

# 令和4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3年7月3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 \_\_\_\_\_ 12ページ  
問題ページ \_\_\_\_\_ 第2～第6ページ、第8～第10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 以下の問1～3に答えよ。

問1 分子構造に関する以下の設問(1)、(2)に答えよ。

(1) 原子価殻電子対反発モデル(VSEPRモデル)にもとづいて、以下に示す分子①～④の形を模式的に図示し、その形を表す名称を答えよ。中心原子に非共有電子対がある場合は、その方向も図示せよ。

①  $\text{SiF}_4$ , ②  $\text{SF}_4$ , ③  $\text{ClF}_3$ , ④  $\text{XeF}_4$

(2)  $\text{SF}_4$ の $^{19}\text{F}$  NMRを測定したところ、低温では分子中のフッ素原子が2個ずつ、異なる2種類の環境にあることを示すシグナルが観測されたが、室温では分子中のフッ素原子がすべて等価な環境にあるようなシグナルが観測された。観測される $^{19}\text{F}$  NMRのシグナルが温度の違いにより異なる理由を説明せよ。

問2 濃度  $c_A$  mol/L の強酸 HA の水溶液 100 mL に、塩基解離定数  $K_b$  で濃度  $c_B$  mol/L の弱塩基 B の水溶液 100 mL を加えた溶液について、pH を表す式を導出したい。ここで  $c_B > c_A$  とする。また、すべての化学種の活量係数は 1 とし、水の自己プロトリス定数(イオン積)  $K_w$  は  $1.0 \times 10^{-14}$  とする。以下の設問(1)～(4)に答えよ。

(1) 弱塩基 B の水溶液における塩基解離定数  $K_b$  を表す式を記せ。

(2) 混合後の水溶液における電荷均衡の式および弱塩基に関する物質収支の式を記せ。

(3)  $[\text{BH}^+] \gg [\text{H}^+]$ ,  $[\text{A}^-] \gg [\text{OH}^-]$  が成り立つと仮定し、 $[\text{OH}^-]$  を表す式を導出せよ。導出の過程も示すこと。

(4) 混合後の水溶液について pH を表す式を導出せよ。導出の過程も示すこと。

## Iのつづき

問3 金属錯体に関する以下の設問(1)～(3)に答えよ。

(1) 以下に示す3つの錯体①～③について、中心金属イオンのd軌道の結晶場分裂の様子と基底状態の電子配置をそれぞれ示せ。電子はスピンの向きを区別するために矢印(↑ないし↓)で記せ。

①  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , ②  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ , ③  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  (常磁性)

(2) 六配位の錯体における結晶場分裂の大きさを $\Delta_0$ で表すとき、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ における結晶場安定化エネルギーを、それぞれ $\Delta_0$ を用いて表わせ。

(3) 以下に示した数値は3つのコバルト錯体  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  における $\Delta_0/\text{cm}^{-1}$ の値を小さなものから順に並べたものである。 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ に対応する数値はそれぞれどれか、そのように考えた根拠とともに答えよ。

