

令和5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4年7月9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 _____ 7ページ
問題ページ _____ 第2～第7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1～4に答えよ。

問1 原子価殻電子対反発モデル (VSEPR モデル) に基づき、以下に示す分子やイオンの形を立体構造が分かるように描き、その形を表す名称を答えよ。また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。

(a) XeF₂ (b) NO₂⁻ (c) BrF₃ (d) NO₂⁺

問2 三ハロゲン化ホウ素 BX₃ (X = F, Cl, Br) は Lewis 酸としてトリメチルアミン NMe₃ と反応し、X₃B-NMe₃ を生成する。この反応に関して以下の問いに答えよ。

(1) BX₃, NMe₃ および X₃B-NMe₃ の分子の形を立体構造が分かるようにそれぞれ描き、この反応の反応式を完成させよ。また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。

(2) BX₃ を Lewis 酸性が強い順に左から並べ不等号 (>) で示せ。また、その理由を説明せよ。

問3 [Mn(H₂O)₆]²⁺ は水溶液中でほとんど無色であることに関して以下の問いに答えよ。

(1) 正八面体型構造の錯体における d 軌道の分裂を結晶場理論に基づいて図示せよ。また、それぞれの d 軌道に適切な軌道の名称も付けよ。さらに [Mn(H₂O)₆]²⁺ における基底状態での d 電子の電子配置を矢印 (↑または↓) で書き加えよ。

(2) 設問 (1) で答えた電子配置から予想される有効磁気モーメントをスピンの式を用いて有効数字 3 桁、μ_B (ボーア磁子) 単位で求めよ。

(3) [Mn(H₂O)₆]²⁺ は水溶液中でほとんど無色である理由を説明せよ。

I のつづき

問 4 Fe^{3+} の水溶液に金属鉄を加えると Fe^{2+} が生成する均等化反応に関して以下の問いに答えよ。ただし、標準電位 E° : $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) = +0.77 \text{ V}$, $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})/\text{Fe}(\text{s}) = -0.44 \text{ V}$, ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ とする。

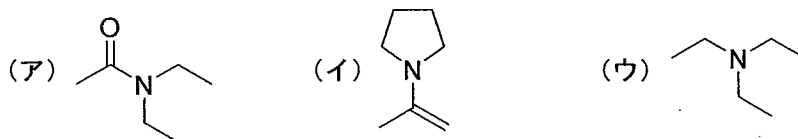
(1) この均等化反応を反応式で表せ。

(2) この均等化反応の標準ギブズ自由エネルギー変化を有効数字 3 桁で求めよ。また、答には適切な単位を付記し、計算過程も示せ。さらに、その計算結果から、この均等化反応が自発的に進行するか答えよ。

