

筆答専門試験科目 化 学 系

2022 大修

時間 13 : 30 ~ 16 : 00

問題 1 ~ 3 は共通問題である。問題 1 ~ 3 についてすべて解答せよ。

問題 4 ~ 11 は選択問題である。問題 4 ~ 11 のうち、2 題を選択して解答せよ。

注 意 事 項

1. 5 枚すべての解答用紙の受験番号欄に受験番号を記入せよ。
2. 解答は 1 題ごとに別々の解答用紙に記入せよ。
3. 各解答用紙の試験科目名の欄に、その用紙にて解答する問題番号を記入すること。
4. 解答用紙の裏側に解答する場合には、その表側にその旨を明記せよ。
5. 英語で解答してもよい。

共通問題

1. 以下の問 a)～c)に答えよ。

a) 以下に示した元素に関し、問 i)～iv)に答えよ。

元素： Mg Hg Al Si Pb F Br Ar Ni

- i) 常温常圧で単体が主に気体として存在する元素を全て選べ。
- ii) 常温常圧で単体が主に液体として存在する元素を全て選べ。
- iii) 常温常圧で単体が金属である元素を全て選べ。
- iv) 常温常圧で単体が半導体である元素を全て選べ。

b) 以下の i)～iii)の分子の形として最も適切なものを選択肢（ア）～（ク）からそれぞれ選べ。

- i) XeF₄
- ii) SF₆
- iii) N₂O

選択肢：

- （ア）五方両錐 （イ）八面体 （ウ）三方両錐 （エ）四面体
（オ）平面三角形 （カ）平面四角形 （キ）直線 （ク）折れ線

c) 以下の i)～iii)の元素に関し、電気陰性度の大きい順に左から右へ並べよ。

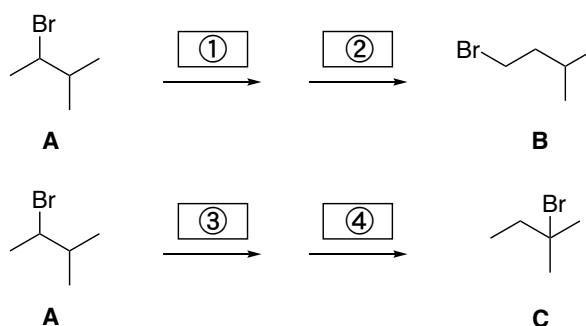
- i) Cs, Rb, Na
- ii) N, B, C
- iii) S, Te, Cl

共通問題

2. 以下の問 a)～d)に答えよ。

- a) 化合物 **A** から化合物 **B**、**C** をそれぞれ 2 段階で合成するにはどうすればよいか。①～④にあてはまる反応剤として最も適切なものを、以下に示す **ア**～**オ**の中から選び、記号で答えよ。
 なお、同じ記号を二度用いてもよい。

ア HBr (暗所) **イ** HBr, (CH₃)₃COOC(CH₃)₃ **ウ** (CH₃)₃COK **エ** CH₃ONa **オ** Br₂

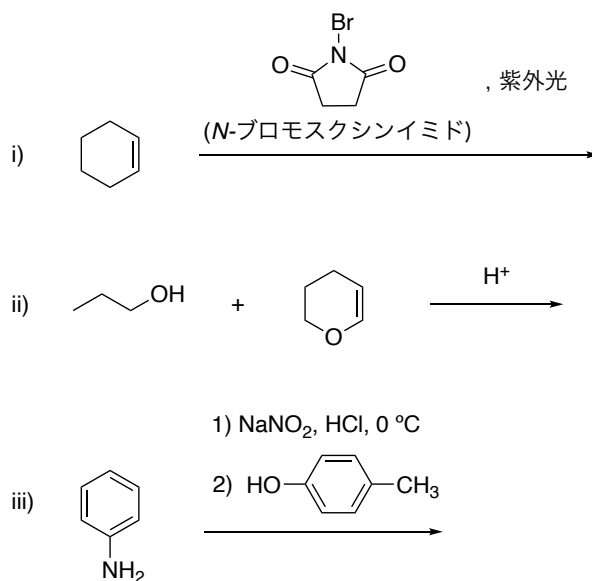


- b) シクロヘキサン環が 2 つ縮合した化合物であるデカリンには、*trans*-デカリンと *cis*-デカリンの異性体がある。つぎの問 i)、ii)に答えよ。