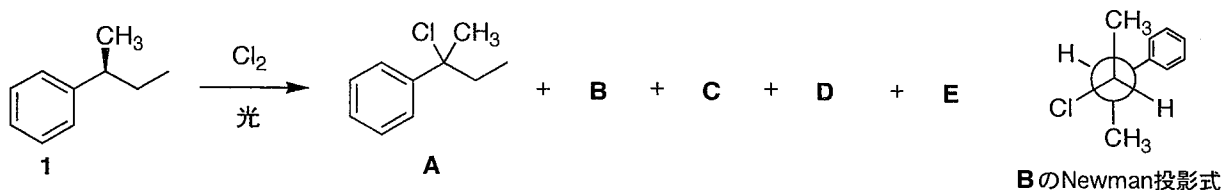
a. 13100, b. 18200, c. 22900

## 有機化学

### II 以下の問1～3に答えよ。

問1 以下の文章を読み，設問（1）～（3）に答えよ。

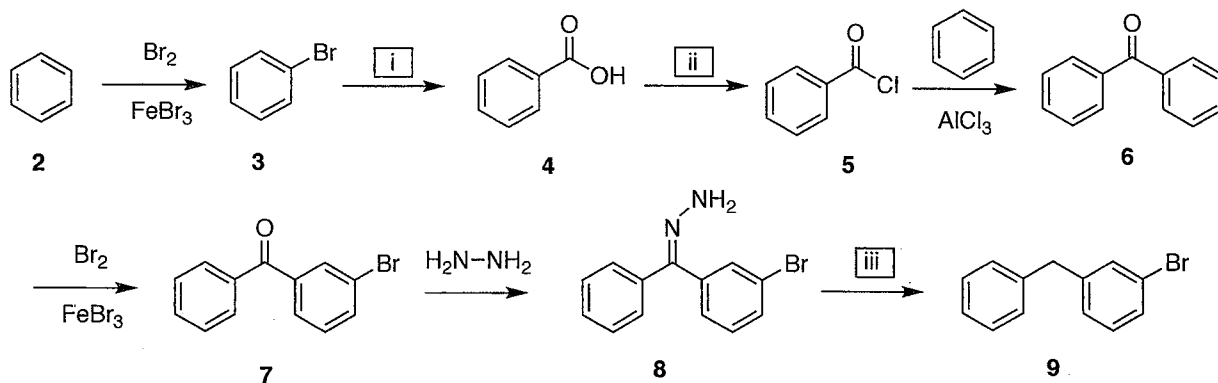
光学活性な *sec*-butylbenzene (**1**) と塩素の混合物に光を照射したところ、**1**のモノクロロ化反応が進行し，生成物として5種類の異性体 **A** ～ **E** が得られた。**A** はラセミ体で，**B** ～ **E** は光学活性体であった。**B** と **C** はジアステレオマーの関係で，**B** の構造を Newman 投影式で記載すると右下のようになった。**D** と **E** の <sup>1</sup>H NMR のスペクトルを測定したところ，いずれのスペクトルにも数種類のシグナルが観測されたが，末端のメチル基の水素に帰属されるシグナルはそれぞれ1種類のみであった。そのシグナルの分裂パターンは，**D** では二重線（ダブルット），**E** では三重線（トリプレット）であった。



- (1) 化合物 **A** が生成する反応機構を書け。また，出発物質として光学活性な **1** を用いているにもかかわらず，生成物である **A** がラセミ体として得られる理由を説明せよ。
- (2) **C** の構造を Fischer 投影式を用いて記せ。
- (3) **D** の構造を立体化学がわかるように記せ。

## II のつづき

問2 次の合成スキームに関する設問 (1) ~ (5) に答えよ。



(1) 合成スキームの空欄 i ~ iii にあてはまる反応剤 (複数必要な場合もある) をそれぞれ答えよ。

(2) 2 から 3 および 6 から 7 の反応はいずれも芳香族求電子置換反応である。この2つの反応の速度に関する次の文章のうち、正しいものを選び記号で答えよ。

- 2 から 3 の反応の方が速い
- 6 から 7 の反応の方が速い
- どちらの反応も速度は同じである
- 最初は 2 から 3 の反応の方が速いが、反応が進行するにつれて徐々に 6 から 7 の反応の方が速くなる

(3) 4, 5, 6 のうち、メタノール中で  $\text{NaBH}_4$  を作用させてベンジルアルコールに変換できる化合物はどれか、記号で答えよ。また、その反応機構を書け。

(4) 6 から 7 の反応がメタ位選択的に進行する理由を、反応の途中に発生するカチオン中間体の共鳴構造に言及して説明せよ。

(5) 7 から 8 への変換反応の反応機構を書け。

## II のつづき

問3 以下の英文を読み、設問(1)および(2)に答えよ。

問題文は、著作権の関係で掲載しておりません。

(P. Vollhardt, N. Schore 著, Organic Chemistry, sixth edition より抜粋, 一部改変)

\*注釈: ここでは求核剤や溶媒等による影響のことを parameters と表している。

(1) 下線部(ア)中に the answer とあるが、どのような質問に対する答えなのか、質問の内容を日本語で説明せよ。

(2) 下線部(イ)について、下の文中の(あ)～(か)に入る適切な語句を語群の中から選んで答えよ。同じ語句を何度選んでもかまわない。

- Good nucleophiles that are weaker bases than hydroxide give good yields of (あ) products with primary and secondary halides and of (い) products with tertiary substrates.
- Weak nucleophiles such as water and alcohols react at appreciable rates only with secondary and tertiary halides, substrates capable of following the (う) pathway.
- (え) bases may give rise to elimination through the E2 pathway.
- Reactions of simple primary halides with (お) basic nucleophiles give mostly  $S_N2$  products.
- In the case of using the sterically (か) nucleophile, elimination may predominate, even with primary systems.

