

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

平成31年度 一般選抜 筆答試験「化学基礎的分野」

問題冊子

平成30(2018)年8月29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9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)	3枚
[化学基礎的分野 - C] (有機化学分野)	3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)

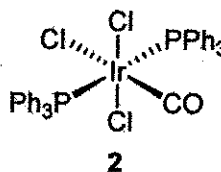
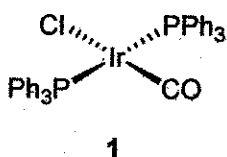
問1. 塩素に関する次の問(1)と(2)に答えよ。

(1) 塩素のオキシ酸である次亜塩素酸, 亜塩素酸, 塩素酸, 過塩素酸における塩素の酸化数を答えよ。

(2) (1)の4種のオキシ酸において, 酸解離定数が一番大きいオキシ酸を答えよ。また, その理由を述べよ。

問2. 錯体に関する次の問(1)と(2)に答えよ。

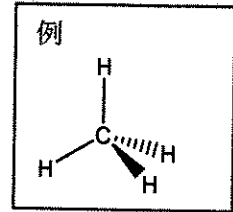
(1) $trans-[Ir(CO)Cl(PPh_3)_2]$ (1) と塩素との反応で錯体 2 が得られる。錯体 1 と錯体 2 の Ir の形式酸化数と Ir 周りの価電子総数をそれぞれ答えよ。



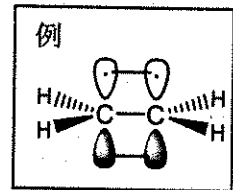
(2)(1)の錯体 1 と錯体 2 を比べた場合, COの伸縮振動数が大きいのはどちらかを答えよ。また, その理由を述べよ。

問3. ホウ素に関する次の問 (1) と (2) に答えよ.

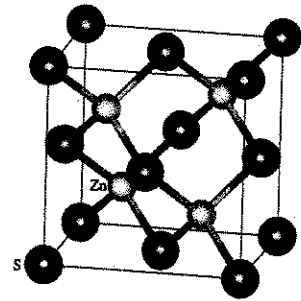
(1) ホウ素の水素化物であるボラン BH_3 は二量化する傾向をもち、ジボラン B_2H_6 となり安定化する. ジボラン B_2H_6 の立体構造がわかるように, その構造を例にならい図示せよ. またジボラン中には2種類の $B-H$ 結合が存在するが, その違いを説明せよ.



(2) ホウ素のハロゲン化物 BF_3 と BBr_3 において, どちらが Lewis 酸性が大きいか, 軌道の重なり様式を例にならい図示し, 説明せよ.



問4. 閃亜鉛鉱 (ZnS) は右図に示すような面心立方格子をもつ. この結晶の密度を ρ , Zn と S の原子量をそれぞれ m_{Zn} および m_S , アボガドロ数を N_A とする. これに関して, 次の問 (1) ~ (3) に答えよ.



(1) この単位格子中に S イオンは何個含まれているか.

(2) 隣接する Zn イオンと S イオンの中心間距離 d を, 格子定数 a を用いた式で表せ.

(3) d を ρ を用いた式で表せ.

[化学基礎的分野—B]

次の問(1)~(3)に答えよ。(50点)

(1) 一次元空間を運動している粒子に対する量子力学の波動関数と演算子の性質や関係について、次の(ア)~(オ)の記述に相当する最も適切な数式を(a)~(j)から1つずつ選んで答えよ。重複した解答は不可とする。数式中の記号は物理化学分野の一般的な用法に従って用いられている。ただし、 p は運動量、 m は粒子の質量、 ψ は波動関数、 ε はエネルギー固有値、 V はポテンシャルエネルギー、 Ω は観測可能な物理量、 $*$ は複素共役、 \wedge は演算子をそれぞれ意味する。

- (ア) 時間に依存しないシュレーディンガー方程式
 (イ) 波動関数は規格化されている
 (ウ) 波動関数は直交している
 (エ) 観測可能な物理量の期待値
 (オ) 観測可能な物理量の演算子はエルミートの

(a) $[\hat{x}, \hat{p}_x]$	(b) $\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{\Omega}_1 \hat{\Omega}_2 \psi dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{\Omega}_2 \hat{\Omega}_1 \psi dx$
(c) $\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi dx = 1$	(d) $\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right) \psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi$
(e) $\int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \psi_2 dx = 0$	(f) $\int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \hat{\Omega} \psi_2 dx = \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2^* \hat{\Omega} \psi_1 dx \right\}^*$
(g) $\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right) \psi = \varepsilon \psi$	(h) $\langle \Omega \rangle = \sum f_i \Omega_i, \quad f_i = \frac{e^{-\varepsilon_i/k_B T}}{\sum_i e^{-\varepsilon_i/k_B T}}$
(i) $\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi = \frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi$	(j) $\langle \Omega \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{\Omega} \psi dx$