- i) *trans*-デカリンと *cis*-デカリンの最も安定な立体配座をそれぞれ図示せよ。
 ii) *trans*-デカリンと *cis*-デカリンのうち、どちらが熱力学的に安定であることを示せ。
 また、その理由を i)で示した立体配座に基づいて説明せよ。

- c) 酢酸はフェノールより酸性度が高い。その理由を共役塩基の共鳴構造に基づいて説明せよ。

- d) 次に示す反応 i)～iii)の主生成物の構造を示せ。



共通問題

3. 以下の問 a), b) に答えよ。

a) 原子の電子状態に関する次の問 i), ii) に答えよ。

i) 1 価のカチオンから、さらに電子 1 個を取り去るのに必要なエネルギーを第 2 イオン化エネルギーとよぶ。第 2 周期の元素の中で、第 2 イオン化エネルギーが最も小さいものは何か、理由とともに示せ。

ii) 水素原子において、主量子数 $n=2$ の準位から $n=1$ の準位に変化する際の発光波長を nm 単位で示せ。なお、リュードベリ定数 $R_{\infty}=1.1 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ とする。簡潔に計算過程も示すこと。

b) 気体の内部エネルギーに関する次の問 i)～iii) に答えよ。

i) 理想気体の温度と物質量が一定のとき、その内部エネルギー U は体積 V に依存しないことを、式(1)で示すエネルギー方程式を用いて示せ。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (1)$$

ただし、 P , V , T は、それぞれ気体の圧力、体積、温度である。

ii) 式(1)に基づき、式(2)に示すファンデルワールスの状態方程式に従う気体について、温度一定での内部エネルギーの体積依存性を求めよ。

$$\left[P + a \left(\frac{n}{V}\right)^2\right](V - nb) = nRT \quad (2)$$

ただし、 P , V , T , n は、それぞれ気体の圧力、体積、温度、物質量である。また、 a は気体分子の分子間力に関わる正の定数、 b は気体分子の体積に関わる正の定数、 R は気体定数である。

iii) ファンデルワールスの状態方程式に従う気体の体積を、温度一定、物質量一定のもとで大きくすると内部エネルギーはどうなるか。また、その理由を、ii) の解答に基づいて 2 行程度で説明せよ。

選択問題：無機・分析化学分野

4. 以下の問 a)～f)に答えよ。必要であれば、表に示した還元半反応に関する標準還元電位 (E°) を用いよ。

還元半反応	E° / V	還元半反応	E° / V
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.7	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0.34
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1.18	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0.36
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.76	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0.80
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.53	$\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{AgI} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{I}^-$	-0.15	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51

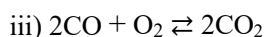
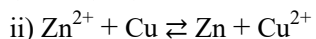
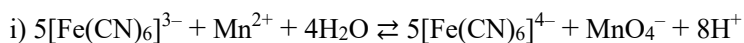
a) 次の文章中の (ア) ～ (ウ) に適切な数値を入れよ。

pH = (ア) の水溶液に白金黒付き白金を浸漬させ (イ) kPa の水素ガスを十分に通気した電極系を、標準水素電極という。標準水素電極電位はあらゆる温度で (ウ) V である。

b) KMnO_4 と Ag_2SO_4 はどちらも酸化剤として働く。より強い酸化剤はどちらか。またそのように考えた根拠も簡潔に示せ。

c) KCl 飽和水溶液中の Ag/AgCl 系は電気化学測定における参照電極として広く使用されている。ある電極の電位が Ag/AgCl 参照電極に対して -0.532 V だった。この電極の電位は、標準水素電極を基準としていくらになるか。ただし、KCl 飽和水溶液中における Ag/AgCl 系の電極電位は、標準水素電極電位に対して $+0.199 \text{ V}$ である。

