

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

2022年度 一般選抜 筆答試験「化学基礎的分野」

問題冊子

2021年9月1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12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)	5枚
[化学基礎的分野 - C] (有機化学分野)	3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。

## [化学基礎的分野-A]

次の問1～4に答えよ。(50点)

## 問1

(1) 次の原子およびイオン(a)～(d)について基底状態の電子配置を例にならって示せ。

〈例〉Cの電子配置:  $[\text{He}]2s^2 2p^2$

(a) S (b) Ge (c)  $\text{F}^-$  (d)  $\text{Fe}^{3+}$

(2) 第一イオン化エネルギーの定義を述べよ。

(3) 図1は、第一イオン化エネルギーを原子番号に対してプロットしたグラフである。BeからBに、MgからAlになるとイオン化エネルギーがわずかに減少するのはなぜか、説明せよ。

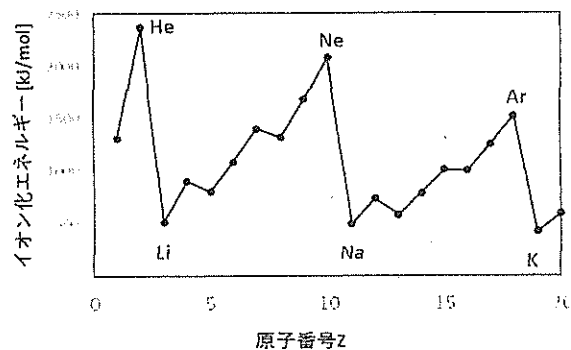


図1 原子の第一イオン化エネルギー

(4) Heの第一イオン化エネルギーとLiの第二イオン化エネルギーはどちらが大きいかに記せ。また、その理由を電子軌道の観点から説明せよ。

## 問2

(1) 次の文章①～④は、それぞれある元素を説明している。該当する元素を元素記号で答えよ。

- ① 周期表で2番目に大きな電気陰性度をもつ元素
- ② ハイブリッド車のモーターやMRI(磁気共鳴画像診断)などに使われる最強磁石の主要成分の一つである希土類元素
- ③ 室温で水素と容易に反応する、水素貯蔵材料として有用な遷移金属元素
- ④ 日本人研究者が発見した原子番号113番目の元素

(2) 次の文章について正誤を判定し、誤りがある場合はその箇所を正しく書き改めよ。

- a) アルカリ金属と水との反応性は、 $\text{K} < \text{Na} < \text{Li}$ の順に高くなる。
- b) 水の自己プロトリス定数(イオン積)  $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$  は、25℃で  $K_w = 1.00 \times 10^{-14} (\text{mol L}^{-1})^2$  である。水の解離反応は発熱的に進行するため、温度が上昇すると  $K_w$  は小さくなる。
- c) キレート効果とは、配位数が同じでも、キレート配位子の方が類似の単座配位子と比べてより安定な錯体を生成する効果のことである。これは両錯体の形成反応において反応エントロピーに大差はないものの、キレート配位子の方が反応エンタルピーがはるかに大きいためである。

## 問3

- (1) 濃度  $0.10 \text{ mol L}^{-1}$  の硫酸ナトリウム水溶液のイオン強度を求めよ。
- (2) 濃度  $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  の塩化ナトリウム水溶液への塩化銀の溶解度を求めよ。  
ただし、塩化銀の溶解度積を  $K_{sp} = 1.70 \times 10^{-10} (\text{mol L}^{-1})^2$  とし、有効数字2桁で解答すること。

## 問4

陰イオンが陽イオンに接して配位するとき、その配位数は両イオンの半径比に依存することがある。塩化物塩において、塩素イオン半径を  $0.18 \text{ nm}$  としたとき、 $\text{NaCl}$  構造（正八面体6配位）と  $\text{CsCl}$  構造（立方体8配位）が安定となる最小の陽イオン半径をそれぞれ求めよ。計算過程も示し、有効数字2桁で解答すること。必要であれば、以下の数値を用いてよい。

$$\sqrt{2} = 1.41, \sqrt{3} = 1.73$$

[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、空欄  ~  に当てはまる数式または数値を答えよ。

質量が  $m$  の電子を長さ  $L$  の一次元の箱の中に閉じ込める。箱の内側となる  $0 \leq x \leq L$  では、ポテンシャルエネルギー  $V(x)$  は  $0$ 、箱の外側である  $x < 0$  または  $x > L$  では  $V(x)$  は  $\infty$  とする。このときシュレーディンガー方程式は、箱の内側では、

