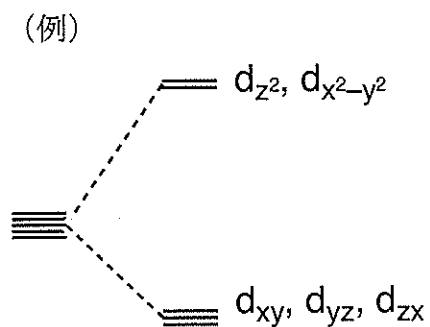
(iii) 過酸化水素の不均化反応の自発性について、反応の標準電極電位をもとに述べよ。

問 3 次のエンタルピーの値を用いて臭化マグネシウムの格子エンタルピーを求めよ。計算式も記せ。必要であればボルンハーバーサイクル図を描いてもよい。

	$\Delta H / (\text{kJ mol}^{-1})$
Mg(s)の昇華	+148
Mg(g)から $\text{Mg}^{2+}(\text{g})$ へのイオン化	+2187
$\text{Br}_2(\text{l})$ の蒸発	+31
$\text{Br}_2(\text{g})$ の解離	+193
Br(g)への電子の付加	-331
$\text{MgBr}_2(\text{s})$ の生成	-524

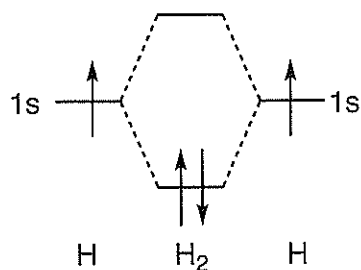
[化学基礎的分野-A]

問4 四角錐結晶場におけるd軌道の分裂の様子を例にならって記せ.



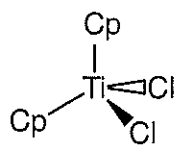
問5 酸素分子の分子軌道を例にならって記せ.

(例) 水素分子

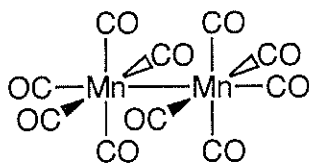


問6 次の各錯体の金属中心周りの総価電子数を記せ.

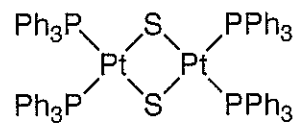
(i)



(ii)



(iii)



Cpはシクロペンタジエニル基を, Phはフェニル基を表している.

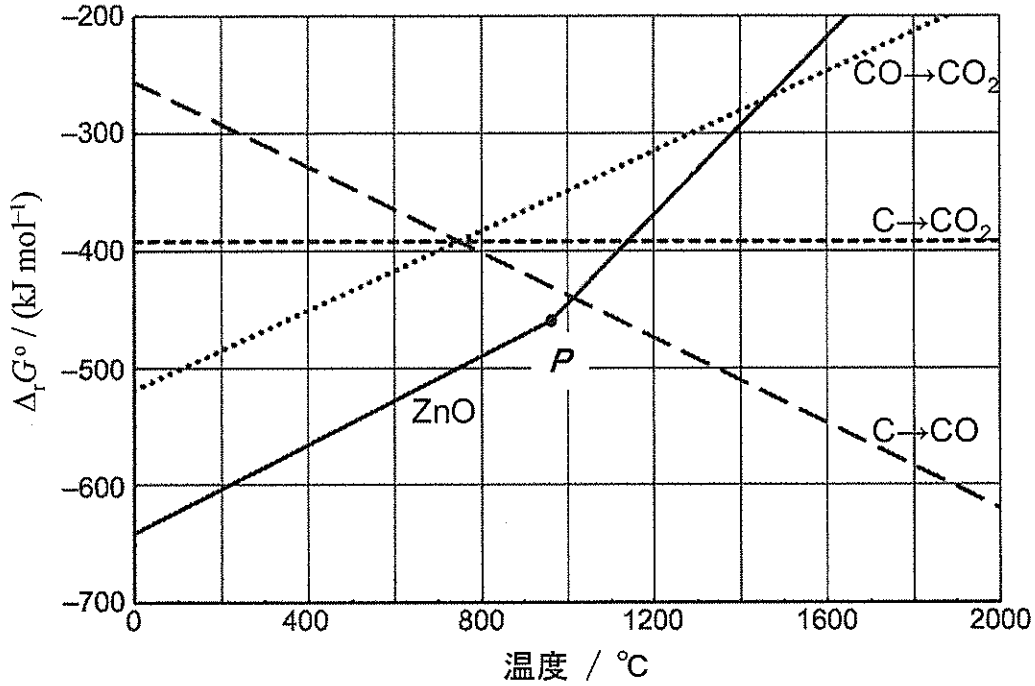
問7 次の物質をそれぞれルイス酸性度の強い順に並べよ.