d) 次の反応 i)～iii)に関し、それぞれ ΔE° を計算せよ。また計算結果にもとづいて、それぞれの反応が左あるいは右のどちらに進みやすいかを示せ。反応温度は 298 K とする。



e) AgI の溶解度積 K_{sp} を計算し、自然対数 $\ln K_{\text{sp}}$ として有効数字二桁で答えよ。ただし、ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ 、気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、温度は 298 K とする。

f) AgBr の溶解度は AgCl の溶解度よりも小さい。この理由を格子エンタルピーとイオンの水和エンタルピーの観点から説明せよ。

選択問題：無機・分析化学分野

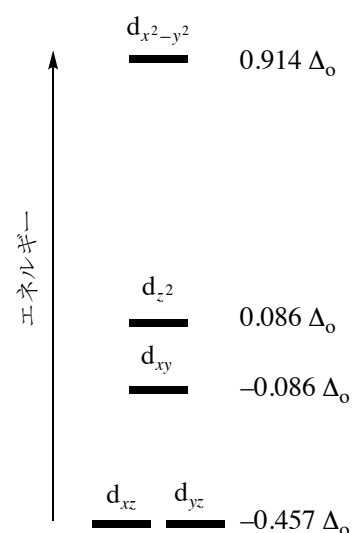
5. 以下の問 a) ~ d) に答えよ。

a) 水和金属イオンについて以下の問 i) ~ iii) に答えよ。ただし、水分子を配位子とする錯体は高スピン電子配置をとるとする。

i) 八面体形錯体 $[M(H_2O)_6]^{2+}$ ($M = V, Cr, Mn$) の結晶場安定化エネルギーを、金属 M についてそれぞれ求めよ。ただし、八面体形錯体の結晶場分裂の大きさを Δ_o とする。

ii) 四角錐形錯体における d 軌道の結晶場分裂の様子を右図に示す。この図を参考に、四角錐形錯体 $[M(H_2O)_5]^{2+}$ ($M = V, Cr, Mn$) の結晶場安定化エネルギーを、金属 M についてそれぞれ求めよ。ただし、分裂の大きさは Δ_o に対する相対値である。

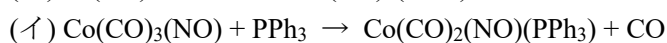
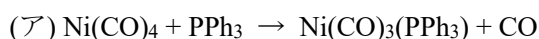
iii) 水交換反応とは、進入配位子と脱離配位子がともに水分子である配位子交換反応である。 $[M(H_2O)_6]^{2+}$ ($M = V, Cr, Mn$) のうち、水交換反応が最も進行しにくい錯体はどれか。上記で求めた結晶場安定化エネルギーを用いて、その理由を簡潔に説明せよ。ただし、八面体形錯体の水交換反応は四角錐形錯体を中間体とする解離機構で進行し、四角錐形錯体の生成が律速段階であるとする。



b) 錯体 $Ni(CO)_3(PPh_3)$ 、 $Ni(CO)_3(PMe_3)$ 、 $Ni(CO)_3(PF_3)$ のうち、 CO 結合の対称伸縮振動が最も高波数側に観測されるものを答えよ。また、その理由を簡潔に説明せよ。

c) 錯体 $[NiCl_4]^{2-}$ が常磁性であり、錯体 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ が反磁性である理由を簡潔に説明せよ。

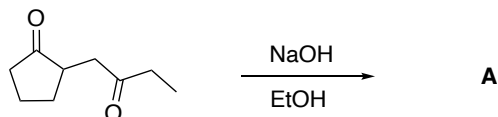
d) 反応 (ア) は解離機構で、反応 (イ) は会合機構で進行する。錯体 $Ni(CO)_4$ と $Co(CO)_3(NO)$ の構造はともに四面体形であるが、(ア) と (イ) の反応機構が異なる理由を簡潔に説明せよ。