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

で表される。ここで、 $\hbar$  はプランク定数、 $E$  はエネルギー、 $\psi(x)$  は波動関数である。この方程式の一般解を、

$$\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx \tag{2}$$

とおく。ただし、 $A, B, k$  は定数である。これを式(1)の左辺に代入して整理すると、次式が得られる。

$$\text{ア} \psi(x) = E\psi(x) \tag{3}$$

定数を決めるために境界条件を考える。電子は箱の外側には存在できないので、

$$\psi(0) = \psi(L) = \text{イ} \tag{4}$$

である。まず、 $\psi(0) = \text{イ}$  から、 $B = 0$  となるので、 $\psi(x) = A \sin kx$  となる。ここで、 $A = 0$  とすると  $\psi(x)$  が常に  $0$  になってしまうため、 $\psi(L) = \text{イ}$  より、 $kL = n\pi$  ( $n$ : 整数) である。また、 $n = 0$  では  $\psi(x)$  が常に  $0$  になり、 $n < 0$  では  $\psi(x)$  の符号が変わるだけなのでこれらは除かれる。したがって、

$$\psi(x) = A \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad n = 1, 2, 3, \dots \tag{5}$$

と表すことができる。ここで  $n$  は量子数とよばれ、波動関数  $\psi(x)$  の節の数は  $n$  を用いて表すと  となる。

また、電子は  $0 \leq x \leq L$  の領域にのみ存在するので、規格化条件により  $A$  は  $L$  を用いて、 と表すことができる。

直鎖分子の共役  $\pi$  電子系では、 $\pi$  電子を一次元の箱の中の粒子として取り扱うことができる。例えば、ブタジエンの共役  $\pi$  電子系の長さを  $a$  とすると、量子数  $n$  のエネルギー準位  $E$  は、

$$E = \frac{n^2 \hbar^2}{8ma^2} \tag{6}$$

と表される。したがって、量子数が  $n$  と  $n + 1$  の隣接するエネルギー準位の間隔は、 となる。ブタジエンでは  $\pi$  電子が  個存在するため、基底状態では  $n = \text{キ}$  までの各準位が占有されている。ブタジエンの基底状態から第一励起状態へ電子遷移を起こすのに

必要な電磁波の振動数は,  $h, m, a$  を用いて  と表せる.

## [化学基礎的分野-B]

問2 気体の熱容量に関する次の問 (i) ~ (iii) に答えよ。記号の意味は以下の通りである。

$T$ : 熱力学温度,  $S$ : エントロピー,  $p$ : 圧力,  $V$ : 体積,  $U$ : 内部エネルギー

$H$ : エンタルピー,  $C_V$ : 定容熱容量,  $C_p$ : 定圧熱容量,  $R$ : 気体定数

(i) 3種類の物質について、分子1個当たりの並進、回転、振動の各運動の自由度と、気体1 mol当たりの $C_V$ を以下の表にまとめた。空欄  $\boxed{\text{ア}}$  ~  $\boxed{\text{カ}}$  に適した整数あるいは分数を答えよ。ただし、エネルギー等分配則に従って全ての運動が $C_V$ に寄与するものとする。

	並進	回転	振動	$C_V/R$
アルゴン	3	0	0	$\boxed{\text{ア}}$
水	3	$\boxed{\text{イ}}$	$\boxed{\text{ウ}}$	6
二酸化炭素	3	$\boxed{\text{エ}}$	$\boxed{\text{オ}}$	$\boxed{\text{カ}}$

(ii)  $C_V$ と $C_p$ に関する以下の文章の空欄  $\boxed{\text{A}}$  ~  $\boxed{\text{E}}$  に最も適した式を選択肢の中から選んで番号で答えよ。重複した番号を選んだ場合は、 $\boxed{\text{A}}$  ~  $\boxed{\text{E}}$  について全て不正解とする。また、空欄  $\boxed{\text{F}}$  に当てはまる数式を答えよ。

定義より $C_V = \boxed{\text{A}}$ ,  $C_p = \boxed{\text{B}}$  である。 $H = \boxed{\text{C}}$  なので、

$$C_p - C_V = \boxed{\text{B}} - \boxed{\text{A}} = \boxed{\text{D}} + p \boxed{\text{E}} - \boxed{\text{A}} \quad (1)$$

