〈注意事項〉

入試問題は受験予定者が受験の準備に使用することや、教育機関（営利目的の機関は含みません。）の教職員が教育の一環として使用することを目的としています。それ以外の目的で複製、転載、転用することを禁止します。また、入試問題を二次利用する場合は別途著作権許諾処理等を行っていただく必要があります。

大阪公立大学大学院理学研究科　化学専攻　博士前期課程
２０２４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

2023 年 8 月 23 日（水）　9 : 30 ～ 12 : 00

注　意　事　項

1．『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．

2．問題冊子には９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）	３枚
［専門基礎科目－B］（物理化学２問）（６０点）	３枚
［専門基礎科目－C］（有機化学２問）（６０点）	２枚

3．解答用紙は６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）	２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

4．すべての解答用紙の所定欄に，受験番号を記入すること．

5．全６問すべての問題に解答すること．

6．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(i)～(iii)に答えよ.

(i)　次の説明(a)～(e)に該当する元素を元素記号で答えよ.

(a) この元素は大気中に 1%程度含まれており、液化空気の蒸留により分離される. 化学実験における不活性ガス雰囲気のためによく利用される.

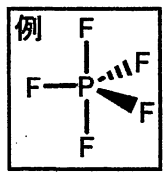
(b) この元素は, 特にその酸化物は古くから強い毒物として知られているが, 半導体や農薬の原料になるだけでなく, 人体にも必要な元素として微量含まれている.

(c) この元素は軽くて丈夫な合金をつくることができるため, 飛行機やモバイル機器に用いられている. また, その塩化物は豆腐を固める「にがり」の主成分でもある.

(d) この元素は貴金属としてアクセサリーなどに用いられる一方で, 自動車の排ガスを浄化する触媒や抗がん剤などにも使われる.

(e) この元素は鉄とホウ素と結合すると, 極めて高い磁力を持つ磁石を形成することが知られている. この磁石は産業用のモーターなどに広く使われている.

(ii)　三フッ化ホウ素, メタン, アンモニアに関して, 次の(a)～(c)に答えよ. 解答は, その立体構造が分かるように, 全て例にならって記せ.

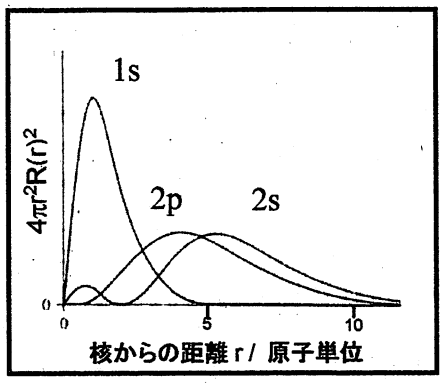


(a) Lewis 酸として働く化合物はどれか, その化学構造式を記せ.

(b) Lewis 塩基として働く化合物はどれか, その化学構造式を記せ.

(c) (a)の Lewis 酸と(b)の Lewis 塩基が反応してできる生成物について, その化学構造式を記せ.

(iii) 右図は孤立した水素原子の 1s, 2s, 2p の各オービタルについて，動径分布関数（縦軸）を原子核からの距離（横軸）に対してプロットしたものである．右図を参考に，以下の (a)〜(c) のキーワードを活用して，孤立したリチウム原子の基底状態における電子配置が $(1s)^2(2p)^1$ ではなく $(1s)^2(2s)^1$ となる理由を説明せよ．なお，キーワードを用いる際には（ ）内の注意に従うこと．



(a) 貫入（浸透）（注意：どのオービタルのどのオービタルへの貫入（浸透）を考えるのかを明記せよ.）

(b) 遮蔽（注意：どのオービタルの電子がどのオービタルの電子から受ける遮蔽を考えるのかを明記せよ.）

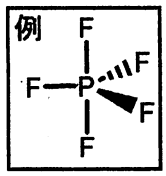
(c) 有効核電荷（注意：どのオービタルの電子が感じる有効核電荷を考えるのかを明記せよ.）