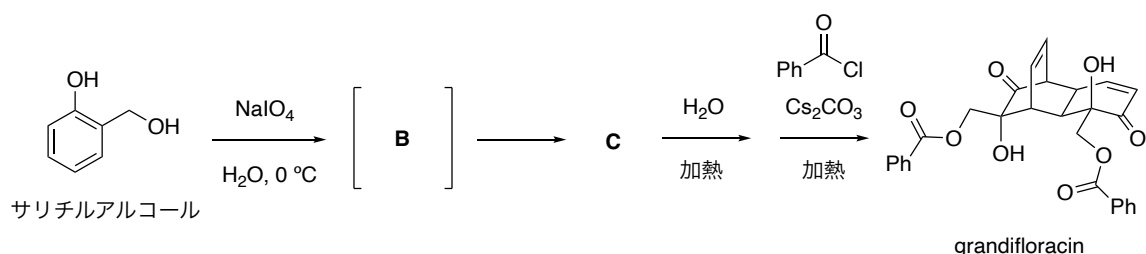
選択問題：有機化学分野

6. 以下の問 a)～d)に答えよ。

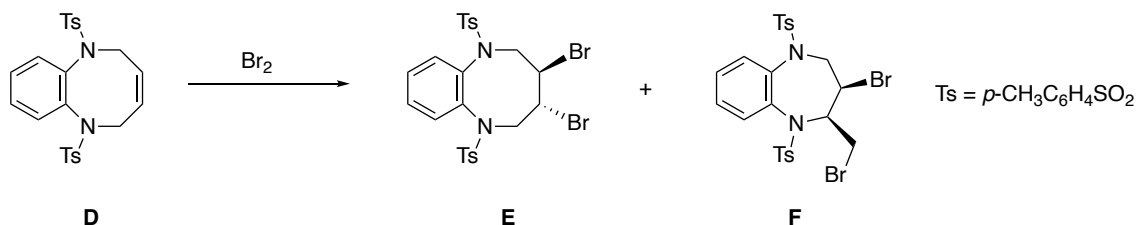
- a) 次の反応を行ったところ、共役エノン **A** が選択的に得られた。生成物 **A** の構造と、その生成機構を示せ。



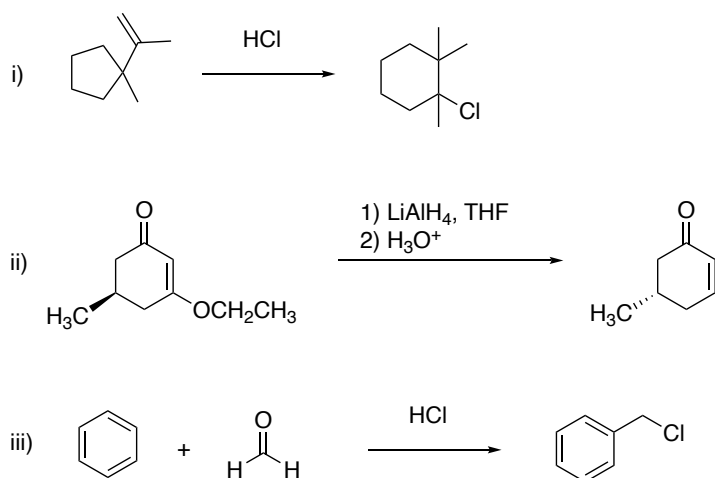
- b) サリチルアルコールに過ヨウ素酸ナトリウムを作用させると、分子式 $C_7H_6O_2$ の化合物 **B** が生じる。化合物 **B** は、直ちに Diels-Alder 反応による二量化を起こし化合物 **C** となる。化合物 **C** を水と反応させた後、ベンゾイル化すると grandifloracin が得られる。化合物 **B**、**C** の構造を示せ。ただし、化合物 **C** の構造は立体化学がわかるように示せ。



- c) 化合物 **D** を臭素と反応させると、化合物 **E**、**F** が得られた。この反応において、化合物 **F** が生成する機構を示せ。また、立体選択性についてもわかるように示せ。