語群:  $S_N2$ ,  $S_N1$ , E2, E1, strong, weak, strongly, weakly, hindered, less hindered

## 物 理 化 学

### III 以下の問1および問2に答えよ。

問1 純物質の相図に関する以下の文章を読み、設問(1)～(4)に答えよ。

純粋な物質の相は、圧力  $P$  と温度  $T$  の状態関数で表され、一般に図1のような相図で示される。I, II, IIIの相はそれぞれ(ア), (イ), (ウ)に対応する。点Oは3つの相が平衡にあり、3本の相境界(OA, OB, OC)が交差する点で、(エ)とよばれる。水の場合、点Oの温度は273.16 K、圧力は612 Paである。温度と圧力を増大させると、点Cで相IIと相IIIの相境界が消失するに至り、この点Cは(オ)とよばれる。例えば、水の場合、点Cの温度は647.3 K、圧力は22.1 MPaである。点Cよりも高温および高圧力での均一な単一相の状態は(カ)とよばれる。相境界OAとOCの勾配はいかなる物質でも正である。一方、相境界OBにおいては、ほとんどの物質は勾配が正であるが、勾配が負となる物質もある。

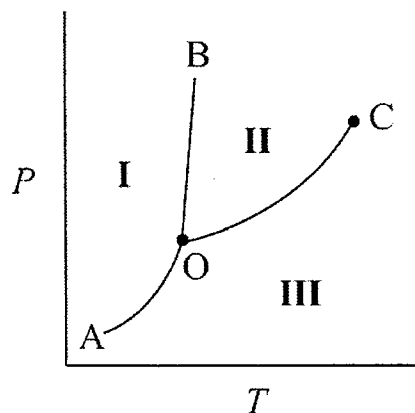


図1 純物質の相図

3つの相I, II, IIIのうち、2つの相を $\alpha$ ,  $\beta$ として考える。圧力  $P$  および温度  $T$  において、純物質の2相 $\alpha$ と $\beta$ が平衡状態にあるとき、相 $\alpha$ と相 $\beta$ のモルギブズエネルギーをそれぞれ $G_{\alpha,m}$ ,  $G_{\beta,m}$ とすると、 $G_{\alpha,m} = G_{\beta,m}$ が成り立つ。平衡近傍では $dG_{\alpha,m} = dG_{\beta,m}$ であり、ギブズエネルギーの微小変化に関する基本式 $dG = VdP - SdT$  ( $V$ は体積,  $S$ はエントロピー)を用いると、2相の境界線の傾き $dP/dT$ を表す式は、転移体積 $\Delta V_{trs}$ , 転移エントロピー $\Delta S_{trs}$ , 転移エンタルピー $\Delta H_{trs}$ ,  $T$ を用いて次の式①で表される。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_{trs}}{\Delta V_{trs}} = \frac{\Delta H_{trs}}{T\Delta V_{trs}} \quad \dots\dots \text{①}$$

この式①はクラペイロンの式とよばれ、純物質の相境界線を表す式で、どのような相平衡に対しても成り立つ。すなわち、相図を理解するうえで重要となる式である。

- (1) 文章中の(ア)～(カ)に入る適当な語句を書け。
- (2) 下線部において、ほとんどの物質は相境界OBの勾配が正である理由を式①に基づき説明せよ。また、相境界OBの勾配が負となるような物質を一つ挙げ、その理由を式①に基づいて説明せよ。

### III のつづき

(3) 相境界 OC において、式①から、 $d \ln P / dT$  をモル蒸発エンタルピー $-\Delta H_{\text{vap}}$ 、気体定数  $R$ 、温度  $T$ 、圧力  $P$  を用いて表せ。導出も示せ。ただし、純物質の蒸気は理想気体であり、 $\Delta H_{\text{vap}}$  は温度によらず一定であるとせよ。また、気体の体積は液体の体積よりもかなり大きく、液体の体積は無視することができる。

