

平成31（2019）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30（2018）年6月30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)

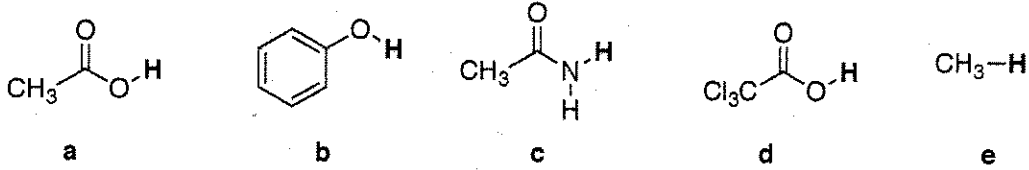
銅とその化合物について次の問 a)~e)に答えよ。

- a) 原子番号 29 の銅原子の電子配置を例にならって記せ(例:炭素, $1s^2 2s^2 2p^2$).
- b) ①銅粉を空气中で加熱すると黒色粉末になる。得られた黒色粉末を②1000 °C以上で加熱すると赤褐色になる。①及び②の化学反応式を記せ。
- c) 白色粉末の硫酸銅(II)無水物を水に溶かすと A が生じ青色を示す。A の水溶液に少量のアンモニア水を加えると、青白色の沈殿 B を生じる。アンモニア水を加え続けると沈殿は溶解し、C が生じ深青色水溶液となる。さらにアンモニア水を加え続けると D が生じ、濃い青色水溶液と変化する。C の深青色水溶液に③塩酸を少量ずつ加えると青白色の沈殿 B を生じる。
- ・ A, C 及び D にあてはまる Cu^{2+} の錯イオンの化学式を記せ。なお、対イオンは書かなくても良い。
 - ・ B の化学式を記せ。
 - ・ 下線③の化学反応をイオン反応式で記せ。
- d) c)で述べた C の水溶液を加熱すると化学式 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ で示される化合物が生じる。この化合物の幾何異性体の構造をすべて記せ。
- e) 銅粉を濃硝酸あるいは希硝酸と反応させた。いずれの反応からも硝酸銅(II)が生じるが反応過程は異なっている。各反応の化学反応式を記せ。

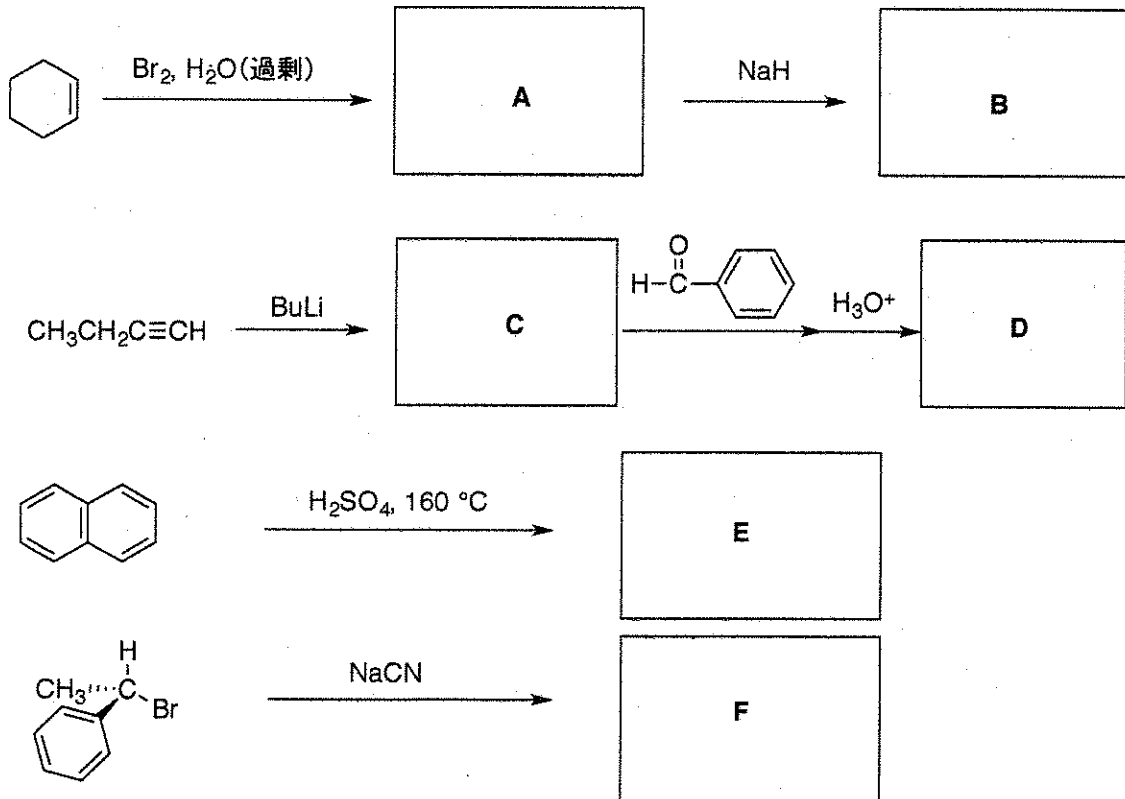
第 3 問 (25点)