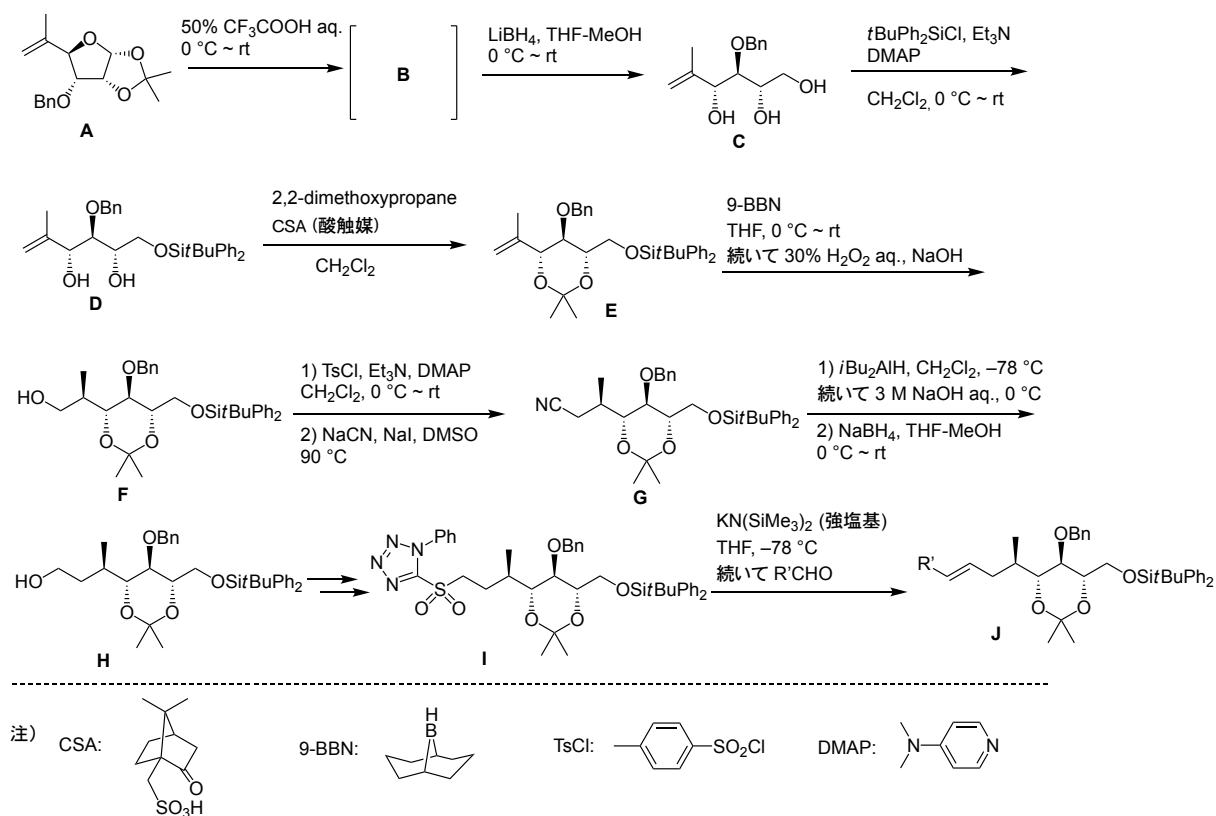


- d) 次の反応 i)～iii)の機構を示せ。



選択問題：有機化学分野

7. 次を示す一連の変換反応について、以下の問 a)～g)に答えよ。なお、反応機構の説明の際には、反応に直接関わる部位を書くだけでよい。



- A** にトリフルオロ酢酸水溶液を作用させ加水分解反応を行うと、加水分解体 **B** が平衡混合物として得られる。加水分解体 **B** が平衡的にとりうるすべての化合物の構造を、立体化学がわかるように示せ。
- D** から **E** への変換反応の反応機構を示せ。プロトン移動の段階もすべて示すこと。
- IUPAC 命名法に従い、9-BBN の化合物名を英語で書け。
- E** から **F** への変換反応の反応機構を示せ。9-BBN は R_2BH と略してよい。また立体選択性については言及しなくてよい。
- F** から **G** への変換反応の反応機構を示せ。NaI が反応においてどのような働きをしているかについても説明すること。
- G** から **H** への変換反応の 1) の段階において、 iBu_2AlH との反応の直後に生成する中間体、ならびに 3 M NaOH 水溶液を作用させたのちに生成する中間体の構造をそれぞれ示せ。**G** を $RC\equiv N$ と略してよい。
- I** から **J** への変換反応の反応機構を示せ。生成物の立体化学については言及しなくてよい。

