

令和7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6年7月6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 _____ 11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。

I のつづき

問3 一塩基酸である酸塩基指示薬 HA を、濃度 C [$M = \text{mol dm}^{-3}$] となるように緩衝液に溶かし、種々の pH に調整した。光路長 1 cm のセルを用いて電子吸収スペクトルを測定し、各 pH における 500 nm の吸光度 A を読み取った。 A は $\text{pH} = 1.50$ 以下では一定であったが、 $\text{pH} = 1.50 \sim 5.50$ の範囲で減少していき、 $\text{pH} = 5.50$ 以上で再び一定となった。これについて、以下の設問 (1) ~ (3) に答えよ。計算過程も示すこと。

(1) $\text{pH} = 1.50$ 以下および $\text{pH} = 5.50$ 以上の領域では、指示薬は酸型 HA またはその解離型 A^- どちらかのみ偏って溶液内に存在するとみなせる。このときの吸光度を A_{HA} , A_{A^-} とし、HA と A^- それぞれのモル吸光係数 ϵ_{HA} , ϵ_{A^-} を C , A_{HA} , A_{A^-} を用いて表せ。単位も示すこと。

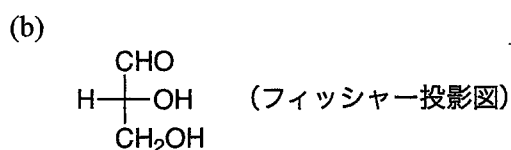
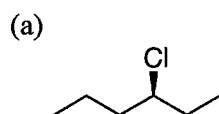
(2) 水溶液中の酸型と解離型の濃度をそれぞれ C_{HA} および C_{A^-} とし、HA の酸解離定数 K_a を水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$, C_{HA} , C_{A^-} を用いて表せ。また、水溶液の pH と指示薬の $\text{p}K_a$ との関係 C_{HA} , C_{A^-} を用いて表せ。

(3) 実験値として $A_{\text{HA}} = 0.220$, $A_{A^-} = 0.060$ が得られた。この結果をもとに、水溶液の pH がこの指示薬の $\text{p}K_a$ と等しいときの吸光度を求めよ。有効数字 3 桁で答えよ。

有機化学

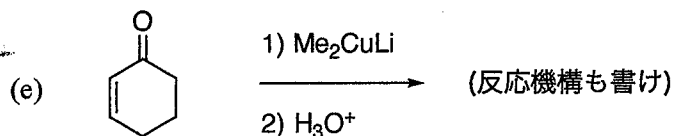
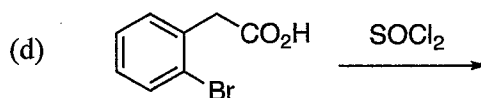
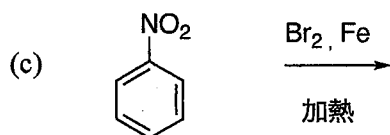
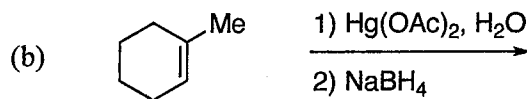
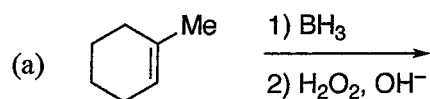
II 以下の問1～問6に答えよ。

問1 次の(a)および(b)について化合物のIUPAC名を(R)-/(S)-の立体配置も含めて答えよ。日本語または英語のどちらでも良い。



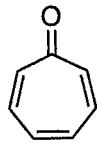
問2 *meso*-1,2-Difluorocyclopentane の構造を置換基の立体配置がわかるように示せ。

問3 次の反応(a)～(e)の主生成物の構造を示せ。生成物に *cis-trans*-の異性体がある場合はその選択性がわかるように示すこと。(e)については反応機構も書け。

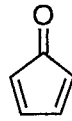


IIのつづき

問 4 トロポン骨格をもつ化合物はトロポノイドとよばれ、ヒノキチオールやプベルル酸など多くの安定な化合物が存在する。これに対しシクロペンタジエノン骨格をもつ化合物は不安定ですぐに反応してしまう。次の設問 (1) および (2) に答えよ。



