

令和6年度4月入学者選抜試験問題

奈良女子大学大学院人間文化総合科学研究科(博士前期課程)

化学生物環境学専攻

化学コース

【一般選抜】

試験科目名：筆記試験

令和5年7月8日(土)

試験時間：10:00～11:30

試験開始時間までに以下の注意事項をよく読んでおくこと。ただし、試験開始の合図があるまでは、問題冊子を開かないこと。

〔注意事項〕

- (1) 解答用紙に受験番号、氏名を記入すること。所定の欄のみに記入し、所定の欄以外には絶対に記入しないこと。所定の欄以外に記入すると、その答案は採点されないので注意すること。
- (2) 出題されている試験問題（問題Ⅰ～Ⅲ）の全問を、それぞれ問題番号の印刷されている解答用紙に解答すること。
- (3) 解答用紙が不足した人は手を挙げてその旨を試験監督者に告げ、必要枚数の解答用紙を受け取ること。その場合には、問題番号を解答用紙の最初に記入すること。
- (4) 解答用紙の裏面も使用してよいが、その場合は解答用紙の末尾に「裏面に続く」とその旨を明記すること。なお、欄外には記入しないように注意すること。
- (5) 問題冊子の総ページ数 _____ 9ページ
問題ページ _____ 第2～第9ページ
- (6) 問題冊子に乱丁、落丁、印刷不鮮明など不備があった場合は、挙手をして試験監督者に申し出ること。
- (7) 他の受験者の迷惑になる行為をしないこと。
- (8) 試験開始後は、上記の試験終了時刻までは試験場を出ることはできないので注意すること。ただし、気分が悪くなるなど緊急の場合は試験監督者の指示に従って退出できるので申し出ること。なお、退出している時間も試験時間に含まれる（試験時間の延長は認められない）ことに注意すること。
- (9) 関数機能付き電子卓上計算機（辞書機能及び数式等を記憶できるメモリー機能のないもの）の使用を認める。英語辞書の使用は認めない。

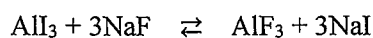
無機化学

I 以下の設問1～4に答えよ。

問1 三酸化硫黄 (SO_3) に関する以下の設問に答えよ。

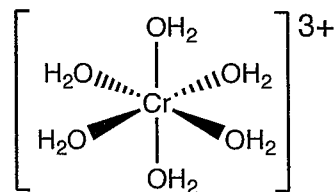
- (1) 三酸化硫黄の分子の形を原子価殻電子対反発 (VSEPR) モデルに基づき予測し、その名称を答えよ。
- (2) 三酸化硫黄と亜硫酸イオン (SO_3^{2-}) では、どちらの S-O 結合が長いと予想できるか。理由をつけて答えよ。
- (3) 三酸化硫黄は濃硫酸と反応すると発煙硫酸 (oleum) を生成する。ルイスの定義におけるルイス酸、ルイス塩基とはなにかを説明し、この反応においてルイス酸、ルイス塩基として働いている原子は、どの分子のなにかそれぞれ答えよ。

問2 次の反応が左右どちらに進むと考えられるかを HSAB 則に基づいて考察し、理由とともに答えよ。ただし溶媒効果などは考慮しなくてもよい。



問3 右に示すクロム錯体に関する以下の設問に答えよ。

- (1) この錯体 (イオン) の名称を英語で答えよ。



- (2) この錯体の d 軌道の分裂の様子を図示し、それら軌道の名称を付記せよ。さらにその図の中に矢印 (\uparrow または \downarrow) を用いてこの錯体の d 電子を記入せよ。
- (3) この錯体の結晶場安定化エネルギー (CFSE) を Δ_0 単位で答えよ。
- (4) 水溶液中でこの錯体は、速度論的に置換活性な錯体か、それとも置換不活性な錯体か。理由をつけて答えよ。

Iのつづき

問4 水素と酸素による燃料電池に関する以下の設問に答えよ。

- (1) H^+/H_2 および $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ で表される酸化還元系の酸化還元半反応式を答えよ。
- (2) H^+/H_2 および $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ の標準電位 (E°) は, $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.00 \text{ V}$ と $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V}$ である。この燃料電池の標準起電力(V)を求めよ。
- (3) 標準状態から pH が $\text{pH} = 7.0$ に変化した場合, この燃料電池の起電力はいくらになるか, 有効数字3桁で答えよ。必要であれば, ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$, 気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を用いよ。

