

大阪公立大学大学院理学研究科 化学専攻 博士前期課程  
2023年度春(4月)入学 一般選抜 筆記試験  
「専門基礎科目」 配点：180点  
問題冊子

2022年8月24日(水) 9:30～12:00

注意事項

- 『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。
- 問題冊子には11枚の用紙(この表紙を含む)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
[専門基礎科目-A](無機・分析化学2問)(60点)	4枚
[専門基礎科目-B](物理化学2問)(60点)	4枚
[専門基礎科目-C](有機化学2問)(60点)	2枚
- 解答用紙は8枚の用紙で綴られている。最初に確認し、落丁等があれば申し出ること。

[専門基礎科目-A](無機・分析化学2問)	4枚
[専門基礎科目-B](物理化学2問)	2枚
[専門基礎科目-C](有機化学2問)	2枚
- すべての解答用紙の所定欄に、受験番号を記入すること。
- 全6問すべての問題に解答すること。
- 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。

[専門基礎科目—A]

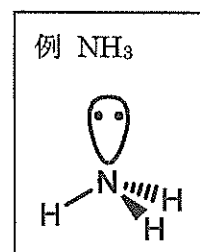
問 1 次の問 (1) ~ (4) に答えよ。

(1) 金属イオン  $M^+$  と中性配位子  $L$  から錯体  $[ML]^+$  が生成する錯形成反応において、その生成定数  $K_f$  は  $K_f = 1.00 \times 10^3 \text{ mol}^{-1}\text{L}$  である。  $0.200 \text{ mol L}^{-1}$  の  $M^+$  の水溶液  $0.500 \text{ L}$  と  $0.200 \text{ mol L}^{-1}$  の  $L$  の水溶液  $0.500 \text{ L}$  を混合したとき、金属イオン  $M^+$  の濃度を求めよ。 解答は有効数字2桁で記載せよ。

(2) 原子価殻電子対反発モデル (VSEPR モデル) を用いて次の問 (a) と (b) に答えよ。

(a)  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_3^+$ ,  $\text{PCl}_4^+$  の構造をそれぞれ予測せよ。 解答には分子の立体構造がわかるように例にならって図示せよ。 中心原子周りの非共有電子対も記載すること。

(b)  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_2^+$  の構造を予想し、 $\text{O-N-O}$ 結合角の大きいものから順に並べよ。



(3) 次の図 1 は水溶液中における硫化水素  $\text{H}_2\text{S}$  の分配図を示す。 問 (a) と (b) に答えよ。

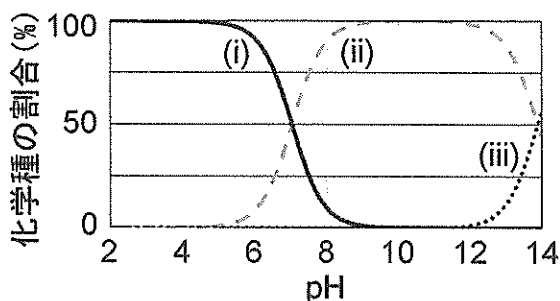


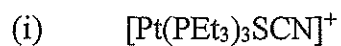
図 1

(a)  $\text{H}_2\text{S}$  は二塩基酸で、水溶液中において2段階でプロトンを供与する。それぞれの平衡式を記せ。 また、それぞれの平衡における酸性度定数 (酸解離定数)  $K_a$  を  $\text{p}K_a$  として図から読み取り、整数で答えよ。

(b) 図 1 の (i)~(iii) に相当する化学種を化学式で記せ。

(4) 次の金属錯体に関する問 (a), (b) に答えよ.

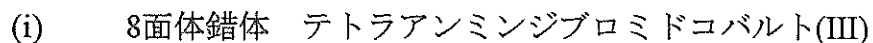
(a) 次の分子式を持つ金属錯体 (i) と (ii) において可能な異性体を化学式で記せ.  
また, それぞれの異性現象の名称を選択枝から選び (ア) ~ (エ) の記号で答えよ.



選択枝

(ア) 結合異性, (イ) イオン化異性, (ウ) 水和異性, (エ) 配位異性

(b) 次の金属錯体 (i) と (ii) の構造を立体構造が分かるように記せ. 異性体が考えられる場合には, 光学異性体を除く全ての異性体の立体構造を書き, それぞれの点群の記号 (Schoenflies 記号) をそれぞれの構造の下に記せ.