トロポン

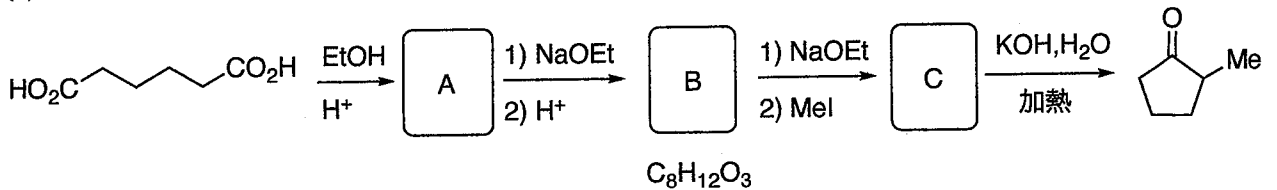


シクロペンタジエノン

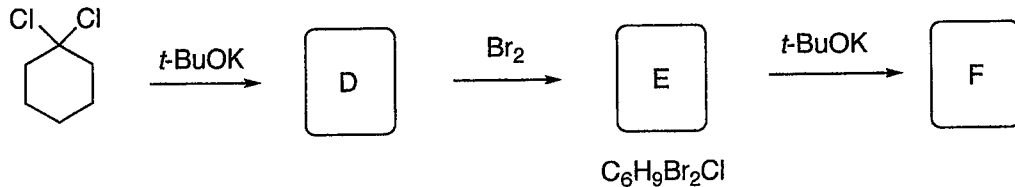
- (1) トロポンが安定でシクロペンタジエノンが不安定な理由を共鳴構造を考え説明せよ。
- (2) シクロペンタジエノンが Diels-Alder 反応で二量化した生成物の構造を示せ。立体配置は考慮しなくてよい。

問 5 次の各合成スキームについて A~F にあてはまる構造を示せ。E については最も安定なイソ形配座を示せ。F はシクロヘキセンの 2 置換体で E の最も安定な配座から酸性度の高い水素が引き抜かれてできる。

(a)



(b)



II のつづき

問 6 次の合成に関する英文を参考にして、設問 (1) および (2) に日本語で答えよ。

問題文は、著作権の関係で掲載していません。

(Louis F. Fieser, Kenneth L. Williamson 編, Organic Experiment 8th ed. より抜粋, 一部改編)

- (1) **Exp. 1** でフタル酸無水物に対して塩化アルミニウムを 2 当量用いる理由を説明せよ。
- (2) **Exp. 2** を行う場合, 加熱すべきか冷却すべきか答えよ。また本文に従ってその理由を説明せよ。

物 理 化 学

III 以下の問1および問2に答えよ。

問1 相平衡に関する以下の設問(1)～(4)に答えよ。

- (1) 圧力 P および温度 T において、ギブズエネルギー G の微小変化 dG は、次の式①で表される。

$$dG = VdP - SdT \quad \dots\dots ①$$

ここで、 V および S は、それぞれ体積とエントロピーである。エンタルピー H と G の定義式、熱力学第一法則と第二法則を結び付けた内部エネルギー U の微小変化 dU の基本式を用いて、この式①を導け。

- (2) 圧力 P および温度 T において、純物質の相 α と相 β が相平衡にあるとき、相 α と相 β のモルギブズエネルギー $G_{\alpha,m}$ と $G_{\beta,m}$ は等しく、その微小変化 $dG_{\alpha,m}$ と $dG_{\beta,m}$ も等しい。このとき、式①から2相の境界線の傾き dP/dT を、転移エンタルピー ΔH_{trs} 、転移体積 ΔV_{trs} 、 T を用いて表し、式②を完成させよ。導出過程も示せ。

$$\frac{dP}{dT} = \boxed{} \quad \dots\dots ②$$

- (3) 気相と液相の平衡について考える。液体の体積は気体の体積に比べて非常に小さいので無視できる。純物質の気体は理想気体である。このとき、式②から圧力 P の対数を、蒸発エンタルピー ΔH_{vap} 、気体定数 R 、 T 、定数 C を用いて表し、式③を完成させよ。導出過程も示せ。ただし、 ΔH_{vap} は温度によらず一定であるとする。