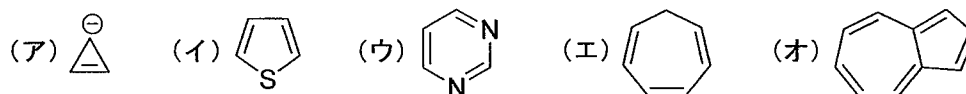
有機化学

II 以下の問1～6に答えよ。

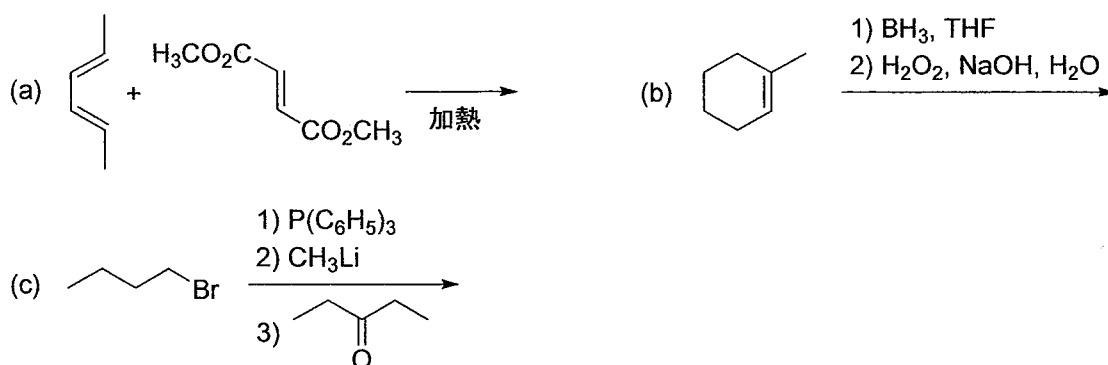
問1 以下の化合物を塩基性が強いものから順に並べ、記号で答えよ。



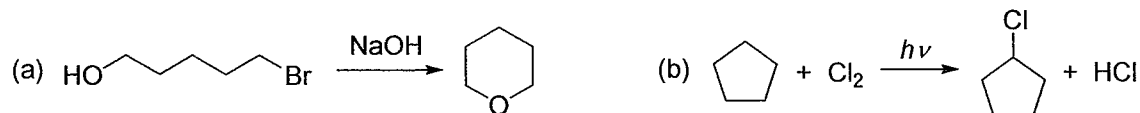
問2 以下の化合物の中から芳香族性を示すものを全て選び、記号で答えよ。



問3 以下の各反応における主生成物の構造式を書け。必要に応じて立体化学がわかるように書くこと。

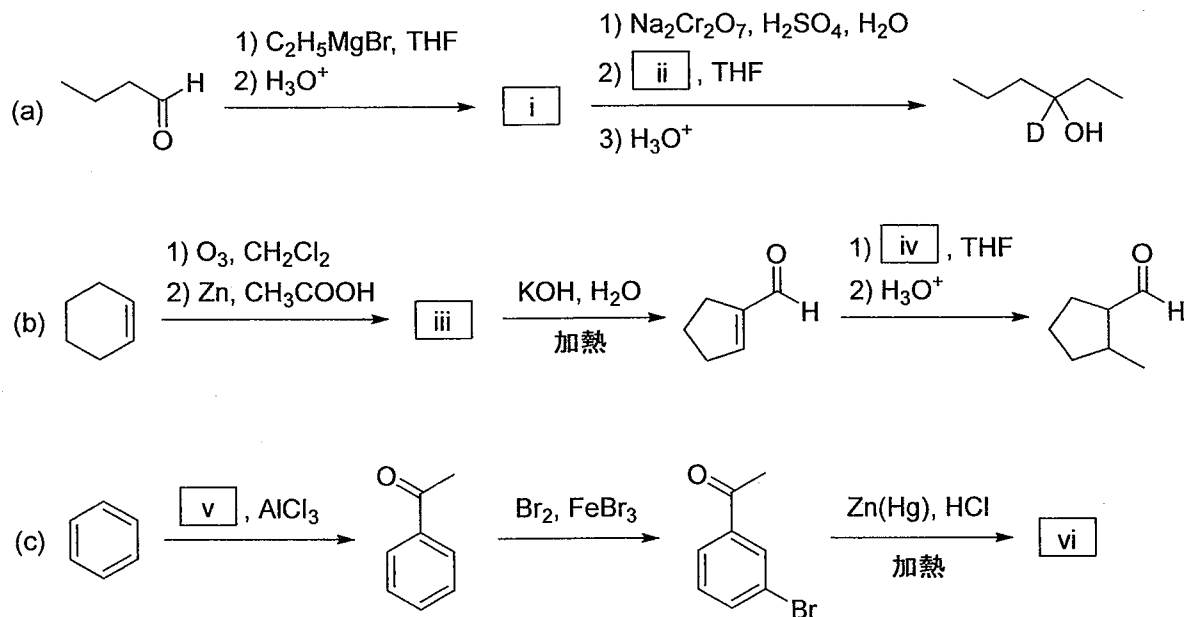


問4 以下の各反応の反応機構を書け。

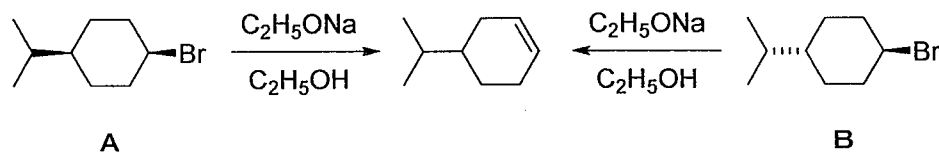


II のつづき

問5 以下に示す各合成スキームの空欄 i~vi にあてはまる反応剤または構造式をそれぞれ答えよ。



問6 以下の2種類のジアステレオマーA, Bと塩基との反応ではE2脱離が進行する。これらの脱離反応の速度を比較すると、Aからの反応のほうがBからの反応よりもかなり速い。その理由について、A, Bそれぞれのいす形立体配座と環の反転の平衡を書いたうえで述べよ。



物 理 化 学

III 以下の問1および問2に答えよ。

問1 液体の化学ポテンシャルに関する以下の文章を読み、設問(1)および(2)に答えよ。

液体の物質の化学ポテンシャルは、平衡にあるその蒸気相の化学ポテンシャルと一致する。ただし、蒸気相は理想気体であるとする。温度 T 、圧力 P 一定で、純液体 A の化学ポテンシャルを $\mu_A^*(l)$ 、その蒸気圧を P_A^* とするとき、蒸気中の A の化学ポテンシャル $\mu_A^*(g)$ は、標準状態における化学ポテンシャル $\mu_A^\circ(g)$ 、 P_A^* (P_A^* は標準状態の圧力に対する相対的な圧力である)、気体定数 R 、 T を用いて、

$$\mu_A^*(g) = \mu_A^\circ(g) + RT \ln P_A^* \quad \cdots \quad \textcircled{1}$$