選択問題：物理化学分野

8. Li を含む 2 原子分子に関する以下の問 a)～c) に答えよ。

a) Li_2 分子の分子軌道と電子状態について考える。次の問 i)～iv) に答えよ。

i) Li_2 の分子軌道を考える際に、Li の 1s 原子軌道は化学結合に関与しないと考えてよい。その理由を簡単に説明せよ。

ii) Li_2 の分子軌道のうち、Li の 2s, 2p 原子軌道から構成されるものを考える。それらの分子軌道のエネルギー関係を模式的に示せ。原子軌道エネルギーとの相関も表示せよ。さらに、それら分子軌道の対称性は $\sigma_g, \sigma_u, \pi_g, \pi_u$ のうちのどれであるか示せ。また、結合性、反結合性についても示せ。

iii) Li_2 とその正イオン Li_2^+ および負イオン Li_2^- の電子基底状態における電子配置を、おのおの示せ。ただし、ii) で取り上げた分子軌道のみ考慮すればよく、対称性が同じ分子軌道は、エネルギーが小さいものから順にそれぞれ 1, 2, ... と番号付けせよ。

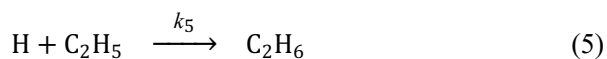
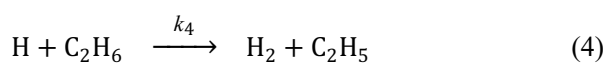
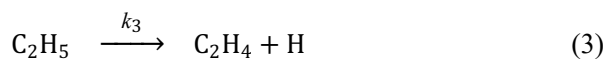
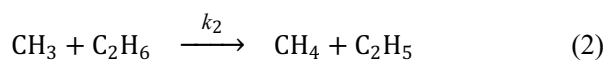
iv) $\text{Li}_2, \text{Li}_2^+, \text{Li}_2^-$ の電子基底状態において、結合長が最も短いものはどれか。また、その理由を、結合次数に基づいて説明せよ。

b) Li_2 分子と LiH 分子の赤外吸収スペクトルを測定した場合の両者の違いについて、簡潔に説明せよ。

c) ^6LiH 分子の結合伸縮振動の波数は、 $1.4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ である。ここで、 LiH の結合伸縮は調和振動とみなしてよい。同位体置換によって力の定数は変化しないとして、結合伸縮振動の波数における ^7LiH の同位体シフト (^6LiH との差) を求めよ。なお、各原子の質量比は $\text{H}: ^6\text{Li}: ^7\text{Li} = 1.0: 6.0: 7.0$ とする。また、 $x < 0.1$ ならば $\sqrt{1-x} \approx 1 - x/2$ と近似できるとする。

選択問題：物理化学分野

9. 気相において C_2H_6 が分解して C_2H_4 と H_2 を生成する反応は、ある温度と圧力において、連鎖機構で進行することが知られている。ここでは、以下の反応(1)～(5)からなる反応機構を考える。



ここで、反応(1), (3)は単分子反応、反応(2), (4), (5)は二分子反応であり、 $k_1 \sim k_5$ はそれぞれ、反応(1)～(5)の速度定数である。また、反応中間体 H , CH_3 および C_2H_5 は生成すると速やかに消費され、定常状態近似が適用できるものとする。次の問 a)～g)に答えよ。ただし、化学種 X の濃度は $[\text{X}]$ で表すものとする。

- a) 定常状態近似について簡潔に説明せよ。
- b) $[\text{C}_2\text{H}_6]$ の減少速度を、反応に関わる化学種の濃度と速度定数を用いて表せ。
- c) $[\text{C}_2\text{H}_5]$, $[\text{CH}_3]$ および $[\text{H}]$ の減少速度を、それぞれ反応に関わる化学種の濃度と速度定数を用いて表せ。
- d) $[\text{CH}_3]$ を、速度定数を用いて表せ。
- e) $[\text{C}_2\text{H}_5]$ を、 $[\text{H}]$, $[\text{C}_2\text{H}_6]$ および速度定数を用いて表せ。
- f) $[\text{H}]$ が速度定数のみで表されることを示せ。
- g) C_2H_6 が分解して C_2H_4 と H_2 を生成する反応の次数はいくつになるか。理由とともに示せ。

