

2020 1/7

令和2（2020）年度 大阪市立大学理学部

化学科

編入学「小論文」問題用紙

令和元（2019）年7月6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6ページである。脱落のある場合は申し出ること。
- (4) 解答は、解答用紙に記入すること。
- (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)

次の問1～問3に答えよ。

問1. 以下の文章において、(a)～(c)に適切な語句を選択肢より選んで解答欄に示せ。また、(d)に当てはまる数値を答えよ。

塩素のオキシ酸である次亜塩素酸(HClO), 亜塩素酸(HClO₂), 塩素酸(HClO₃), 過塩素酸(HClO₄)において、酸素が塩素に多く結合するほどH-O結合の分極が(a)なるために酸として(b)なる。そのため、水中でのpK_aが最小のものは(c)である。また、塩素酸の塩素の酸化数は(d)である。

- | | | | |
|---------|-------|------|----------|
| (a)の選択肢 | 大きく | 小さく | 無く |
| (b)の選択肢 | 強く | 弱く | |
| (c)の選択肢 | 次亜塩素酸 | 亜塩素酸 | 塩素酸 過塩素酸 |

問2. 以下の文章において、(a)～(g)に適切な語句を選択肢より選んで解答欄に示せ。

三ハロゲン化ホウ素(BF₃, BCl₃, BBr₃)において、ホウ素は(a)混成をとり、空の(b)軌道を用いてハロゲン原子と(c)を形成する。ハロゲン原子のうち、ホウ素の空の(b)軌道と重なりがよいのは(d)軌道をもつ(e)原子である。三ハロゲン化ホウ素(BF₃, BCl₃, BBr₃)はトリメチルアミンなどのルイス塩基と付加体を形成するが、最も強い(c)をつくる(f)は付加体をつくりにくい。そのため、(f)はBX₃(X=F, Cl, Br)の中で最も(g)ルイス酸である。

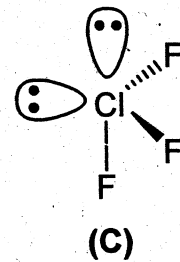
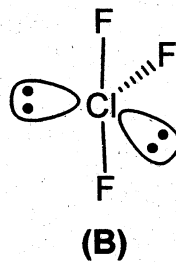
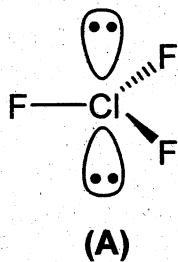
- | | | | | | | | | |
|---------|-----------------|------------------|------------------|----|----|----|----|----|
| (a)の選択肢 | sp | sp ² | sp ³ | | | | | |
| (b)の選択肢 | 1s | 2s | 2p | 3s | 3p | | | |
| (c)の選択肢 | σ結合 | π結合 | δ結合 | | | | | |
| (d)の選択肢 | 1s | 2s | 2p | 3s | 3p | 3d | 4s | 4p |
| (e)の選択肢 | F | Cl | Br | | | | | |
| (f)の選択肢 | BF ₃ | BCl ₃ | BBr ₃ | | | | | |
| (g)の選択肢 | 強い | 弱い | | | | | | |

問3. 以下の文章において、(a) ~ (c) に適切な語句を選択肢より選んで解答欄に示せ。また、(d) に当てはまる構造を選択肢より選んで解答欄に記号で示せ。

三フッ化塩素 (ClF_3) は、 $\text{Cl}-\text{F}$ 結合をなす3つの結合電子対と2つの孤立電子対を有している。電子対同士の反発には、結合電子対-結合電子対、結合電子対-孤立電子対、孤立電子対-孤立電子対の3つの場合がある。電子対同士の反発の大きさの順序は (a) > (b) > (c) である。そのため、予想される三フッ化塩素 (ClF_3) の構造は (d) となる。

