平成３０（２０１８）年度　大阪市立大学理学部

化学科

編入学「小論文」問題用紙

平成２９（２０１７）年7月１日（土）
１０：００～１２：００

注意事項

（１）　机上に受験票を出しておくこと.
（２）　問題用紙は,「解答はじめ」の指示があるまで開かないこと.
（３）　問題用紙は，表紙を除いて７ページである．脱落のある場合は，手を挙げて監督者に申し出ること.
（４）　解答は，解答用紙の所定欄に記入すること.
（５）　「解答やめ」の指示後は，直ちに鉛筆を置き，解答用紙を閉じること.
（６）　問題用紙は持ち帰ること.

第　１　問　（２５点）

英語問題（２ページ分）

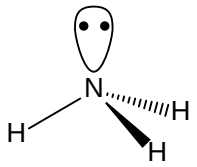
割　愛

第　2　問　（２５点）

次の問１と問２に答えよ．

問１．分子の構造に関する以下の問 a) と b) に答えよ．

a)　原子価殻電子対反発 (VSEPR) 理論に基づき SF_2 と SF_4 の構造を図示せよ．右図の例にならい，立体構造がわかるように示せ．



例：NH_3 の立体構造

b)　SF_2 と SCl_2 では SCl_2 の方が広い結合角を持つ．その理由を答えよ．

問２．遷移金属に関する以下の問 a)～d) に答えよ．

a)　以下の文章を読み，ア，ウ～オ に当てはまる d 軌道の名称と イ，カ に当てはまる軌道群の名称を答えよ．また下線①の軌道を例にならい図示せよ．

図 1 に示すように，遷移金属イオンの d 軌道は真空中で 5 重に縮重している．結晶場理論によれば，この縮重は分子やイオンが配位することにより一部解ける．六配位八面体型錯体において，金属を原点に置き， 6 つの点電荷（配位子）が座標軸方向から近づくと，5 つの d 軌道のうち軸方向に広がりを持つ，ア 軌道と①d_{z^2} 軌道は静電反発によりエネルギー準位が上昇する．これら 2 つの軌道は二重に縮重しており，イ 軌道と呼ばれる．一方，イ 軌道により増大したエネルギーを相殺するため，残りの座標軸方向の間に軌道の広がりを持つ，ウ 軌道，エ 軌道，オ 軌道のエネルギー準位は低下し，三重に縮重した カ 軌道となる．

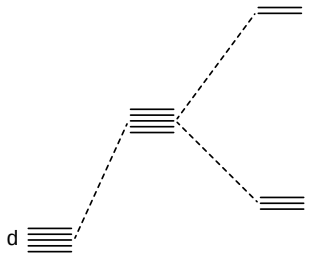
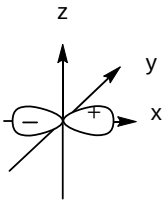


図 1 : 六配位八面体型錯体における d 軌道分裂



例：p_x 軌道

b)　六配位八面体型錯体における d 軌道分裂 (図 1) を参考に，z 軸上の配位子が遠ざかった正方歪み六配位八面体型錯体の d 軌道分裂を図示せよ．また，各 d 軌道の名称も併せて示せ．

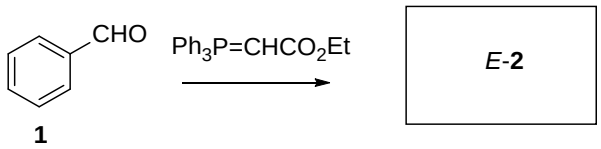
c) 六配位八面体型錯体における d 軌道分裂 (図 1) を参考に，正四面体型錯体における d 軌道分裂を図示せよ．また，各軌道群の名称と，そこに属する d 軌道の名称を併せて示せ．

d) 水溶液中の Mn^{3+} を Mn^{2+} に還元すると濃桃色から淡桃色に変化した．その理由を水溶液中の Mn^{2+} の d 電子の配置を示して答えよ．なお，Mn の原子番号は 25 である．