[化学基礎的分野—B]

(2) 以下の文章は、沸点上昇に関する記述である。次の問(i)~(iv)に答えよ。ただし、溶質は、揮発しにくく気相には存在しないものとする。

溶質の存在に起因する沸点上昇や〔ア〕等は、希薄溶液では溶質粒子の数だけに依存し、粒子の性質には関係しない。このような性質を束一的性質という。以下では、溶媒を A、溶質を B で表す。また、純物質 A の気体状態での化学ポテンシャルを $\mu_A^*(g)$ 、液体状態での化学ポテンシャルを $\mu_A^*(l)$ とする。沸点上昇は、溶質の存在により液体溶媒の化学ポテンシャル $\mu_A(l)$ が変化することから生じる。理想希薄溶液では、溶質が存在するときの液体溶媒の化学ポテンシャル $\mu_A(l)$ は、気体定数 R 、溶液の絶対温度 T 、溶媒のモル分率 x_A 、および $\mu_A^*(l)$ を用いて $\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A$ と表せる。(オ)この式は、溶質が存在するとき $\mu_A(l)$ の値は $\mu_A^*(l)$ に比べて〔イ〕することを示している。この時、気相と液相が相平衡状態にある条件は〔ウ〕と表せる。(カ)化学ポテンシャルを縦軸にとり、絶対温度を横軸にとった図を描き、溶質の存在により液体溶媒の化学ポテンシャル $\mu_A(l)$ が〔イ〕することを用いて、溶液の沸点が上昇することを定性的に説明できる。また、希薄溶液の場合の、溶質のモル分率と沸点上昇温度 ΔT の関係は、次のようにして導出できる。純溶媒 A の 1 mol の蒸発のギブスエネルギーを $\Delta_{\text{vap}}G$ とすると、気相と液相が相平衡状態にあるとき $\Delta_{\text{vap}}G$ は、溶質のモル分率 x_B と R および T を用いて〔エ〕と表せる。この関係と $x_B \ll 1$ であることを用いると、沸点上昇温度は、溶質のモル分率 x_B に比例することが導ける。

(i) (ア)と(イ)に当てはまる適切な語句を以下から1つずつ選んで a~g の記号で答えよ。

a. 拡散 b. イオン化 c. 凝固点上昇 d. 浸透圧 e. 減少 f. 増加 g. 発散

(ii) (ウ)と(エ)に当てはまる適切な式を1つずつ選んで a~g の記号で答えよ。

a. $\mu_A^*(g) = \mu_A^*(l)$ b. $\mu_A^*(g) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_B$ c. $\mu_A^*(g) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A$

d. $\mu_A(l) = \mu_A^*(g) + RT \ln x_A$ e. $RT \ln(1 - x_B)$ f. $RT \ln x_B$ g. $RT \ln(1 + x_B)$

(iii) 下線部(オ)を証明せよ。

(iv) 下線部(カ)は、沸点上昇を定性的に説明する方法を記述している。また、純物質 A の場合の、化学ポテンシャルと絶対温度の関係を描いた図を解答欄に与えてある。図に、溶液中の溶媒の化学ポテンシャルと純物質 A の沸点 T_b および溶液の沸点 T'_b を記入し、沸点上昇がどうして起こるかを定性的に説明せよ。

[化学基礎的分野—B]

(3) 二原子分子に関する次の問(i)～(iv)に答えよ。

(i) 並進運動, 回転運動, 振動に対する二原子分子が持つ運動の自由度の数をそれぞれ答えよ。

(ii) 二原子分子を剛体回転子で近似した場合, 回転エネルギーは, $hcBJ(J+1)$ で表される。ここで, B は回転定数であり, 光速 c と分子の慣性モーメント I を用いて $B = h/(4\pi cI)$ と表せる。 J は角運動量量子数である。量子数 J の準位から $J+1$ の準位へ遷移するとき吸収するエネルギーはどのように表されるか答えよ。

(iii) 図2のように, 質量 m_1 および m_2 の原子が距離 R で結合している。このとき, 重心からそれぞれの原子までの距離 r_1, r_2 を, m_1, m_2 および R を用いて表せ。