［専門基礎科目－A］

問 2　次の問(i)～(viii)に答えよ．

(i)　濃度 1.00×10^{-2} (mol/L) の硫酸鉄(III) 水溶液のイオン強度を求めよ．解答は小数点以下 2 桁で記載せよ．

(ii)　ハロゲン間化合物である ICl_3 は二量体となり，安定化することが知られている．その I_2Cl_6 の構造を VSEPR 則を用いて推定し，右の例にならい立体がわかるように図示せよ．



(iii)　一般的に原子半径は，周期表の上から下に行くにつれて，大きくなる傾向にあるが，第 5 周期元素と第 6 周期元素の原子半径はほぼ同じである．この理由を述べよ．

(iv)　ヒドラジンはアンモニアの不完全酸化を含むラシヒ反応により得られる．ヒドラジンの安定な構造をニューマン投影図で示せ．また，なぜその構造を取るのかを「非共有電子対」という単語を用いて説明せよ．

(v)　フラーレン C_{60} の ^{13}C NMR を測定した時，どのようなシグナルが観測されるか，理由とともに答えよ．

(vi)　濃度 5.00×10^{-6} (mol/L) の水酸化カルシウム水溶液の pH を求めよ．解答は小数点以下 1 桁で記載せよ．

(vii)　重水素水 (D_2O) の密度が 1.10 (g/cm^3) であるとき，そのモル濃度 M (mol/L) を求めよ．解答は有効数字 2 桁で記載せよ．

(viii)　次の 5 人の人物 (a) アントワーヌ・ラボアジエ, (b) カール・ボッシュ, (c) ライナス・ポーリング, (d) ルイ・パスツール, (e) 白川英樹 に最も関係の深い語句を以下から 1 つずつ選んで数字で答えよ．

1. X 線結晶構造解析　2. 質量保存の法則　3. π-π 相互作用　4. 導電性高分子　5. 電気陰性度　6. 高圧化学　7. 温室効果　8. 不均化　9. 加水分解　10. 半導体　11. イオン化エネルギー　12. 均一系触媒　13. 標準電極電位　14. イオン液体　15. クラウンエーテル　16. 光学分割　17. 混成軌道　18. 分子間力

［専門基礎科目－B］

問 1 次の問 (i)～(vii)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 $h = 6.626 \times 10^{-34}$ J s　　光速度 $c = 2.998 \times 10^{8}$ m s^{-1}

(i) 波長が800 nmである光の波数 (cm^{-1})，振動数 (Hz)，光子 1 個のエネルギー (J)を求めよ．

(ii) 気体分子運動論のモデルは，気体は古典力学の法則に従い，不規則に絶え間なく直進運動する質量 mの分子からなるという仮定に基づいている．他の 2 つの仮定を記せ．(順番は問わない)

(iii) 25.0 ℃における窒素分子N_2の最確速さは420 m s^{-1}である．100 ℃における水素分子H_2の最確速さを求めよ．原子量(u)はH = 1.008, N = 14.01を用いよ．

(iv) 光パルスの強度の時間幅が10 fs (= 1.0×10^{-14} s)のとき，その光パルスのスペクトル幅 (エネルギー幅)が1.5×10^{3} cm^{-1}とする．スペクトル幅を1.5 cm^{-1}とするときの光パルスの時間幅を求めよ．

(v) 次の文章を読み，空欄［　ア　］，［　イ　］に当てはまる適切な語句を答えよ．

混合溶液中のある成分 A の蒸気分圧と純液体の蒸気圧の比が混合溶液中のモル分率に一致することを［　ア　］の法則という．特に，ベンゼンとトルエンの混合溶液では，混合溶液の蒸気圧が全組成域でそれぞれの分圧の和として観測され，直線的に変化する．全組成域で［　ア　］の法則が成立する溶液を［　イ　］という．