$$\ln P = \boxed{} \quad \dots\dots ③$$

- (4) 固体アンモニアおよび液体アンモニアの蒸気圧 P (Pa) の温度 T (K) 依存性は、それぞれ次式④と⑤のように近似的に表される。このとき、蒸発エンタルピー ΔH_{vap} 、昇華エンタルピー ΔH_{sub} 、融解エンタルピー ΔH_{fus} を求めよ。計算過程も示せ。ただし、アンモニアの蒸気は理想気体であり、 ΔH_{vap} 、 ΔH_{sub} 、 ΔH_{fus} は温度によらず一定であるとする。また、気相と固相の平衡においても式③を適用できる。 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。

$$\text{固体アンモニア: } \ln P = 27.92 - \frac{3754}{T} \quad \dots\dots ④$$

$$\text{液体アンモニア: } \ln P = 24.38 - \frac{3063}{T} \quad \dots\dots ⑤$$

III のつづき

問2 束一的性質の一つである浸透圧に関する以下の文章を読み、設問(1)～(3)に答えよ。

半透膜を隔てて、純溶媒 A と溶液 (A+溶質 B) を接触させると、^(a)溶媒分子の溶液中への浸透が起こる。2つの圧力差が一定となり、浸透がそれ以上起こらない平衡状態となるとき、この圧力差を浸透圧といい、 π で表す。この浸透圧について化学ポテンシャルを用いて考える。

理想希薄溶液において、純溶媒と溶液が平衡にあるとき、純溶媒の化学ポテンシャルを $\mu_A^*(P)$ 、溶液の化学ポテンシャルを $\mu_A(P+\pi)$ とすると、両隔室中の A の化学ポテンシャルは等しく、次の式⑥のように表される。

$$\mu_A^*(P) = \mu_A(P+\pi) \quad \dots\dots ⑥$$

理想溶液の化学ポテンシャル $\mu_A(P+\pi)$ は、純粋な溶液の化学ポテンシャル $\mu_A^*(P+\pi)$ 、溶媒のモル分率 x_A 、気体定数 R 、温度 T を用いて、

$$\mu_A(P+\pi) = \boxed{\text{ア}} \quad \dots\dots ⑦$$

のように表される。式⑥と⑦より、整理すると、

$$\mu_A^*(P+\pi) - \mu_A^*(P) = \boxed{\text{イ}} \quad \dots\dots ⑧$$

と書ける。

また、 $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V$ の関係式を、圧力 P から $P+\pi$ まで積分すると、純溶媒のモル体積 $V_{A,m}$

と浸透圧 π を用いて、

$$\mu_A^*(P+\pi) - \mu_A^*(P) = \boxed{\text{ウ}} \quad \dots\dots ⑨$$

のように表される。式⑧および⑨より、溶質のモル分率 x_B は非常に小さいので、近似式 $\ln(1-x_B) \cong -x_B$ を用いることができる。したがって、 π は x_B 、 R 、 T 、 $V_{A,m}$ を用いて、

$$\pi = \boxed{\text{エ}} \quad \dots\dots ⑩$$

のように表すことができる。また、溶質のもつ体積は小さく無視できるので、溶媒 A の物質量 n_A と $V_{A,m}$ の積 ($n_A V_{A,m}$) は溶液の体積 V に等しい。したがって、 π は溶質のモル濃度 C_B 、 R 、 T を用いて、

$$\pi = \boxed{\text{オ}} \quad \dots\dots ⑪$$

のように書き換えられる。この式⑪は、浸透圧に関する $\boxed{\text{カ}}$ の式とよばれ、理想希薄溶液の浸透圧は、溶質のモル濃度に比例することを示す。

III のつづき

(1) 文章中の ~ に入る適当な式または語句を書け。

, , は導出過程も示せ。

(2) 下線部 (a) に関して, 溶媒から溶液への浸透を化学ポテンシャルを用いて説明せよ。

(3) 浸透圧の測定は, 高分子の分子量を求めるためによく用いられる。ある高分子 5.0 g を水に溶解させて 200 mL にした水溶液がある。この水溶液の 300 K における浸透圧を測定したところ, 2.0 kPa であった。この高分子の分子量を求めよ。計算過程を示し, 有効数字 2 桁で答えよ。ただし, 水の体積は圧力によって変わらないとし, この溶液は十分に希薄で理想溶液として扱えるものとする。 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。