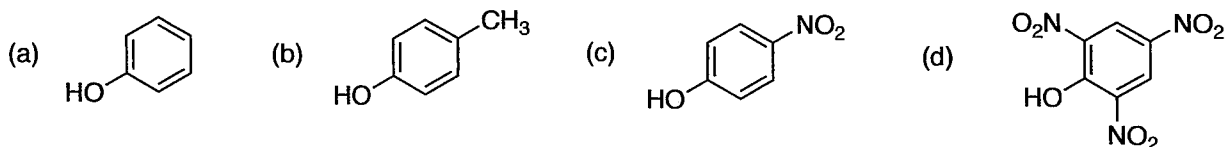
有機化学

II 以下の問1～5に答えよ。

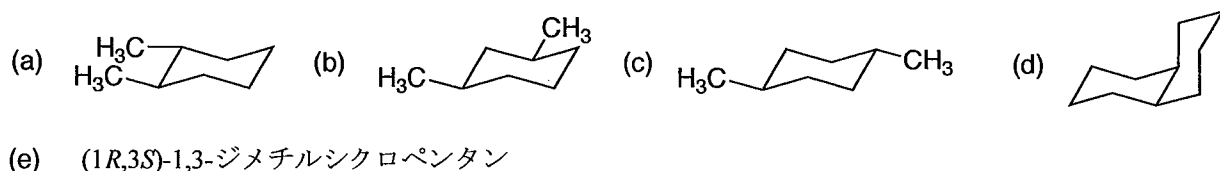
問1 以下の設問(1)～(3)に答えよ。

(1) 分子式が C_3H_7NO であるアミド化合物のうち、最も沸点が低いものの構造を記せ。

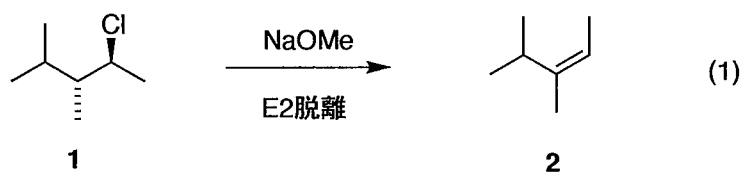
(2) 次のフェノール誘導体 (a)～(d) のうち、 pK_a の値が最も大きいもの、および、最も小さいものを選び記号で答えよ。



(3) 次のシクロアルカン (a)～(e) からシス体であるものを全て選び記号で答えよ。



問2 化合物1にNaOMeを作用させるとE2脱離が進行しZ体のアルケン2が選択的に生成した(式1)。この反応に関する以下の設問(1)および(2)に答えよ。

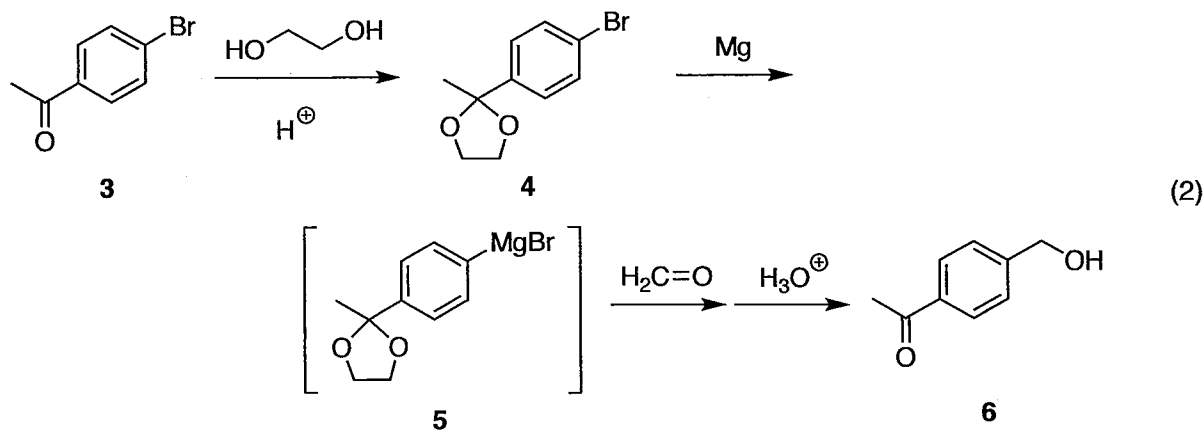


(1) 式1において、Z体のアルケン2が立体選択的に生成する理由をNewman投影式を用いて説明せよ。

(2) NaOMeの代わりに^tBuOKを作用させてもE2脱離が進行する。この時の主生成物はアルケン2の異性体であった。この異性体の構造を立体化学がわかるように記せ。