(vi) H_2Oの 3 つの基準振動モードを例に倣って矢印で図示し，その名称を答えよ．

例)　H—C≡C—H
　　→ ← ← →

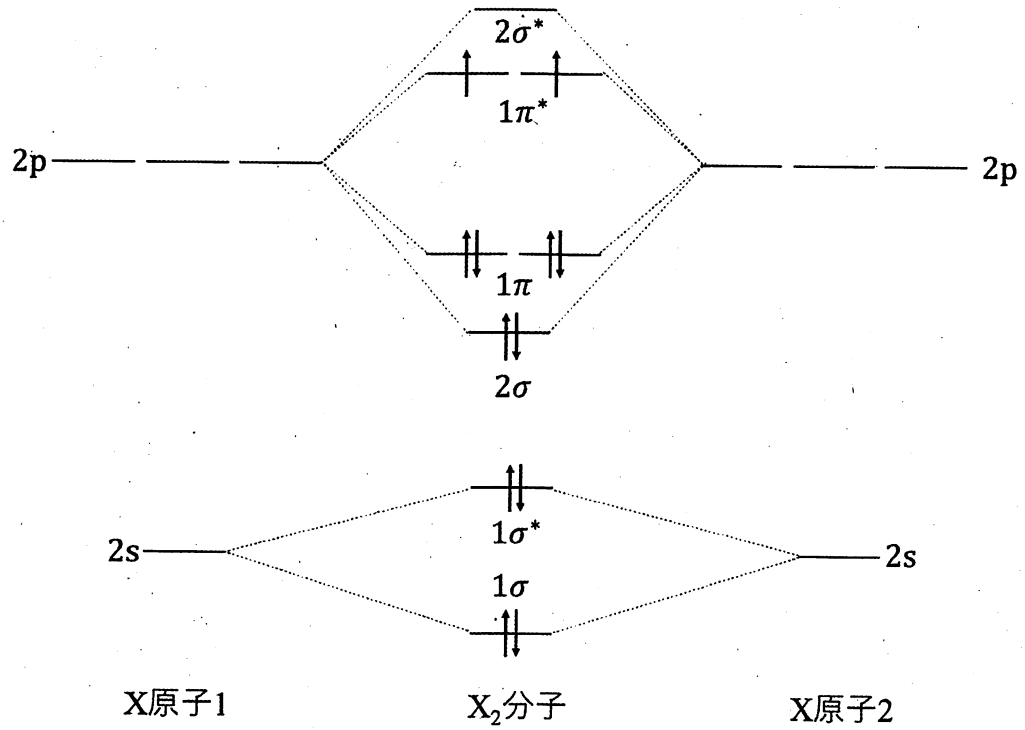
(vii) 次の文章を読み，空欄［　ア　］～［　オ　］に当てはまる適切な語句を答えよ．

溶液中の発色団によって［　ア　］が発生する一連の過程では，基底状態（一重項）の分子は誘導吸収によって電子励起状態に至る．励起された分子が周囲の分子と衝突を起こしてエネルギーを失うにつれて，電子励起された分子の状態の最低振動準位に向かって［　イ　］する．その後，励起状態の最低振動準位から基底状態へ放射遷移が起こり，［　ア　］が発生する．［　ア　］は入射光（電磁波)よりも［　ウ　］振動数で起こる．

［　エ　］が発生する過程では，一重項の励起状態の近くに三重項の励起状態が存在しており，スピン－軌道カップリングによって一重項状態から三重項状態へ［　オ　］する．三重項の励起状態から基底状態（一重項)へ遷移する過程はスピン禁制なので，ゆっくりとエネルギーを放出する際に［　エ　］が発生する．

問 2 次の問(i), (ii)に答えよ.

(i) 原子番号 8 の原子 X とその二原子分子 X_2 の軌道エネルギー準位を図に示す. 以下の問(a)～(c)に答えよ.



(a) 分子 X_2 の分子軌道 2σ, 1π , $1\pi^*$ を模式的に例に倣って描け. 縮退している場合は各解答欄には一つだけを描けばよい. 符号が異なる領域については色（白と黒）で区別せよ.

例）

(b) 二原子分子 X_2 の基底状態における全スピン角運動量 S の値を答えよ.

(c) 二原子分子 X_2 とそのカチオン X_2^+, アニオン X_2^- の結合次数を答えよ. また, X_2, X_2^+, X_2^- の中で結合が最も長いものと短いものを選んで解答欄に記入せよ（元素記号として X を用いよ）.