(i) BF_3 , BCl_3 , BBr_3

(ii) SnF_4 , SnCl_4 , SnBr_4

[化学基礎的分野-A]

問8 次に示すエリンガム図をみて問 (i) と (ii) に答えよ.



- (i) ZnO が一酸化炭素で還元される最低温度を記せ.
(ii) ZnO の折れ曲がっている点 *P* は何を示しているか記せ.

[余 白]

[化学基礎的分野－B]

次の問1～3に答えよ。(50点)

問1 次の文章を読み、問(i)～(iii)に答えよ。必要であれば、次の定数と数値を用いよ。
 モル気体定数 $R = 8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、窒素の原子量 $N = 14$ 、 $\sqrt{10} = 3.2$

分子運動論では、 n モルの気体の圧力 p は、分子の速さ v の二乗平均 $\langle v^2 \rangle$ を用いて

$$p = nM\langle v^2 \rangle / (3V) \quad (M \text{ は分子のモル質量, } V \text{ は気体の体積を表す}) \quad (1)$$

で表される。温度 T における理想気体の状態方程式

$$p = nRT/V \quad (2)$$

と式(1)を用いると

$$M\langle v^2 \rangle / 2 = 3 \times \boxed{\text{ア}} \quad (3)$$

が得られる。式(3)は、1モルあたりの並進運動エネルギーの平均値が一つの方向成分あたり $\boxed{\text{ア}}$ であることを示しており、これは $\boxed{\text{イ}}$ 則(または $\boxed{\text{イ}}$ の原理)の一例である。式(3)を変形すると

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{3RT/M} \quad (4)$$

が得られる。 $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ を根平均二乗速さと呼ぶ。

1モルあたりのエネルギー E_i をもつ状態 i の占有数は、温度 T では $\exp(\boxed{\text{ウ}})$ に比例する。 E_i として並進運動エネルギー $Mv^2/2$ を用いると、速さのマクスウェル-ボルツマン分布 $f(v)$

$$f(v) = 4\pi [M/(2\pi RT)]^{3/2} v^2 \exp[-Mv^2/(2RT)] \quad (5)$$

が得られる。①速さが v と $v + dv$ の間の大きさである分子の割合は $f(v)dv$ と書ける。速さ v の二乗平均 $\langle v^2 \rangle$ は $f(v)$ を用いて

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^\infty \boxed{\text{エ}} dv = 3RT/M \quad (6)$$

のように求めることもでき、この結果は式(4)と一致する。

(i) 空欄 $\boxed{\text{ア}}$ 、 $\boxed{\text{ウ}}$ 、 $\boxed{\text{エ}}$ に当てはまる適切な数式および、 $\boxed{\text{イ}}$ に当てはまる語句をそれぞれ記せ。数式中ではモル気体定数は R としてよい。

(ii) $T = 280 \text{ K}$ での空気中の窒素分子の根平均二乗速さ $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ を求めよ。答えは(A)～(D)の中から選び記号で答えよ。選んだ根拠または計算過程も記せ。気体は理想気体であるとしてよい。二原子分子の内部自由度は考慮する必要はない。