(iv) 分子の慣性モーメント I は構成原子の質量に分子の重心を通る回転軸からその原子までの距離の2乗を掛けたものの和で,

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$$

と表される。二原子分子を剛体回転子として扱わずに, 遠心歪みの効果で結合が長くなることを考慮すると,

回転エネルギー準位の間隔は, 剛体回転子の場合と比較してどうなるか, 理由もあわせて答えよ。

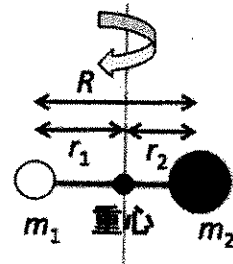
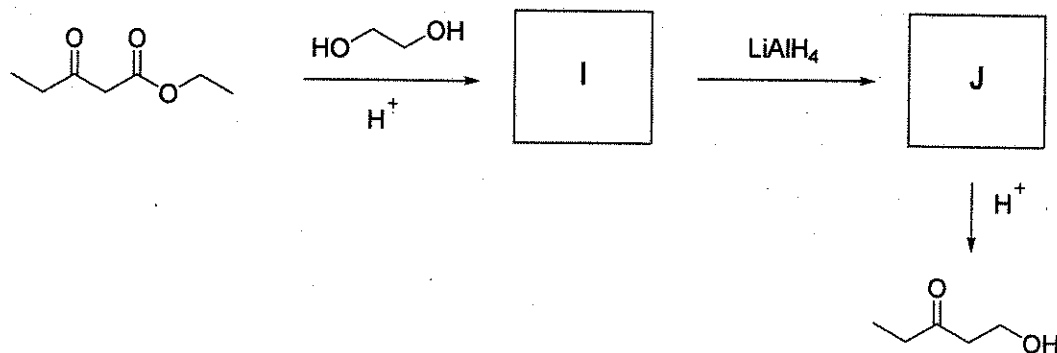
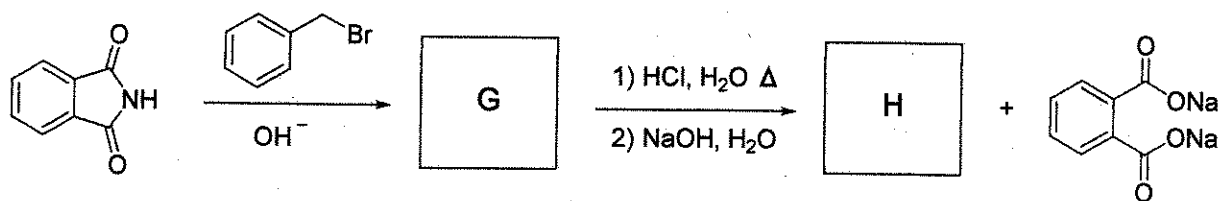
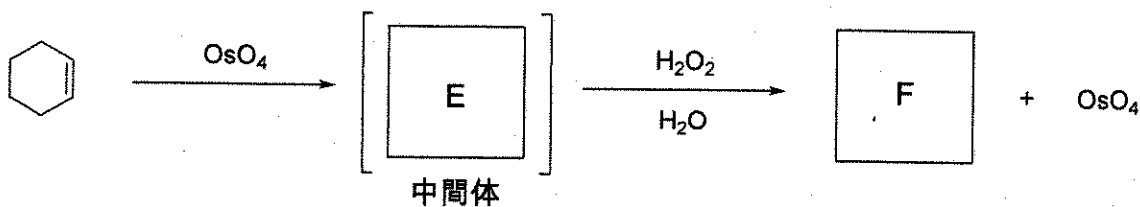
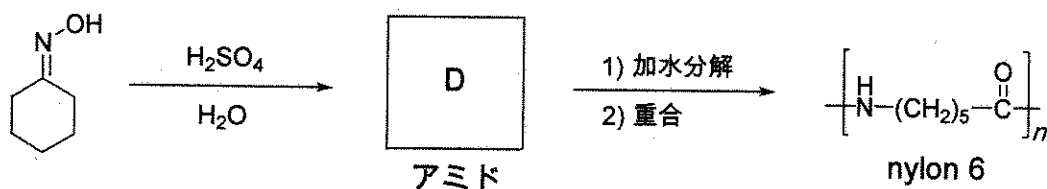
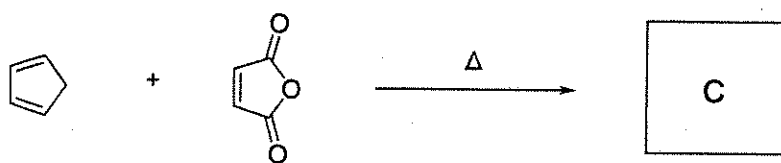
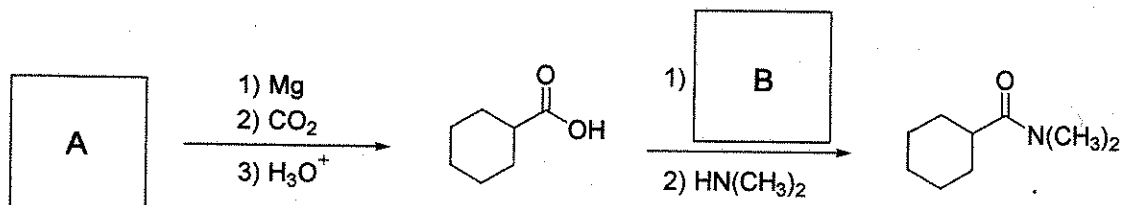