となる。 $\boxed{\text{D}}$ と $\boxed{\text{A}}$ の関係を求めるために $U = U(V, T)$ の全微分、

$$dU = \boxed{\text{F}} \quad (2)$$

を考える。 $p =$ 一定の条件で式(2)の両辺を $dT$ で割ると次式が得られる。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (3)$$

これを式(1)に代入すると次の関係式が得られる。

$$C_p - C_V = \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p \quad (4)$$

選択肢

1. $U + pV$	2. $U - pV$	3. $U + TS$	4. $U - TS$	5. $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$
6. $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V$	7. $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$	8. $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$	9. $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$	10. $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p$

(iii) 実在気体のモル定圧熱容量 $C_{p,m}$ は温度に依存し、 $a$ ,  $b$ ,  $c$ をそれぞれ定数として次式で近似できる。

$$C_{p,m} = a + bT + \frac{c}{T^2} \quad (5)$$

圧力一定の条件で、式(5)に従う気体 $n$  molの温度を $T_1$ から $T_2$ まで変化させたときのエントロピー変化 $\Delta S$ を計算式と共に答えよ。

## [化学基礎的分野-B]

問3 次の問 (i) ~ (iv) に答えよ。

(i) 反応式  $A \rightarrow P$  で表される化学反応が、Aの濃度についての1次反応だとする。このとき、Aに関する反応速度式を書け。また、Aに関する積分形速度式を導出せよ。ただし、この反応の反応速度定数を $k$ 、Aの濃度を $[A]$ 、Aの初濃度を $[A]_0$ 、反応時間を $t$ とする。Aに関する積分形速度式については導出過程も示せ。

(ii) 次の文章の空欄  ~  に当てはまる適切な数式を記せ。

可逆反応  $A \rightleftharpoons B$  を考える。順反応と逆反応はともに素反応だとする。順反応と逆反応の反応速度定数は、それぞれ $k_r$ と $k_r'$ であり、AおよびBの濃度は $[A]$ および $[B]$ と表記する。また、それぞれの初濃度を $[A]_0 \neq 0$ および $[B]_0 = 0$ とする。

Aに関する反応速度式は、 $[A]$ 、 $[B]$ 、 $k_r$ および $k_r'$ を用いて、

$$\frac{d[A]}{dt} = -\boxed{\text{ア}} + \boxed{\text{イ}} \quad (1)$$

と書ける。式(1)と $[B] = [A]_0 - [A]$ の関係を用いると、反応時刻 $t$ におけるAおよびBの濃度は、

$$[A] = \frac{k_r' + k_r e^{-(k_r + k_r')t}}{k_r + k_r'} [A]_0 \quad (2)$$

$$[B] = \frac{k_r - k_r e^{-(k_r + k_r')t}}{k_r + k_r'} [A]_0 \quad (3)$$

となる。反応開始後、時間が十分に経過すると、AおよびBは平衡濃度に達する。それぞれの平衡濃度を $[A]_{\text{eq}}$ および $[B]_{\text{eq}}$ とすると、

$$[A]_{\text{eq}} = \boxed{\text{ウ}} \quad (4)$$

$$[B]_{\text{eq}} = \boxed{\text{エ}} \quad (5)$$

となる。よって、 $k_r$ および $k_r'$ を用いて  $A \rightleftharpoons B$  の平衡定数 $K$ を表すと、

$$K = \boxed{\text{オ}} \quad (6)$$

となる。

(iii) 絶対温度 $T$ における気体分子A、BおよびCの標準生成ギブズエネルギーは、それぞれ $a$ 、 $b$ および $c$ である。 $2A + B \rightleftharpoons 2C$  で表される反応の平衡定数 $K$ を $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $T$ および気体定数 $R$ を用いて表せ。