(A) 約 1.6 km s^{-1} (B) 約 500 m s^{-1} (C) 約 16 m s^{-1} (D) 約 5 m s^{-1}

(iii) 下線部①の性質に留意して、速さの分布関数 $f(v)$ の単位を、m(長さ)、kg(質量)、K(温度)、s(時間)から必要なものを用いて組立単位で表せ。

[化学基礎的分野－B]

問2 次の文章を読み、問 (i) ～ (iv) に答えよ。必要であれば、次の公式を用いよ。

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

質量 m の粒子が平衡位置からの変位 x に比例する復元力 $F = -k_f x$ を受けると、振動運動を行う。ここで、 k_f は である。このとき、調和振動子がもつ エネルギーは $\frac{1}{2} k_f x^2$ で与えられる。従って、この調和振動子のシュレーディンガー方程式は、

$$-\frac{\hbar^2}{8m\pi^2} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + \frac{1}{2} k_f x^2 \psi(x) = E \psi(x) \quad (1)$$

である。ここで、 h はプランク定数を示す。この微分方程式を解くことにより、調和振動子のエネルギー E と波動関数 $\psi(x)$ は、0を含む自然数 n を用いて

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (2)$$

$$\psi_n(x) = N_n H_n \left(\frac{x}{\alpha}\right) e^{-\frac{x^2}{2\alpha^2}} \quad (3)$$

で与えられる。ここで、 ν は調和振動子の振動数、 N_n は規格化定数、 $H_n\left(\frac{x}{\alpha}\right)$ は 、 α は m と k_f をもつ調和振動子に固有の定数である。二原子分子の振動は、基底状態付近において調和振動子でよく近似される。

(i) 空欄 ～ に当てはまる適切な語句を次の選択肢から選び、答えよ。

運動	回転	クーロン	振動
ポテンシャル	ボルツマン定数	ファラデー定数	力の定数
回転定数	ルジャンドル多項式	エルミート多項式	球面調和関数
ラゲール多項式	原子軌道関数		

(ii) 調和振動子の基底状態 ($n = 0$) の波動関数は、 $\psi_0(x) = N_0 e^{-\frac{x^2}{2\alpha^2}}$ である。規格化定数 N_0 を α を含む式で表せ。式の導出過程も示せ。

[化学基礎的分野－B]

(iii) 等核二原子分子 A_2 と B_2 がある。B 原子は A 原子の同位体であり、B 原子の質量は A 原子の質量の d 倍である。調和振動子近似を用いて A_2 および B_2 の振動エネルギー準位を表したとき、 A_2 の伸縮振動の振動数は、 B_2 の伸縮振動の振動数の何倍になるか答えよ。導出過程も示せ。ただし、 A_2 と B_2 の k_f は等しいとする。

(iv) 次に示す二原子分子より赤外不活性である分子を全て選び、その理由を述べよ。

N_2 O_2 NO CO

[化学基礎的分野-B]

問3 次の文章を読み、問 (i) ~ (iii) に答えよ。

水素原子の原子スペクトルでは、エネルギー準位間のエネルギー差 ΔE が ア の振動数条件 $\Delta E = h\nu$ を満足するときに振動数 ν をもつ電磁波の吸収や放出が分光学的遷移として観測される。ヘリウム原子の原子スペクトルでは、1電子励起された状態が関与する。ヘリウム原子が1電子励起された状態にはスピン角運動量が異なる イ 状態と ウ 状態が存在し、基底状態への放射は イ 状態から生じる。1s¹2p¹の電子配置をとる励起状態から基底状態への放射スペクトル線は He(I)線と呼ばれ、21.3 eV の放射エネルギーをもつ。He(I)線は、紫外光電子分光法に用いられ、観測される光電子の運動エネルギーは エ の定理により分子軌道エネルギーと関係づけられる。