(a) ~ (c) の選択肢 結合電子対-結合電子対
結合電子対-孤立電子対
孤立電子対-孤立電子対

(d) の選択肢



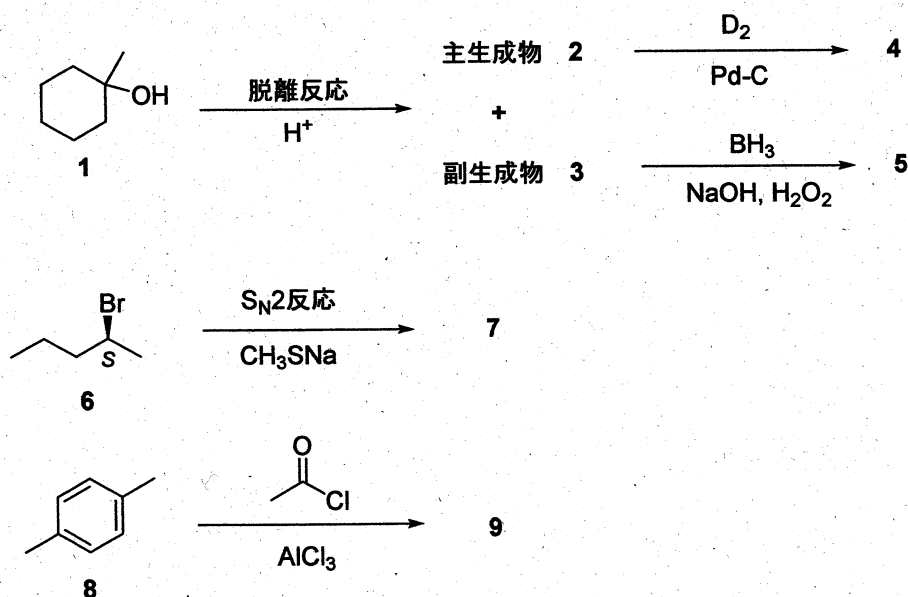
第 2 問 (25点)

次の問1～問3に答えよ。

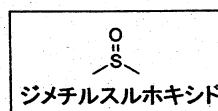
問1. $C_{10}H_8$ からなる 2 環性芳香族化合物の構造式を 2 つ記せ。

問2. フェノールはメタノールより強い酸である。その理由を、構造式を示して電子の非局在化の観点から説明せよ。

問3. 次の反応に関する a) ～ e) の間に答えよ。



- a) 化合物 **2**, **3**, **7**, および **9** の構造式を記せ。
- b) 化合物 **4** および **5** の構造を最安定イス型配座で記せ。
- c) 化合物 **6** から **7** を与える反応は、エタノールを溶媒に用いるよりもジメチルスルホキシドを溶媒とした方がより速く進む。これは、ジメチルスルホキシドによって陽イオンが溶媒和されることで求核剤の求核性が高まるためである。下線部で述べた溶媒と陽イオンの相互作用を構造で記せ。



- d) 化合物 **6** から **7** を与える反応において、ジメチルスルホキシド中に比べてエタノール中で反応がより遅いことは、エタノールが求核剤と相互作用することによって求核性が低下したためである。 下線部で述べた相互作用を構造で記せ。
- e) 化合物 **8** から **9** を与える反応において、 AlCl_3 と塩化アセチルから生じる中間体を示し、反応機構を説明せよ。

第 3 問 (25点)

次の問1と問2に答えよ。

問1. 以下の文章を読み, a) と b)に答えよ。

ボーアモデルでは, 電子が高いエネルギー(E_2)の軌道から低いエネルギー(E_1)の軌道へ遷移するときに, 光子が放出される。このとき, 軌道間のエネルギー差と光の波長(λ)の関係は, 次式であらわされる。

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \frac{c}{\lambda} \quad (1)$$

ここで, h は 定数, c は光の速度である。水素原子では, 主量子数 n の軌道に存在する電子のエネルギーは,

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \frac{1}{n^2} \quad (2)$$

で表される。ここで, m_e は電子の質量, e は電子の電荷, ϵ_0 は真空の誘電率である。電子が原子核から無限に遠く離れている場合のエネルギーの値を とおくので E_n は負の値となる。最も低いエネルギーの状態は, $n =$ の軌道で, これを 状態と呼ぶ。 $n = n_1$ の軌道のエネルギーを E_1 , $n = n_2$ の軌道のエネルギーを E_2 として(2)を(1)に代入すると,

$$\frac{1}{\lambda} = \text{ } \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (3)$$

となる。一方で, リュードベリは, 実験で観測される水素原子の線スペクトルの波数 (波長の逆数 $1/\lambda$) は, 次の式(4)であらわせることを発見した。

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (4)$$

ここで, R_H はリュードベリ定数で, $1.097 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ である。 $n_2 = 4$ から $n_1 = 2$ へ遷移する場合, 放出される光のスペクトルの波長は cm と計算できる。この波長の値は, ボーアモデルから計算される値とよく一致する。

a) 空欄 と にあてはまる適切な語句, および にあてはまる数式を記せ。

b) 空欄 , , および にあてはまる数値を記せ。なお, の有効数字は3桁で答えよ。

問2. 一次反応に関する以下の文を読み, 空欄 ~ にあてはまる適切な数式を記せ.

一次反応では, 時間 t における反応物の濃度を $[A]$, 反応速度定数を k とすると, 速度式は次のようにあらわされる.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (5)$$

この式を変形すると式(6)となる.

$$-\frac{d[A]}{[A]} = \text{} \quad (6)$$

反応物の初濃度を $[A]_0$ とし, $t=0$ から $t=t$ まで, (濃度 $[A]_0$ から $[A]$ まで) 積分すると次式が得られる.

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = \text{} \quad (7)$$

したがって, の値を t に対してプロットすると勾配が の直線となる. 反応物の濃度が半分になるのにかかる時間は, である.