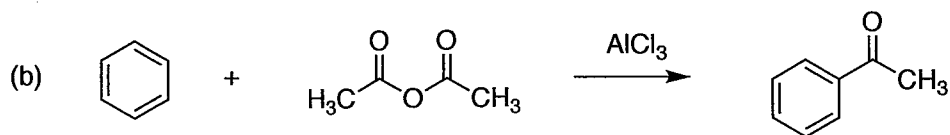
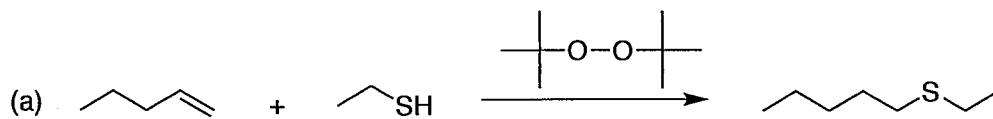
II のつづき

問3 式2に関する以下の設問(1)～(3)に答えよ。

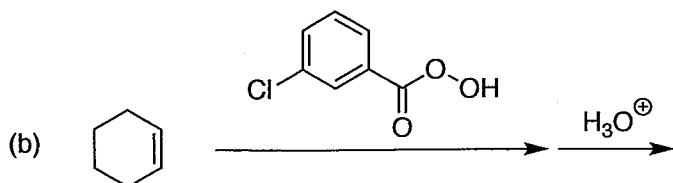
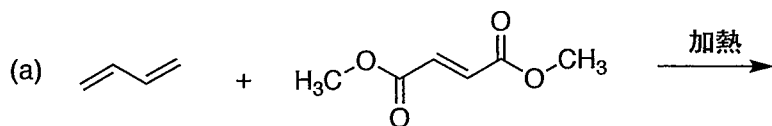


- (1) Grignard 試薬 5 から化合物 6 に変換する反応の反応機構を説明せよ。
- (2) 化合物 3 に直接 Mg を作用させ、ホルムアルデヒドを加え加水分解しても、化合物 6 は効率良く得られない。その理由を説明せよ。
- (3) 式2において、ホルムアルデヒドの代わりにアセトニトリルを用いた時の最終生成物の構造を記せ。

問4 以下の各反応の反応機構を説明せよ。



問5 以下の各反応における主生成物の構造を立体化学がわかるように記せ。



物理化学

Ⅲ 以下の問1～問3に答えよ。

問1 調和振動子に関する以下の文章を読み、設問(1)～(3)に答えよ。

一次元の古典的調和振動子の運動方程式は

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx \quad \dots \textcircled{1}$$

で表される。ここで m は粒子の質量、 x は粒子の位置、 k は力の定数を表す。時間 $t = 0$ で
の粒子の位置を $x(0) = x_0$ 、粒子の速度を $v(0) = 0$ とすると、①式の解は角振動数
 $\omega = \sqrt{k/m}$ を用いて

$$x(t) = x_0 \cos \omega t \quad \dots \textcircled{2}$$

と表される。このとき、粒子の速度 $v(t)$ と運動エネルギー $K(t)$ はそれぞれ、 m 、 x_0 、 ω 、 t
を用いて、

$$v(t) = (\text{ア}), \quad K(t) = (\text{イ}) \quad \dots \textcircled{3}$$

となる。

一方、①式に対応する量子力学的調和振動子のシュレディンガー方程式は

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} k x^2 \right] \psi(x) = E \psi(x) \quad \dots \textcircled{4}$$

で表される。ここで \hbar はプランク定数 h を 2π で割ったもの ($\hbar = h/2\pi$)、 $\psi(x)$ 、 E はそれぞ
れ波動関数とエネルギーを表す。④式を解いて得られるエネルギー固有値は次式のように与
えられる。

$$E = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad \dots \textcircled{5}$$

ここで n は振動状態の (ウ) 数を表し、(エ) から始まる正の整数値をとる。したが
って、エネルギーは離散的な値しか許されないことがわかる。このことをエネルギーの
(ウ) 化という。調和振動子のエネルギー準位の間隔 ΔE は n に依存せず一定であり、
 $\Delta E = (\text{オ})$ である。 $n = (\text{エ})$ のときのエネルギーは振動基底状態のエネルギー
を表すが、このエネルギーは絶対零度でも取り除けないエネルギーであり、別名 (カ)
エネルギーと呼ばれる。このエネルギーに対応する波動関数は

$$\psi(x) = N e^{-ax^2} \quad \dots \textcircled{6}$$

の形で表され、正規分布関数と同じ形をしている。ここで、 N は規格化定数、 a は正の定数
を表す。

(1) (ア)～(カ) に当てはまる式、数値、語句を答えよ。

(2) 波動関数 $\psi(x) = N e^{-ax^2}$ の概形を描け。ただし、横軸を x 、縦軸を $\psi(x)$ とすること。

IIIのつづき

(3) HCl 分子の振動を調和振動子で近似する場合, ④式の m は換算質量 μ で置き換えられ, ω と k は $\omega = \sqrt{k/\mu}$ で関係づけられる。この調和振動子において, あるエネルギー状態から一つだけ高いエネルギー状態へ励起するのに必要な光の振動数を ν , 波長を λ , 波数を $\tilde{\nu}(=1/\lambda)$ とする。また, 光の速さを c とする。