(4) 水の沸点は  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$  (1.0 bar) の標準状態で 373.2 K である。363.2 K における水の蒸気圧が  $7.05 \times 10^4 \text{ Pa}$  であるとき、水のモル蒸発エンタルピー $-\Delta H_{\text{vap}}$  を設問 (3) で得られた式を用いて求めよ。計算過程も示せ。ただし、気体定数  $R$  は  $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  とし、これらの温度範囲ではモル蒸発エンタルピーは一定とする。

問2 化学平衡に関する以下の文章を読み、設問 (1) ~ (3) に答えよ。

反応式  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$  (反応物 A と B、生成物 C と D は理想気体で、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$  は化学量論係数) で表される一般の反応を考える。温度  $T$  において、 $a \text{ mol}$  の A の分圧が  $P_A \text{ bar}$ 、 $b \text{ mol}$  の B の分圧が  $P_B \text{ bar}$ 、 $c \text{ mol}$  の C の分圧が  $P_C \text{ bar}$ 、 $d \text{ mol}$  の D の分圧が  $P_D \text{ bar}$  であるとする。反応ギブズエネルギー $-\Delta G_r$  は、標準状態での反応ギブズエネルギー $-\Delta G_r^\circ$  と  $P_A$ 、 $P_B$ 、 $P_C$ 、 $P_D$ 、 $T$ 、気体定数  $R$  を用いて次の式②のように表すことができる。

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \quad \dots\dots \text{②}$$

このとき圧平衡定数  $K_p$  は、 $K_p = ( \quad a \quad )$  と書ける。平衡状態では、 $( \quad b \quad )$  であるので、 $K_p$  と  $\Delta G_r^\circ$  との間には次の関係式が成り立つ。

$$( \quad c \quad ) \quad \dots\dots \text{③}$$

この式は熱力学のなかでも最も重要な式の一つである。

また、 $\Delta G_r^\circ$  の温度依存性と標準反応エンタルピー $-\Delta H_r^\circ$  の関係は、温度  $T$  を用いて次のギブズ-ヘルムホルツの式④で表される。

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta G_r^\circ}{T} \right) \right]_p = - \frac{\Delta H_r^\circ}{T^2} \quad \dots\dots \text{④}$$

式③と式④より、ファンツ・ホッフの式とよばれる  $K_p$  の温度依存性を表す式⑤を、右辺に  $R$ 、 $T$ 、 $\Delta H_r^\circ$  を用いて書き換えることができる。

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = ( \quad d \quad ) \quad \dots\dots \text{⑤}$$



### III のつづき

式⑤を次の式⑥のように変形すると、右辺に  $R$  と  $\Delta H_r^\circ$  を用いて表すことができる。

$$\frac{d \ln K_p}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = ( \quad e \quad ) \quad \dots\dots \text{⑥}$$

(1) 文章中の ( a ) ~ ( e ) に入る適当な式または語句を書け。( d ) および ( e ) は導出も示せ。

(2) 温度が変わったときに平衡がどちら向きに移動するかを予言しているルシャトリエの原理を式⑥を用いて説明せよ。

(3) 図 2 はある反応の圧平衡定数  $K_p$  の対数を温度の逆数の 1000 倍に対してプロットしたものである。この反応の標準反応エンタルピー  $-\Delta H_r^\circ$  を式⑥を用いて求めよ。計算過程も示せ。ただし、気体定数  $R$  は  $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  である。

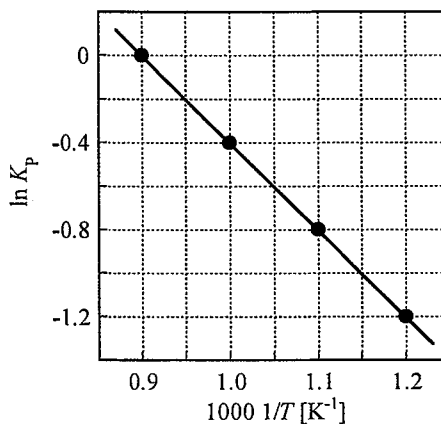


図2 ある反応の圧平衡定数  $K_p$  の対数と温度  $T$  の逆数の関係