問2 以下の問AおよびBに答えよ。

問A 問(1)~(6)に答えよ。

- (1) 一般的に He, Ar, Kr に比べ, Xe は反応性が高く,  $\text{XeF}_2, \text{XeF}_4$  などの化合物を形成するのはなぜか, その理由を説明せよ。
- (2) 13 族元素のうち, Ga, In, Tl の中から 1 つ選び, その元素の性質を記せ。また, その元素を含む化合物を答え, その性質を記せ。
- (3) 孤立した炭素原子の基底状態の電子配置を例にならって示せ。また炭素において, 4 価が安定なのは, なぜか。その理由を説明せよ。例:  $\text{Li}: (1s)^2(2s)^1$
- (4) Daniel 電池における亜鉛は正極, 負極のどちらとして働くか答えよ。また Daniel 電池の標準起電力  $E_{\text{cell}}^\circ$  を求めよ。それぞれの標準電極電位は次の通りである。  
 $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.34\text{V}, E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76\text{V}$
- (5) ハロゲン化水素 ( $\text{HF}, \text{HCl}, \text{HBr}, \text{HI}$ ) の酸としての強さの順を示せ。また, なぜそのような順になるのか。その理由を説明せよ。
- (6)  $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Br}_2$  が高スピン錯体である場合, 不対電子数を考慮して有効磁気モーメント  $\mu\text{B}$  (ボーア磁子) を小数点以下2桁で求めよ。

問B 図2に14~17族元素の水素化物の沸点をそれぞれ示した。問(i)および(ii)に答えよ。

14 族元素では, 高周期になるにつれて沸点が上昇している。これは高周期になるにつれて(ア)が大きくなるためである。15~17 族元素では, 各族の最初の元素の水素化物である  $\text{H}_2\text{O}, \text{HF}, \text{NH}_3$  が高周期誘導体から予想される沸点より高い値を示しているのは分子間に水素結合を形成しているためである。 $\text{CH}_4$  では炭素と水素の(イ)が近いことから(ウ)が起こりにくく水素結合を形成しにくい。

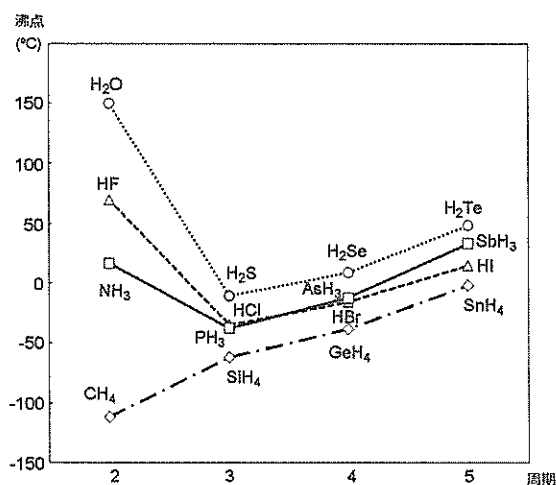


図2. 14~17 族元素の水素化物の沸点

- (i) (ア) ~ (ウ) に当てはまる最も適切な語句を以下から 1 つずつ選んで a~m の記号で答えよ。
- a. イオン化エネルギー b. 格子エネルギー c. 斥力 d. 電気陰性度  
e. 水和 f.  $\pi$  逆供与 g. ファンデルワールス力 h. 酸化力 i. 共有結合  
j.  $\pi$ - $\pi$  相互作用 k. 原子半径 l. 分極 m. 三中心二電子結合
- (ii)  $\text{H}_2\text{P}-\text{H}\cdots\text{NH}_3$  と  $\text{H}_2\text{N}-\text{H}\cdots\text{PH}_3$  ではどちらの水素結合 ( $\cdots$ ) が強いと考えられるか, その理由を説明せよ。

[専門基礎科目－B]

問 1 次の問 (i) ～ (iii) に答えよ. 必要ならば以下の定数を用いてよい.