次の問1～問3に答えよ。

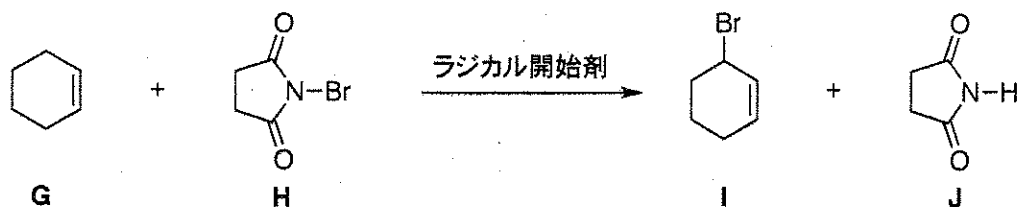
問1. 以下の化合物の太字で示した水素の酸性度を比較し、より酸性なものを左から順に並べよ (記入例, a, b, c, d, e) .



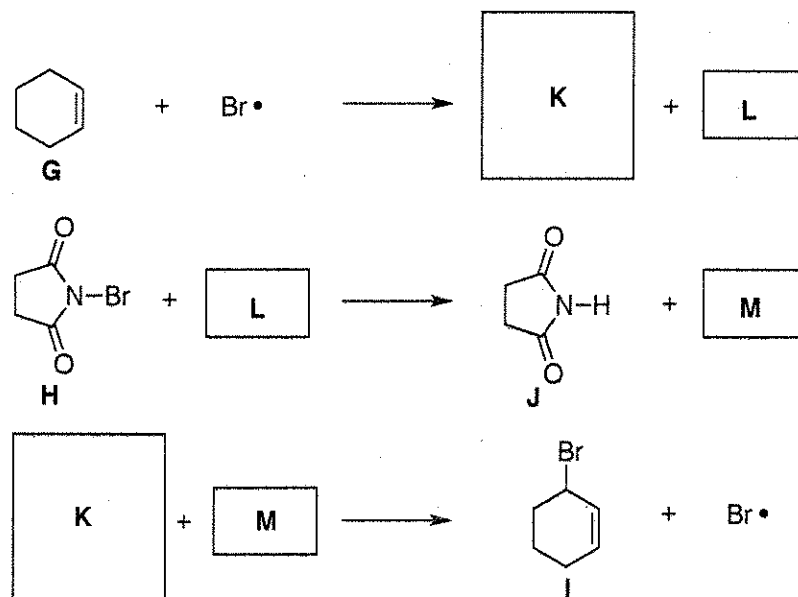
問2. 次に示す各反応の主生成物 A～F の構造式を記せ. 必要であれば立体化学が分かるように示すこと. ただし, 化合物 A, D の光学異性体は区別しなくて良い.



問3. 次のアリル位の臭素化反応に関する問 a)~c)に答えよ.



- a) 化合物 I を命名せよ.
- b) この反応は, 臭素ラジカルの生成で開始するラジカル連鎖機構で進む. 連鎖成長過程で生じる化学種 K の構造式および L, M の化学式を記せ.



- c) この反応で, 臭素化剤として *N*-ブロモスクシンイミド H の代わりに化合物 M を使うと, 副反応が起こり選択的に化合物 I を合成するのが難しくなる. シクロヘキセン G と化合物 M による反応で生じると考えられる化合物 N の構造式を記せ. 必要であれば立体化学が分かるように示すこと. ただし, 光学異性体は区別しなくて良い.