(i) 空欄 ア ~ エ に当てはまる適切な語句を記せ。

(ii) ヘリウム原子の基底状態を項の記号で示せ。

(iii) He(I)線を用いて観測した窒素分子の光電子スペクトルと分子軌道エネルギー準位図をそれぞれ図1と2に示す。ここで、エネルギー準位図には主に原子価殻軌道で構成される分子軌道のみを示した。A~Cの光電子がどの分子軌道から生じたものであるか、それぞれ答えよ。ただし、観測された光電子の中で、最も大きい光電子の運動エネルギーは5.6 eVであった。

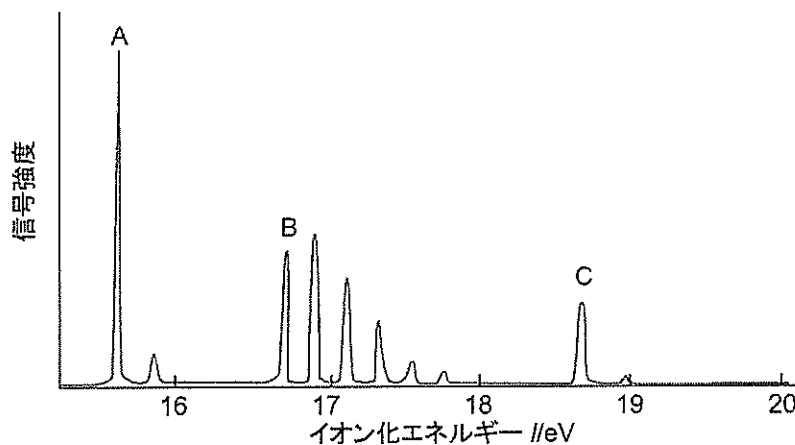


図1 光電子スペクトル

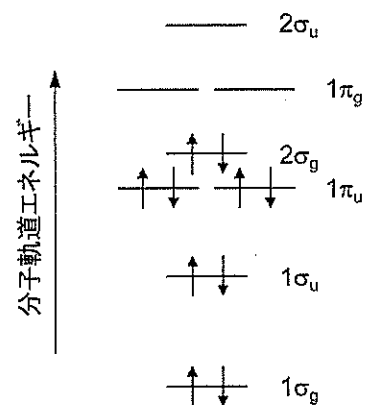
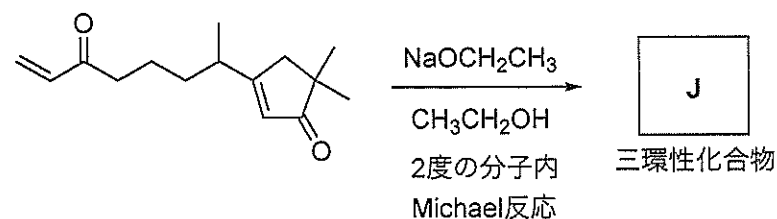
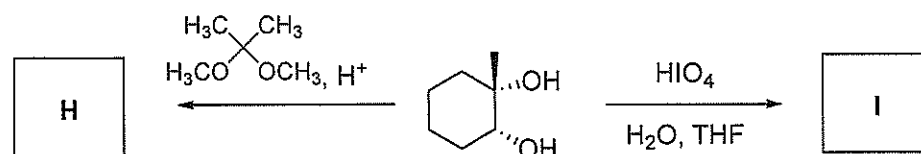
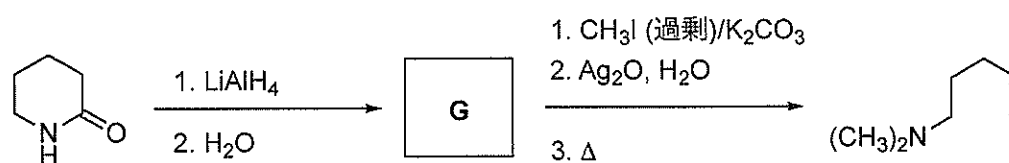
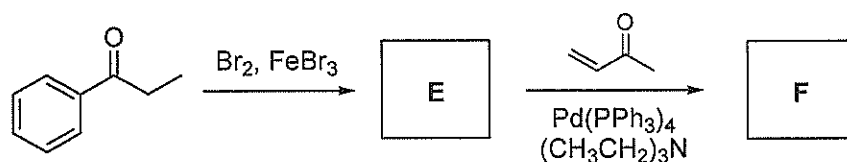
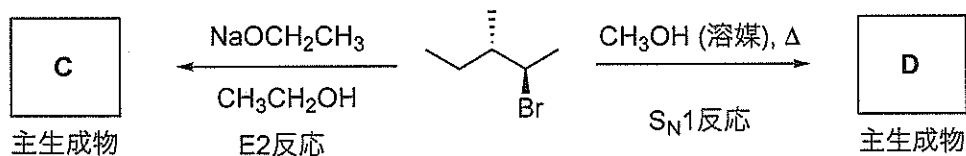
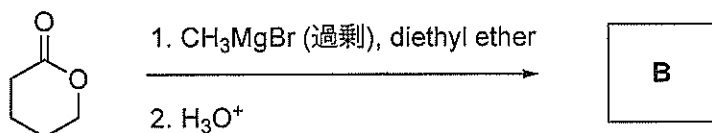
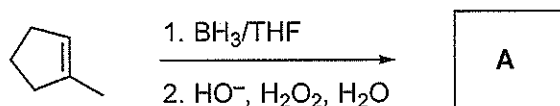