以下の(i)~(iii)の設問に答えよ。

- (i) 換算質量 μ を H の質量 m_H と Cl の質量 m_{Cl} を用いて表せ。
- (ii) 振動数 ν を c と $\tilde{\nu}$ を用いて表せ。
- (iii) ボーアの振動数条件 $\Delta E = h\nu$ より, 力の定数 k が $\mu, c, \tilde{\nu}$ で表されることを示せ。

問2 反応ギブズエネルギーに関する以下の文章を読み, 設問 (1) ~ (2) に答えよ。

反応物 A と B から生成物 C が生成する以下のような反応を考える。



ここで, a, b, c は化学量論係数を表し, 成分 A, B, C は理想気体とする。これら各成分のある温度 T における化学ポテンシャルを μ_A, μ_B, μ_C とする。このとき, 反応ギブズエネルギー ΔG_r は $a, b, c, \mu_A, \mu_B, \mu_C$ を用いて,

$$\Delta G_r = \boxed{\hspace{10em} (ア) \hspace{10em}} \quad \dots \textcircled{2}$$

と表され, 標準反応ギブズエネルギー ΔG_r° は②式と同様に a, b, c および $\mu_A^\circ, \mu_B^\circ, \mu_C^\circ$ (各成分の標準状態における化学ポテンシャル) を用いて,

$$\Delta G_r^\circ = \boxed{\hspace{10em} (イ) \hspace{10em}} \quad \dots \textcircled{3}$$

と表される。

ところで, μ_A, μ_B, μ_C は $\mu_A^\circ, \mu_B^\circ, \mu_C^\circ$, 分圧 P_A, P_B, P_C (標準圧力に対する相対的な圧力), 気体定数 R, T を用いて, それぞれ次式のように表される。

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln P_A \quad \dots \textcircled{4}$$

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln P_B \quad \dots \textcircled{5}$$

$$\mu_C = \mu_C^\circ + RT \ln P_C \quad \dots \textcircled{6}$$

④, ⑤, ⑥式を②式に代入すると, ΔG_r は

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q \quad \dots \textcircled{7}$$

と書くことができる。ここで, 反応比と呼ばれる Q は a, b, c, P_A, P_B, P_C を用いて

$$Q = \boxed{\hspace{10em} (ウ) \hspace{10em}} \quad \dots \textcircled{8}$$

Ⅲのつづき

となる。反応①が平衡に達したとき Q は K_p と表され、これを圧平衡定数と呼ぶ。このとき、 $\Delta G_r = 0$ より、 ΔG_r° は R, T, K_p を用いて、

$$\Delta G_r^\circ = \boxed{\hspace{10em}} \quad (\text{エ}) \quad \dots \textcircled{9}$$

のように表される。⑨式とギブズーヘルムホルツの式

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G_r^\circ}{T} \right) \right]_P = - \frac{\Delta H_r^\circ}{T^2} \quad \dots \textcircled{10}$$

を用いると、 K_p の温度依存性を表す

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_r^\circ}{RT^2} \quad \dots \textcircled{11}$$

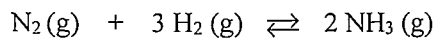
が得られる。ここで、 ΔH_r° は標準反応エンタルピーを表す。 ΔH_r° が T_1 から T_2 の温度範囲で一定であると仮定して、⑪式の両辺を T_1 から T_2 まで積分すると、温度 T_2 における圧平衡定数 K_2 は、温度 T_1 における圧平衡定数 K_1 、 $R, T_1, T_2, \Delta H_r^\circ$ を用いて

$$\ln K_2 = \boxed{\hspace{10em}} \quad (\text{オ}) \quad \dots \textcircled{12}$$

のように表される。⑫式を用いると、ある温度 T_1 における圧平衡定数 K_1 を用い、別の温度での圧平衡定数を求めることができる。

(1) 文章中の空欄 (ア) ~ (オ) に当てはまる式を書け。ただし、(オ) については計算過程も示せ。

(2) 以下の反応



において、298 K における圧平衡定数は 6.10×10^5 である。500 K における圧平衡定数を求めよ。ただし、気体定数は $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 ΔH_r° は 298 ~ 500 K の温度範囲で一定とみなし、その値は $-9.22 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$ とする。

Ⅲのつづき

問題文は、著作権の関係で掲載しておりません。

* cooperative 協同的

(Ken Dill, Sarina Bromberg 著, Molecular Driving Forces: statistical thermodynamics in chemistry and biology

より抜粋。一部改変)