プランク定数  $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$

光速度  $c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

電子の質量  $m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$

モル気体定数  $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

アボガドロ定数  $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$

(i) 温度  $25.0 \text{ }^\circ\text{C}$ , 圧力  $1.00 \text{ atm}$  の窒素分子  $\text{N}_2$  の平均自由行程は  $9.50 \times 10^{-8} \text{ m}$  である.  $\text{N}_2$  を完全気体 (理想気体) として, 次の (a), (b) に答えよ.

(a)  $25.0 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1.00 \times 10^{-8} \text{ atm}$  における  $\text{N}_2$  の平均自由行程を求めよ.

(b)  $25.0 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1.00 \text{ atm}$  の  $\text{N}_2$  が入った体積一定の容器を加熱して  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  にしたときの  $\text{N}_2$  の平均自由行程を求めよ.

(ii) 次の文章を読み, (a) ～ (c) に答えよ.

体積  $V$ , 温度  $T$ , 物質量  $n$  の完全気体 (理想気体) を断熱可逆膨張させる. ここで, 定容熱容量  $C_V$  と定圧熱容量  $C_p$  は温度に依存せず一定であり, 気体定数を  $R$  とする. 断熱過程 ( $dq = 0$ ) における熱力学第一法則の式は, 内部エネルギーを  $U$ , 気体がなされる仕事を  $w$  として

$$dU = dw \tag{1}$$

となる. 圧力  $p$  において気体の体積が  $dV$  だけ膨張するときになされる仕事は

$$dw = -p dV \tag{2}$$

である. 完全気体における内部エネルギー変化  $dU$  は

$$dU = \boxed{\text{ア}} \tag{3}$$

であり, 式 (2), (3) を式 (1) に代入して

$$\boxed{\text{ア}} = -p dV \tag{4}$$

となる.

(a) 空欄  $\boxed{\text{ア}}$  に適した式を答えよ.

(b) 始状態  $(T_1, V_1)$  から終状態  $(T_2, V_2)$  まで断熱可逆膨張するとき, 式 (4) から

$$C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = nR \ln \frac{V_1}{V_2} \tag{5}$$

の関係式が成り立つことを示せ.

(c) 温度 300 K, 圧力 100 kPa の完全気体 1.00 mol を断熱可逆膨張させ, 体積を 2.00 倍にしたときの気体の温度 (K) と圧力 (kPa) を答えよ. ただし, モル定容熱容量は  $C_{V,m} = 20.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  であり, 温度に依存せず一定とする.

(iii) 仕事関数が 2.14 eV である金属セシウムに 266 nm の電磁波を照射したとき, 光電効果で飛び出す電子の運動エネルギー (eV) と速度 ( $\text{m s}^{-1}$ ) を求めよ.

[専門基礎科目－B]

問 2 次の問(i)～(iii)に答えよ。

(i) 次の(a)と(b)に答えよ。有効数字 3 桁で示せ。

(a) 波長 532 nmにおけるモル吸収係数が  $2.51 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ である物質を含む溶液がある。光路長 2.00 cmのセルに入れて波長 532 nmの光を照射したところ、80 %が吸収された。この溶液の濃度 ( $\text{mol dm}^{-3}$ )を答えよ。このとき、溶媒の吸収やセル表面での反射は無視できるものとする。

(b) ある分子の電子遷移の積分吸収係数は  $3.21 \times 10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ であった。この遷移が波長 502 nmから始まり、波長 530 nm で最大、波長 577 nmで終わるとき、モル吸収係数の最大値 ( $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )を求めよ。ただし、波数に対するモル吸収係数は線形に変化するものとする。

(ii) 次の文章を読み、(a)と(b)に答えよ。

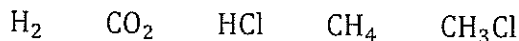
分子の回転状態のみが変化する純回転スペクトルは、気相においてのみ観測することができ、分子についての情報を提供する。マイクロ波スペクトルで純回転遷移を観測するための選択概律は、分子が  モーメントをもつことである。純回転ラマンスペクトルを示す分子の選択概律は、分子が異方性の  をもつことである。回転スペクトルの形状は、回転状態の選択的な占有である核統計に影響を受ける。

振動回転スペクトルは振動遷移に伴う回転遷移に由来する。この回転遷移はスペクトルの枝と呼ばれる  枝、 枝、 枝の 3 つのグループに分かれる。回転量子数を  $J$  とするとき、 枝は  $\Delta J = -1$  のすべての遷移、 枝は  $\Delta J = 0$  のすべての遷移、 枝は  $\Delta J = 1$  のすべての遷移からなる。