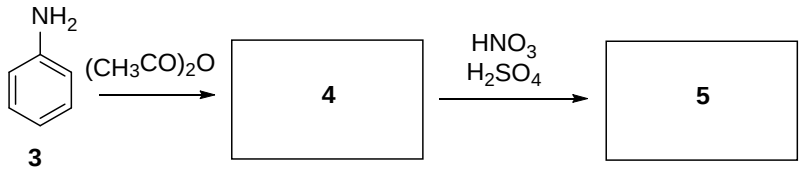
第　３　問　（２５点）

次の問１～問４に答えよ．

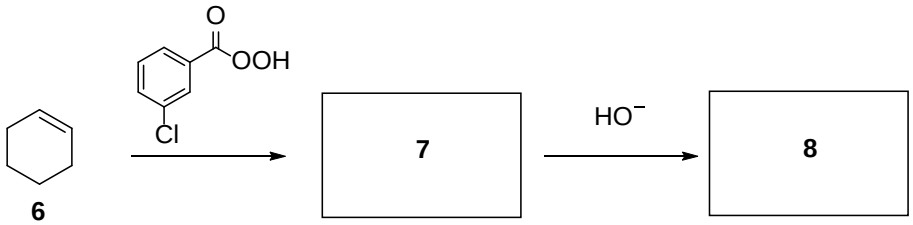
問１．アルデヒド **1** を安定イリドと反応させると *E* 配置を有する **2** (*E*-**2**)が得られた．*E*-**2** の構造式を記せ．*E*-**2** には *Z* 配置を有する異性体が存在する．*E*-体と *Z*-体の安定性を比較すると *E*-体の方がより安定である．その理由を述べよ．



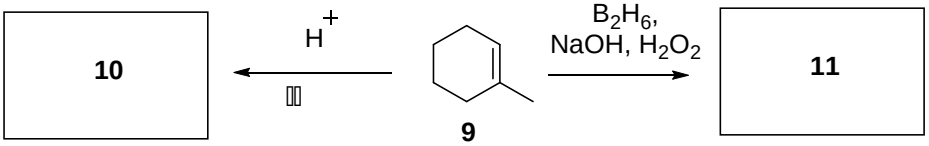
問２．アニリン **3** をアセチル化するとアセトアニリド **4** が得られた．化合物 **4** を HNO_3 と H_2SO_4 で処理するとパラ位がニトロ化された **5** が得られた．化合物 **4** と **5** の構造式をそれぞれ記せ．



問３．シクロヘキセン **6** をメタクロロ過安息香酸と処理するとエポキシド **7** が得られた．化合物 **7** を水酸化物イオンと反応させるとジオール **8** が得られた．化合物 **7** と **8** の構造式をそれぞれ記せ．化合物 **8** の安定な立体配座をイス型配座で記せ．



問４．1－メチルシクロヘキセン **9** を酸性条件下で水和すると **10** が得られた．また，**9** をヒドロホウ素化した後，H_2O_2 を塩基性条件下，反応させると **11** が得られた．化合物 **10** と **11** の構造式をそれぞれ記せ．化合物 **11** の安定な立体配座をイス型配座で記せ．



第　4　問　（２５点）

次の問１と問２に答えよ．

問１．以下の文章を読み，問 a)～c) に答えよ．各物理定数には次の値を用いよ．
電気素量 $e = 2.0\times10^{-19}$ C，真空中の誘電率 $\varepsilon_0 = 9.0\times10^{-12}\ \mathrm{C^2\cdot J^{-1}\cdot m^{-1}}$，プランク定数 $h = 7.0\times10^{-34}$ J·s，電子の質量 $m = 9.0\times10^{-31}$ kg．単位 J は $\mathrm{J = kg\cdot m^2\cdot s^{-2}}$ である．

水素原子は$+e$の電荷を持つ原子核と$-e$の電荷を持つ電子からなり，質量mの電子が半径 r_n で原子核の周りを速度vで等速円運動している．原子核と電子の間にはクーロン力が働き，遠心力と釣り合っている．そこで次の式が成立する．

$$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{\boxed{\text{ア}}}{\boxed{\text{イ}}}\right)^2 = \frac{mv^2}{r_n} \qquad (1)$$

水素原子のスペクトル線に関する実験結果から，電子のエネルギーは離散的な値を取ることが知られているため，ボーアは「電子の軌道の長さがド・ブロイ波長の整数倍でなければならない」というボーア仮説を導入した．電子のド・ブロイ波長を $\lambda_e = \boxed{\text{ウ}}$ とすると，ボーア仮説は，

$$\boxed{\text{エ}}\, r_n = n\,\boxed{\text{ウ}} \qquad (2)$$

と記述される．

a) 下表から適切な語句を選び，空欄 ア ～ エ を埋めよ．

h/mv	r_n	2π	e

b) 式(1), (2)から半径 r_n ＝ $\boxed{\text{オ}}$ の式が導かれる．空欄 $\boxed{\text{オ}}$ を埋めよ．導出過程についても示せ．

c) $n = 1$ のときの半径を求めよ．単位は m を用い，有効数字 2 桁で答えよ．

問２．次の問 a）と b）に答えよ．

アセトンとクロロホルムの混合溶液を考える．クロロホルムのモル分率は 0.4 とし，アセトンとクロロホルムの分子量はそれぞれ 60，120 とする．

a）混合溶液中に含まれるアセトンのモル数はクロロホルムのモル数の何倍か求めよ．

b）混合溶液の質量が 1000 g の場合，混合溶液に含まれるクロロホルムのモル数を有効数字 2 桁で求めよ．