図2 分子軌道エネルギー準位図

[化学基礎的分野 - C]

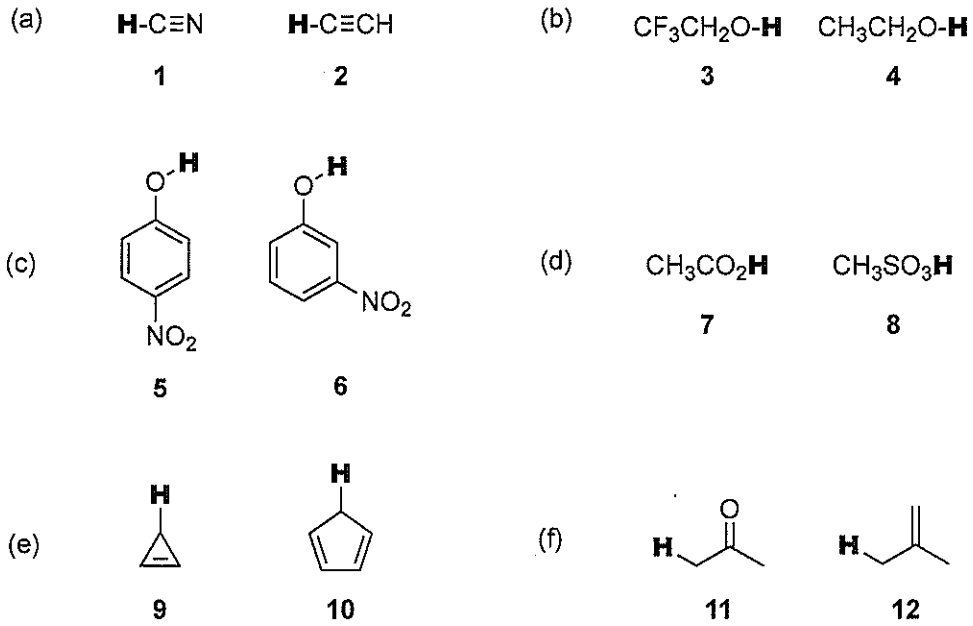
次の問1~3に答えよ。(50点)