第 4 問 (25点)

次の問1と問2に答えよ。

問1. 以下の文の、空欄 ~ に入る適切な語句または数値を記せ。

β -カロテンなどの直鎖状共役ポリエンの π 電子は、1次元の箱型ポテンシャルの中を運動する電子で近似できる。箱の長さを L とする。電子は箱の内部では自由に運動できるが、箱の端には無限に高いポテンシャルエネルギー V の壁があるため、箱の外に出ることはできない。

$$V(x)=0(0 \leq x \leq L) \quad (1) \quad V(x)=\infty(x < 0, x > L) \quad (2)$$

電子の波動関数 $\psi(x)$ に関する境界条件

$$\psi(0)=\text{あ} \quad (3) \quad \psi(L)=\text{い} \quad (4)$$

を考慮すると、 $\psi(x)$ とエネルギー E は、

$$\psi_n(x)=C \sin(n\pi x/L) \quad (C \text{ は定数}) \quad (5) \quad E_n = (h^2 n^2) / (8mL^2) \quad (6)$$

の形で得られる。ここで、 n は量子数 ($n=1, 2, 3, \dots$) を表し、 h と m はそれぞれプランク定数と電子の質量を表す。

定数 C は波動関数 $\psi_n(x)$ に関する条件式

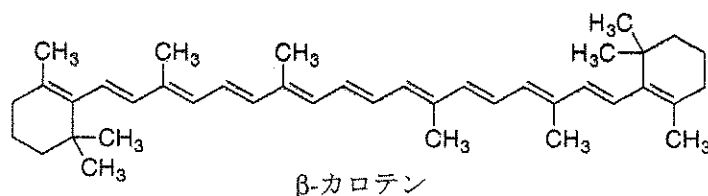
$$\int_0^L \psi_n^2(x) dx = C^2 \int_0^L \sin^2(n\pi x/L) dx = 1 \quad (7)$$

より求められる。ここで、波動関数の2乗 $\psi_n^2(x)$ は 密度と呼ばれ、場所 x で電子を見出す に比例する。条件式(7)は波動関数の 条件と呼ばれる。

β -カロテンの π 電子は全部で 個ある。基底状態では、式(6)のエネルギー準位のうち $n=1$ から $n=$ までの各準位が2個ずつの π 電子で占められる。 π 電子1個が $n=$ の準位からひとつ上の準位に励起されるのに必要なエネルギー ΔE は

$$\Delta E = \text{き} \times h^2 / (8mL^2) \quad (8)$$

である。



問2. 以下の文を読み, 問 a)と b)に答えよ.

ピストンのついた断熱容器の中に 1 mol の純物質気体を入れ, 温度 T_1 , 圧力 P_1 の状態でピストンを固定した. 圧力 P_1 は大気圧 P_2 よりも大きいとする. 大気圧下でピストンの固定をはずして, ピストンが自由に動くようにしたところ, 容器内の圧力が大気圧 P_2 に一致するまで気体は急激に膨張した. 膨張後の気体の温度は T_2 であった. 容器内の気体は理想気体 (完全気体) であるとし, 気体のモル定容熱容量 C_V は, 温度によらず一定であるとする. ピストンの重さや摩擦は無視できるとする. また, モル気体定数を R とする.

理想気体の内部エネルギー U は温度のみで決まるので, 膨張の前後での内部エネルギー変化 ΔU は, 温度 T_1 , T_2 を用いて

$$\Delta U = \boxed{\text{く}} \times (T_2 - T_1) \quad (9)$$

で表される. 一方, 断熱膨張の過程で, 一定の大きさの外部圧力 P_2 に抗して容器内の気体がなした仕事 $-w$ は, 膨張の前後での体積 V_1 , V_2 を用いて

$$-w = \boxed{\text{け}} \quad (\text{ただし } -w > 0) \quad (10)$$

で表される. 理想気体であることを用いると, 式(10)から V_1 , V_2 を消去できて

$$-w = R \times (\boxed{\text{こ}}) \quad (11)$$

が得られる. 断熱過程では, 内部エネルギー変化 ΔU と気体になされる仕事 w の間に

$$\Delta U = \boxed{\text{さ}} \quad (12)$$

の関係がなりたつ. 式(9)と式(11)を式(12)に代入することで, 膨張後の温度 T_2 は

$$T_2 = T_1 \left(C_V + R \frac{P_2}{P_1} \right) / (C_V + R) \quad (13)$$

のように求められる. 大気圧下ではなく真空中に断熱容器をおいて, 温度 T_1 , 圧力 P_1 の状態から急激に断熱膨張させると, 膨張後の温度 T_2' は, 膨張後の体積によらず

$$T_2' = \boxed{\text{し}} \quad (14)$$

になった. この結果は, 式(13)の大気圧下の結果とは大きく異なる.

a) 空欄 $\boxed{\text{く}} \sim \boxed{\text{し}}$ を埋めよ.

b) 真空中で式(14)の結果が生じた理由を簡潔に答えよ.