(ii) 気体の水素H_2 1.00 mol と気体のヨウ素I_2 1.00 mol を体積が一定の容器に入れて混合すると次の反応が起こる．以下の問(a)〜(c)に答えよ．必要ならば次の定数を用いてよい．モル気体定数 $R = 8.314\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

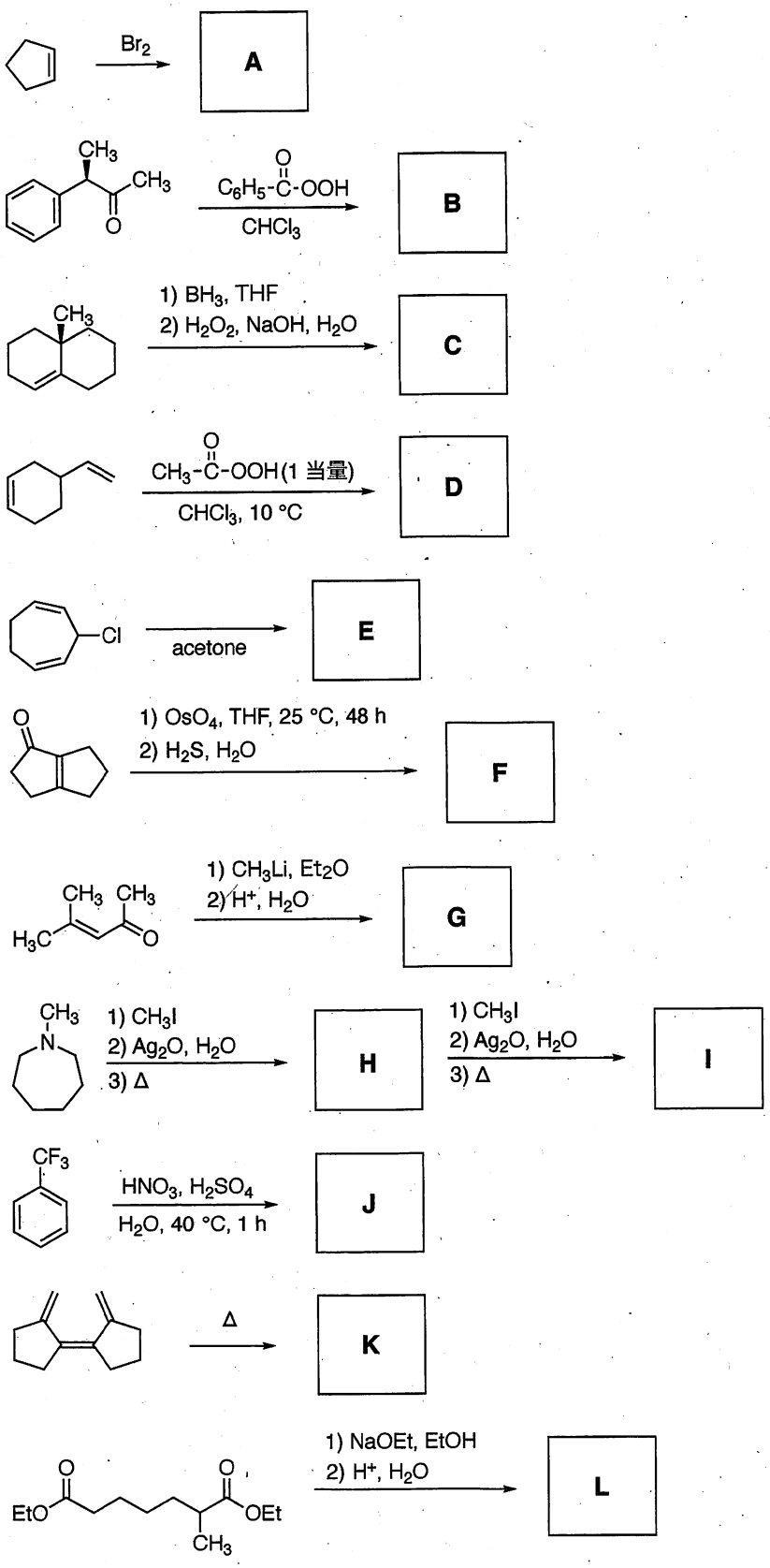
(a) 気体のヨウ化水素HIと気体のヨウ素I_2の 298 K における標準生成ギブズエネルギーはそれぞれ$+1.70\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$，$+19.33\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$である．この反応の 298 K における標準反応ギブズエネルギーを求めよ．