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がわかるように記せ。ただし、Jについては立体化学の表記は必要ない。Δは加熱をあらわす。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 (a)～(f)に示す各化合物の組み合わせにおいて、各化合物に含まれるHについて、酸性度を比較した。より強い酸性を示す化合物を番号で答えよ。(e)と(f)について、そう考えた理由を述べよ。共役塩基の構造を示し、安定性を比較しながら説明せよ。



[化学基礎的分野－C]

問3 化合物 **A** ～ **D** の分子式はいずれも C_4H_8O である。以下に示す化合物 **A** ～ **D** のスペクトルデータをもとに、問 (i) ～ (iii) に答えよ。

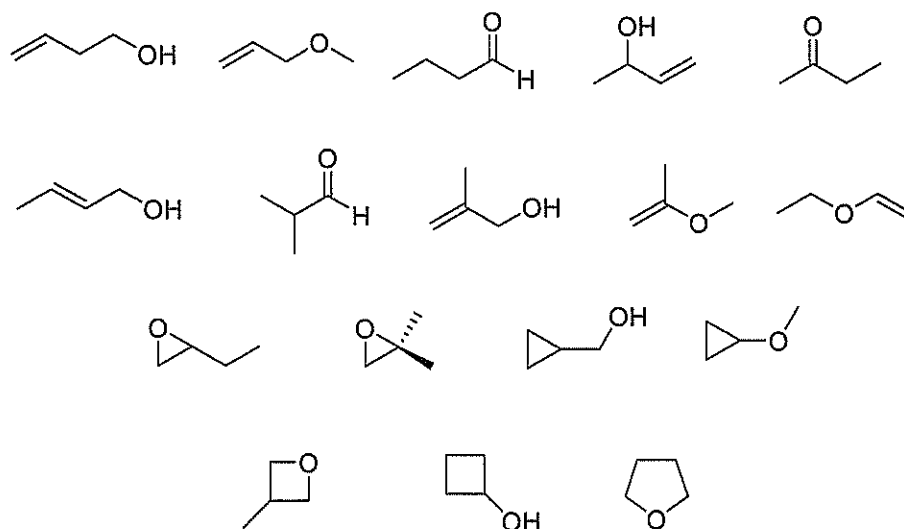
A : 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 2.45 (q, $J = 7.3$ Hz, 2H), 2.14 (s, 3H), 1.06 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 209.5, 36.9, 29.5, 7.9; IR 1718 cm^{-1} .

B : 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 3.74 (m, 4H), 1.85 (m, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 68.0, 25.7; IR 2975, 2865, 1070 cm^{-1} .

C : 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 9.78 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H), 2.41 (td, $J = 7.4, 1.8$ Hz, 2H), 1.66 (sextet, $J = 7.4$ Hz, 2H), 0.96 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ 203.0, 45.7, 15.4, 13.9; IR 1716 cm^{-1} .

D : 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 6.46 (dd, $J = 14.4, 6.9$ Hz, 1H), 4.17 (dd, $J = 14.4, 1.9$ Hz, 1H), 3.96 (dd, $J = 6.9, 1.9$ Hz, 1H), 3.74 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H), 1.27 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 151.9, 86.4, 63.6, 14.6; IR 2984, 1614, 1322, 1207 cm^{-1} .

- (i) 以下の化合物の中から、**A** ～ **D** のスペクトルデータを与えるものを選び、構造式を記せ。**A** と **B** については、下線部の ^{13}C NMR スペクトルデータに対応する炭素を○で囲め。**C** と **D** については、下線部の 1H NMR スペクトルデータに対応する水素を構造式に記し、○で囲め。



- (ii) **C** について EI (電子イオン化) 法による質量分析を行ったところ、分子イオン (m/z 72) とフラグメントイオン (m/z 44) が観測された。後者はマクラファティー転位によって電荷を持たない中性分子 **E** の脱離を伴って生成したものである。中性分子 **E** の化合物名を記せ。
- (iii) 化合物 **A** の化合物名を記せ。

[余 白]

空白

2021
8/8