(iv) 平衡定数 $K$ の温度変化が、以下に示すファンツホッフの式に従うとする。

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \quad (7)$$

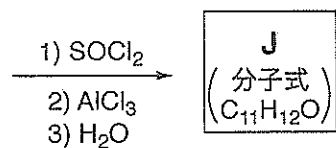
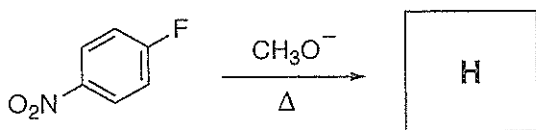
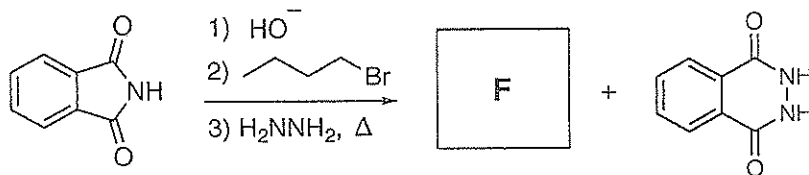
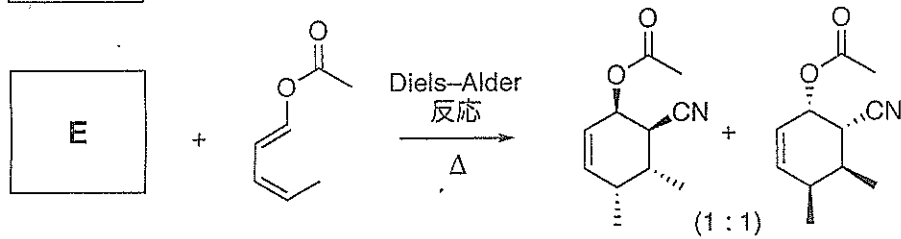
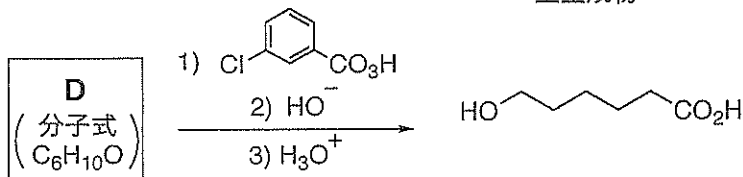
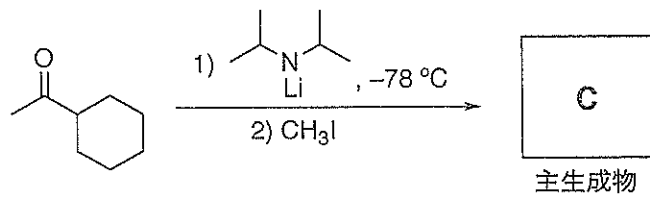
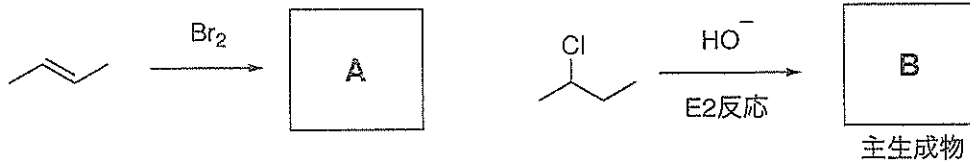
ここで、 $T$ は絶対温度、 $R$ は気体定数である。また、 $\Delta_r H^\circ$ は標準反応エンタルピーであり、温度に依存しないと仮定する。温度 $T_1$ および $T_2$ における平衡定数 $K_1$ および $K_2$ の自然対数の差  $\ln K_2 - \ln K_1$  を表す式を求めよ。



[化学基礎的分野 - C]

次の問1 ~ 3 に答えよ。(50点)

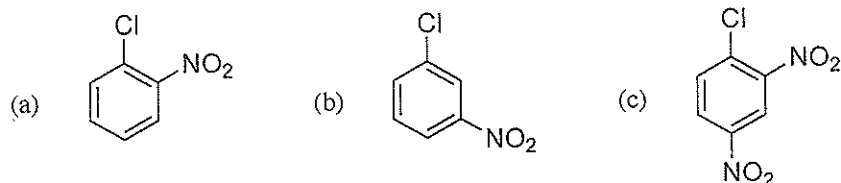
問1 次の A ~ J にあてはまる最も適切な構造式を記せ。立体異性体が生じる場合は立体化学がわかるように記せ。Δは加熱をあらわす。



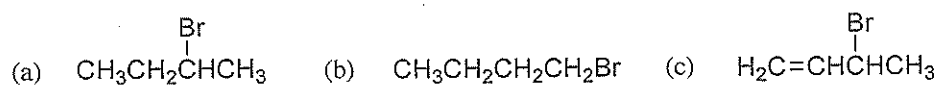
## [化学基礎的分野－C]

問2 次の問 (i) ～ (iv) に答えよ。

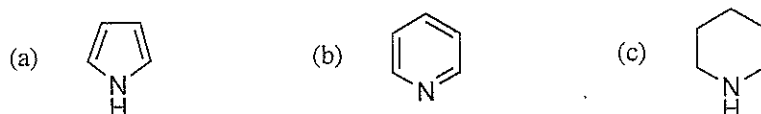
(i) 以下の化合物 (a) ～ (c) を, NaOH を用いる芳香族求核置換反応に対する反応性が高いものから低いものになるように左から順に記号を並べて記せ。