のように表される。平衡では、 $\mu_A^*(l) = \mu_A^*(g)$ であるので、

$$\mu_A^*(l) = \mu_A^\circ(g) + RT \ln P_A^* \quad \cdots \quad \textcircled{2}$$

と書くことができる。

液体中に少量のもう一種の物質(溶質)が存在したとする。このとき、溶質が少量なので液相の A の化学ポテンシャル $\mu_A(l)$ は $\mu_A^*(l)$ に等しいと見なせる。蒸気圧 P_A は P_A^* と見なすことができ、A のモル分率 x_A は 1 に近い。このときも液相と蒸気相は平衡であるので、式②と同様に、 $\mu_A(l)$ は P_A を使って、

$$\mu_A(l) = (\quad \quad \text{a} \quad \quad) \quad \cdots \quad \textcircled{3}$$

となる。式②と③から気体の $\mu_A^*(g)$ を消去すると、 $\mu_A(l)$ は、 $\mu_A^*(l)$ 、 P_A^* 、 P_A 、 R 、 T を用いて、

$$\mu_A(l) = (\quad \quad \text{b} \quad \quad) \quad \cdots \quad \textcircled{4}$$

のように表される。

互いに反応しない物質 A と B の 2 成分混合系 (B は少量) が、温度 T で液相と蒸気相において平衡にあるとする。理想希薄溶液である場合、蒸気相における P_A は、溶液中の A のモル分率 x_A と P_A^* を用いて、

$$P_A = (\quad \quad \text{c} \quad \quad) \quad \cdots \quad \textcircled{5}$$

と表される。この関係は ($\quad \quad \text{d} \quad \quad$) の法則とよばれる。モル分率 x_A が 1 に近い場合には、この式がよい近似となる。式④と⑤から、 $\mu_A(l)$ は、

$$\mu_A(l) = (\quad \quad \text{e} \quad \quad) \quad \cdots \quad \textcircled{6}$$

のように書き換えることができる。この式⑥は理想溶液の定義式でもあり、純液体では、 $x_A = 1$ であるので $\mu_A(l) = \mu_A^*(l)$ となることがわかる。混合液体での A の化学ポテンシャルが純液体 A の化学ポテンシャルよりも ($\quad \quad \text{f} \quad \quad$) ことを表し、沸点や凝固点が増加することを示している。この現象は沸点上昇、凝固点降下であり、これらは希薄溶液において溶質の濃度に依存することがわかる。

III のつづき

- (1) 文章中の (a) ~ (f) に入る適当な式および語句を書け。
- (2) 温度 T において、理想希薄溶液と蒸気は平衡にあり、成分 A の液体の化学ポテンシャル $\mu_A(l)$ と蒸気の化学ポテンシャル $\mu_A(g)$ の間には、 $\mu_A(l) = \mu_A(g)$ の関係が成り立つ。この平衡条件より、溶液中の溶媒成分 A のモル分率 x_A の対数 $\ln x_A$ は、純溶媒 A の蒸発ギブズエネルギー ΔG_{vap} 、気体定数 R 、温度 T を用いて、

$$\ln x_A = \frac{\Delta G_{\text{vap}}}{RT} \quad \dots\dots \textcircled{7}$$

のように表される。このとき、式⑦の両辺を圧力 P 一定で温度 T で微分し、次のギブズヘルムホルツの式⑧を用いて、 $d \ln x_A$ を純溶媒 A の蒸発エンタルピー ΔH_{vap} 、 R 、 T 、 dT を用いて表せ。

$$\left[\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T} \right]_P = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad \dots\dots \textcircled{8}$$

また、得られた式の左辺を $\ln x_A = 0$ ($x_A = 1$) から $\ln x_A$ まで、右辺を純溶媒の沸点 T_b^* から溶液の沸点 T_b まで積分を行い、沸点上昇 ΔT_b ($= T_b - T_b^*$) の式を ΔH_{vap} 、 R 、溶液中の溶質 B のモル分率 x_B 、 T_b^* を用いて表せ。ただし、 ΔH_{vap} の温度依存性は無視でき一定であると、理想希薄溶液 ($x_B \ll 1$) では $\ln x_A = \ln(1 - x_B) \approx -x_B$ と近似できる。また、一般に T_b^* と T_b の差は小さいので、 $T_b^* \approx T_b$ と近似できる。

問 2 以下の英文を読み、下線部 (a) および (b) を日本語に訳せ。

問題文は、著作権の関係で掲載していません。

(P. Atkins, L. Jones 著, Chemical Principles: The Quest for Insight, third edition より抜粋。一部改変)