二原子分子の場合、結合の伸縮が唯一の振動モードである。多原子分子の場合、基準振動モードの総数は直線形分子と非直線形分子で異なる。ベンゼンの基準振動モードの総数は 、アセチレンの基準振動モードの総数は  である。

(a) 空欄  ～  に当てはまる語句または数字を答えよ。

(b) 次の分子の中から、純回転マイクロ波スペクトル、純回転ラマンスペクトルを示すものを全て選び、解答欄に○を付けよ。





(iii) 次の文章を読み, (a)~(c)に答えよ.

半径 $r$ の球の表面を回転運動する粒子に関するシュレーディンガー方程式を球面極座標系 $(r, \theta, \phi)$ で表し,  $r$ を定数とすると,

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2I}\Lambda^2\psi(\theta, \phi) &= -\frac{\hbar^2}{2I}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]\psi(\theta, \phi) \\ &= E\psi(\theta, \phi) \end{aligned}$$

である. ここで,  $I$ は粒子の慣性モーメント,  $\Lambda^2$ はルジャンドル演算子,  $\psi(\theta, \phi)$ は波動関数を示す. 規格化された $\psi(\theta, \phi)$ は, 2つの量子数 $J, m_j$ を用いた $Y_{J, m_j}(\theta, \phi)$ に一致する.

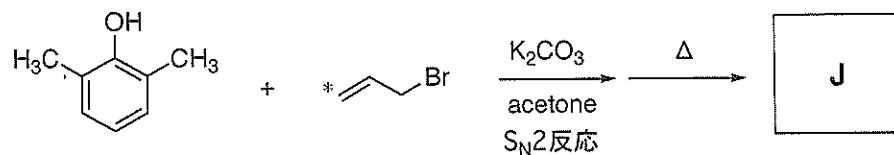
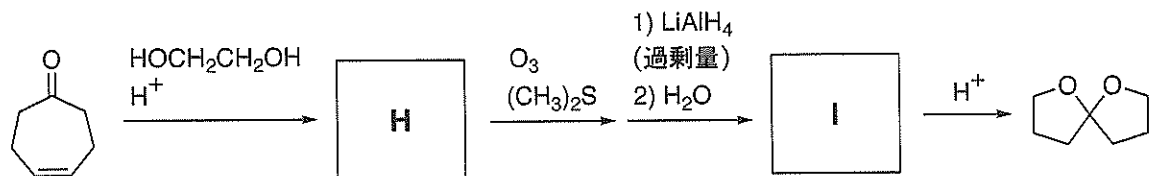
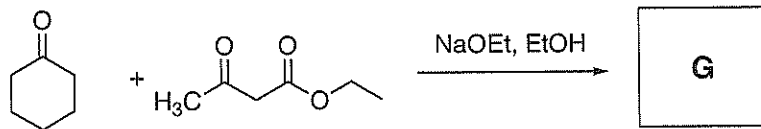
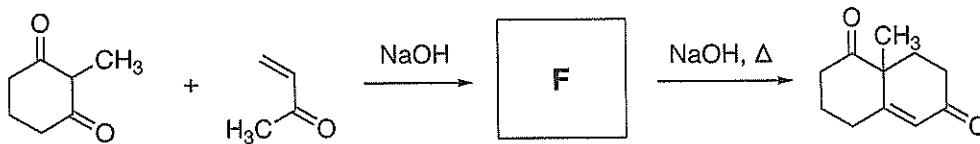
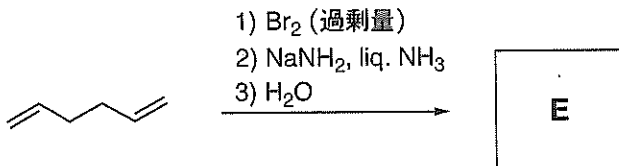
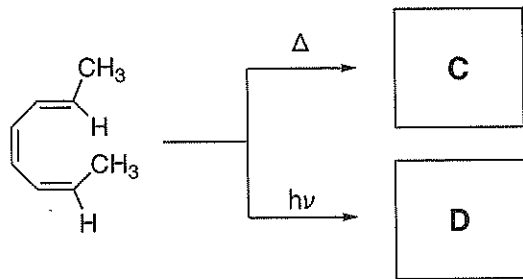
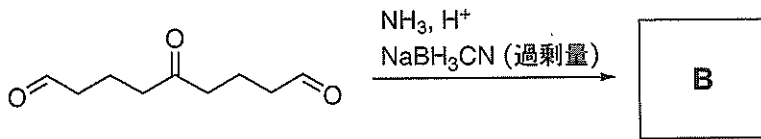
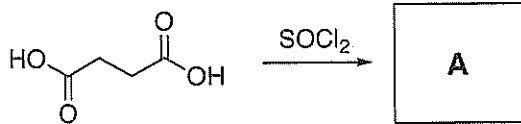
(a) 関数 $Y_{J, m_j}(\theta, \phi)$ を何というか, 答えよ.