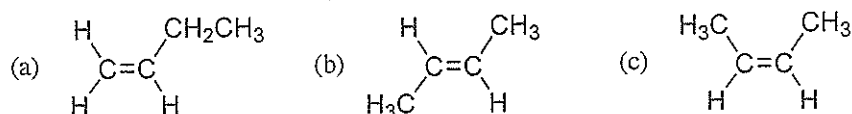
(ii) 以下の化合物 (a) ～ (c) を, S<sub>N</sub>1 反応に対する反応性が高いものから低いものになるように左から順に記号を並べて記せ。



(iii) 以下の化合物 (a) ～ (c) を, 塩基性が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。またそのような順になる理由を簡潔に述べよ。



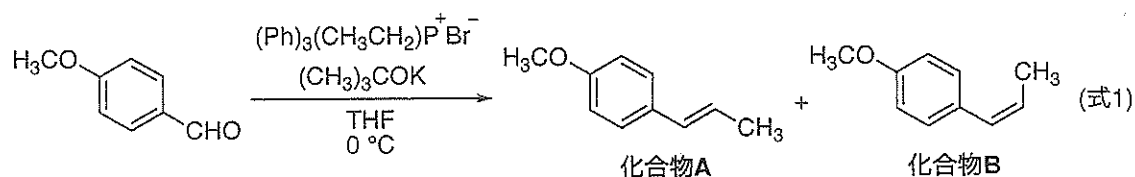
(iv) 以下のアルケン (a) ～ (c) を接触水素化すると同じアルカンが得られる。このときの水素化熱が大きいものから小さいものになるようにアルケン (a) ～ (c) を左から順に記号を並べて記せ。



## [化学基礎的分野-C]

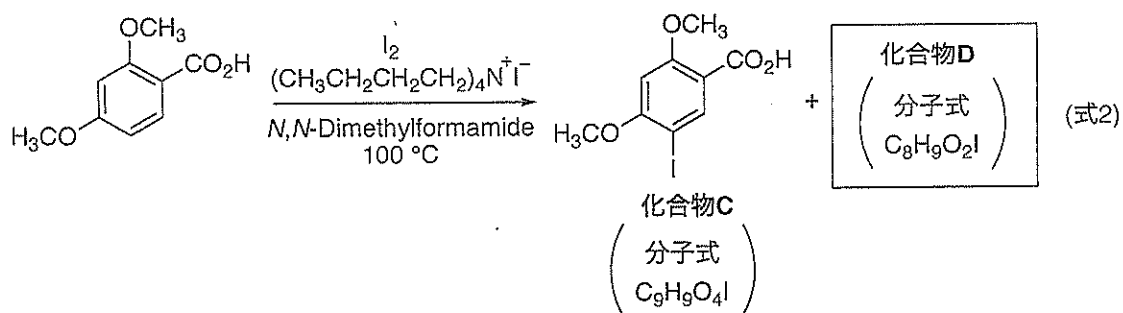
問3 次の問 (i) ~ (ii) に答えよ。

- (i) 式1に示す反応を行ったところ、化合物AとBを得た。以下の $^1\text{H}$  NMRデータが示す化合物がAとBのどちらであるかを答えるとともに、その理由を $^1\text{H}$  NMRデータから簡潔に説明せよ。また、 $^1\text{H}$  NMRデータ中の下線部① ~ ③のシグナルに対応するプロトンを帰属し、解答用紙の例にならって示せ。



$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.27 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H), 6.85 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H),  
 ① 6.38 (d,  $J = 15.5$  Hz, 1H), ② 6.09 (m, 1H), 3.82 (s, 3H), ③ 1.90 (d,  $J = 6.9$  Hz, 3H)

- (ii) 式2に示す反応を行ったところ、分子式  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{I}$  の化合物Cと、分子式  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{I}$  の化合物Dを得た。 $^1\text{H}$  NMRデータから化合物Dの構造を推定し、図示せよ。



D:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.61 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H), 6.42 (d,  $J = 2.7$  Hz, 1H), 6.31 (dd,  $J = 8.6, 2.7$  Hz, 1H), 3.84 (s, 3H), 3.79 (s, 3H)

[ 余 白 ]