(b) この反応の 500 K における平衡定数を求めよ．標準反応ギブズエネルギーは温度に依存しないと考えよ．

(c) 平衡定数が 9.00 であるような温度において，この反応によって生じるヨウ化水素の物質量を求めよ．ただし，気体はすべて完全気体（理想気体）とする．

[専門基礎科目－C]

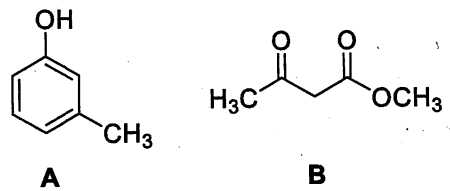
問1　次の反応の主生成物 **A** ～ **L** にあてはまる構造式を記せ．立体異性体が問題となる場合には立体化学がわかるように記せ．Δは加熱をあらわす．



[専門基礎科目－C]

問 2　次の問 (i) ～ (v) に答えよ.

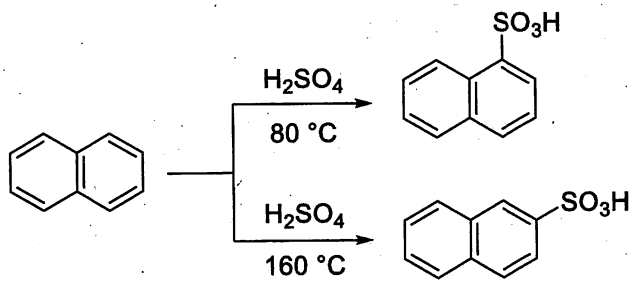
(i) 右の化合物 **A, B** に対して，適切な塩基を加えた際に生じるモノアニオンのすべての共鳴構造を書け.



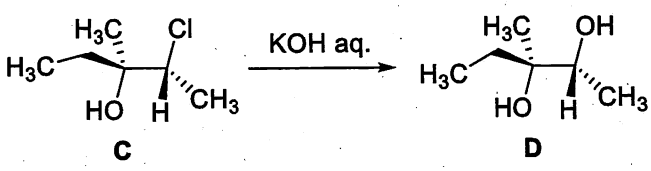
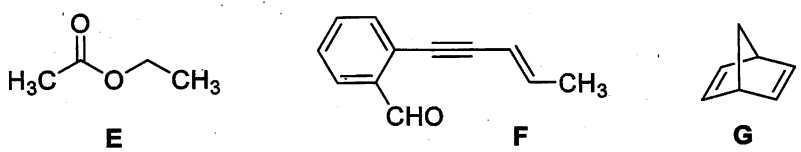
(ii) 以下の化合物の太字で示した **H** の pK_a 値が小さいものから大きなものになるように，化合物を順に並べて記せ. また，それぞれの化合物の pK_a 値として適切なものを選択肢から選び，化合物の下に記せ.

＜pK_a 値の選択肢＞　a) 0 以下;　b) 5 付近;　c) 10 付近;　d) 15 付近;　e) 20 付近;
f) 25 付近;　g) 30 付近;　h) 35 以上

(iii) ナフタレンと硫酸との反応において，80 °C では 1-ナフタレンスルホン酸が得られるのに対し，160 °C では 2-ナフタレンスルホン酸が得られる. 選択性が変化する理由を説明せよ.



(iv) クロロヒドリン誘導体 **C** を水酸化カリウム水溶液で処理したところ，立体保持されたジオール **D** が得られた. その理由を反応機構を記載して説明せよ.



(v)　室温中において，化合物 **E-G** の ^{1}H NMR を測定した際にシグナルが何種類観測されるか答えよ. なお，多重線については 1 種類とみなし，化学シフト値が同じ場合でも非等価であれば別のシグナルとして数えること.