(b) 回転量子数が $J$ である回転準位の縮退度を答えよ.

(c)  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ の回転スペクトルにおいて,  $J = 4 \leftarrow 3$ の遷移が  $15.48 \text{ cm}^{-1}$ に観測された. この分子の慣性モーメント ( $\text{kg m}^2$ )を有効数字3桁で求めよ. 導出過程も記せ. 必要であれば, プランク定数 $\hbar = h/2\pi = 1.055 \times 10^{-34} \text{ J s}$ , 光速 $c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ を用いよ.

[専門基礎科目 - C]

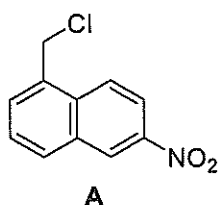
問1 次の A ~ J にあてはまる最も適切な構造式を記せ。立体異性体が生じる場合は立体化学がわかるように記せ。\*印は  $^{13}\text{C}$  でラベル化した炭素原子を示す。 $\Delta$ は加熱をあらわす。



[専門基礎科目 - C]

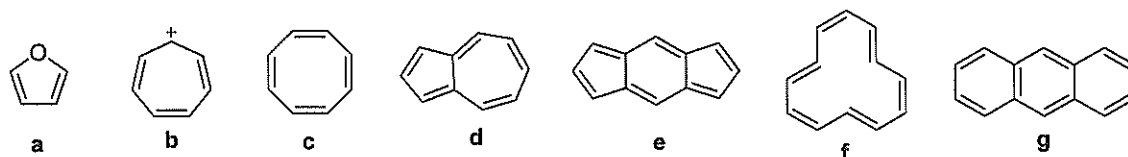
問 2 次の問 (i) ~ (v) に答えよ。

- (i) 化合物 A を IUPAC 命名法に従い、命名せよ(日本語・英語どちらでも可)。また化合物 B の構造式を書け。

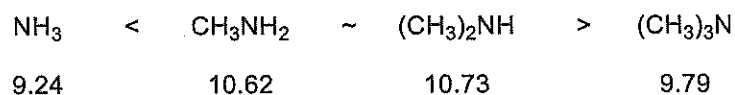


B: Ethyl (Z)-2-bromo-4-methyl-2-pentenoate

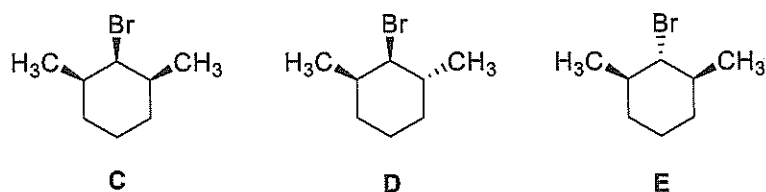
- (ii) 次の化合物 a-g の中から、芳香族化合物をすべて選べ。



- (iii) 以下のアミンの水中での塩基性の順序を簡潔に説明せよ(数値は対応する共役酸の  $pK_a$  の値)。



- (iv) 以下に示す三種類の化合物 C, D, E を E2 反応が起こりやすい順番に並べよ。また、そのようになる理由を簡潔に説明せよ(必要に応じて化合物の構造を記載してもよい)。



- (v) *N,N*-ジメチルホルムアミドの  $^1H$  NMR において、メチル基は室温では二本の一重線を示す。この理由を説明せよ。