図2 二原子分子の剛体回転子。

[化学基礎的分野-C]

次の問 (1) ~ (3) に答えよ。(50点)

(1) 次の A ~ J にあてはまる最も適切な構造式を記せ。C, E および F については立体化学がわかるように書くこと。Δ は加熱をあらわす。



[化学基礎的分野-C]

(2) 次の問 (i) ~ (iii) に答えよ。

(i) 以下の (a) ~ (e) の化合物の組み合わせにおいて、より酸性を示す化合物を番号で答えよ。

(a)

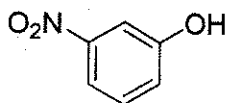


1

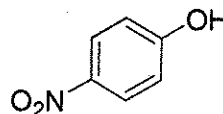


2

(b)

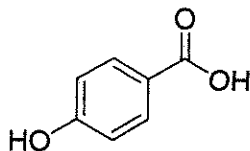


3

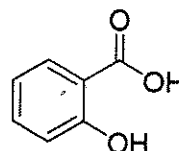


4

(c)

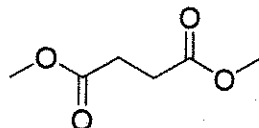


5

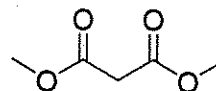


6

(d)



7



8

(e)

HI

9

HF

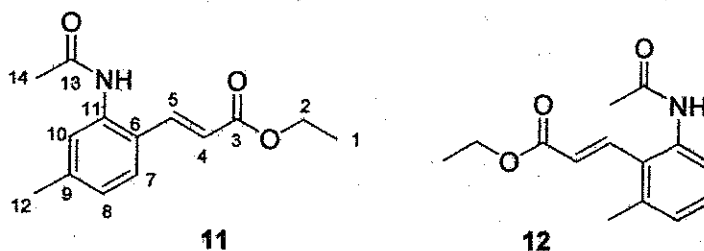
10

(ii) 1 と 2 の酸性度の違いをそれぞれの共役塩基の構造を書いて説明せよ。

(iii) 3 と 4 の酸性度の違いをそれぞれの共役塩基の構造を書いて説明せよ。

[化学基礎的分野-C]

(3) 次の問 (i) ~ (iii) に答えよ。



化合物 **11** の NMR データ (アミドのプロトンは観測されていないものとする)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.32 (t, $J=7.1$ Hz, 3 H), 2.22 (s, 3 H), 2.34 (s, 3 H), ①4.24 (q, $J=7.1$ Hz, 2 H), 6.34 (d, $J=15.9$ Hz, 1 H), 7.00 (d, $J=7.8$ Hz, 1 H), 7.44 (d, $J=7.8$ Hz, 1 H), ②7.54 (s, 1 H), ③7.77 (d, $J=15.9$ Hz, 1 H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ ①14.3, 21.4, 23.7, ②60.5, 118.6, 125.6, 126.5, 126.6, 127.0, 136.1, 139.1, 141.2, 167.1, 169.7.

- (i) 化合物 **11** の ^1H NMR において、下線部① ~ ③のシグナルに対応する ^1H が、どの炭素に結合したものであるかを数字で答えよ。
- (ii) 化合物 **11** の ^{13}C NMR において、下線部①と②のシグナルに対応する ^{13}C が、どの炭素由来するものであるかを数字で答えよ。
- (iii) 化合物 **11** とその異性体 **12** の構造は芳香環上の ^1H の分裂様式を比較することで区別できる。その理由を簡潔に答えよ。