選択問題：生化学分野

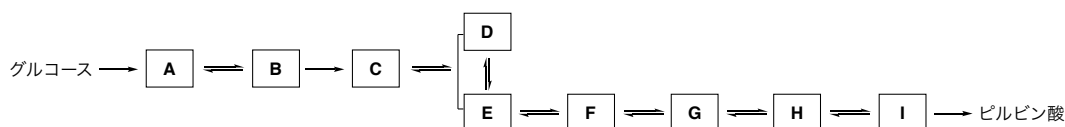
10. 以下の問 a)～c)に答えよ。

a) 生体分子に関する次の問 i)～iii)に答えよ。

i) RNA には存在し、DNA には存在しない塩基の名称を示せ。

ii) 20 種の標準アミノ酸のうち、芳香族アミノ酸、酸性アミノ酸、塩基性アミノ酸の名称を一つずつ示せ。

iii) つぎのグルコースからピルビン酸への解糖系（エムデン・マイヤーホフ・パルナス経路）で生成する化合物 **A**～**I** を、下記の (あ)～(け) の化合物から選択せよ。



- | | |
|----------------------|---------------------|
| (あ) 1,3-ビスホスホグリセリン酸 | (い) 2-ホスホグリセリン酸 |
| (う) 3-ホスホグリセリン酸 | (え) グリセルアルデヒド 3-リン酸 |
| (お) グルコース 6-リン酸 | (か) ジヒドロキシアセトンリン酸 |
| (き) フルクトース 1,6-ビスリン酸 | (く) フルクトース 6-リン酸 |
| (け) ホスホエノールピルビン酸 | |

b) 電気泳動に関する次の問 i)～iii)に答えよ。

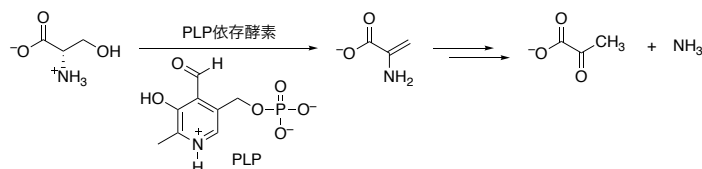
i) サイズの大きな DNA は、通常、回文配列を認識する酵素で切断してゲル電気泳動により分離する。この酵素の一般的な名称を示せ。

ii) DNA 断片のゲル電気泳動において、DNA 断片は陽極方向と陰極方向のどちらに移動するか、DNA の化学的性質と関連づけて説明せよ。

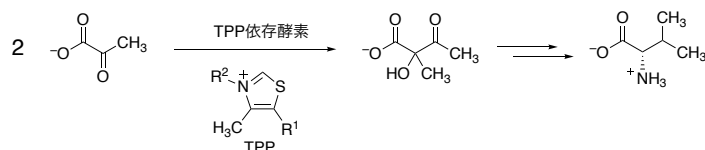
iii) タンパク質のゲル電気泳動では、通常、ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) によりタンパク質を変性させて行う。SDS の化学的性質と関連づけて、SDS を使用する理由を説明せよ。

c) アミノ酸代謝に関する次の問 i), ii)に答えよ。

i) L-セリンは、ピリドキサル 5'-リン酸 (PLP) 依存酵素によりアミノアクリル酸を経てピルビン酸へと変換される。一段階目のアミノアクリル酸が生成する反応の機構を示せ。



ii) L-バリンは 2 分子のピルビン酸から生合成される。一段階目は、チアミン二リン酸 (TPP) が用いられる縮合反応であり、 α -アセト乳酸が生成する。この段階の反応の機構を示せ。なお、TPP の構造は図に示したように略すこと。



選択問題：物理学分野

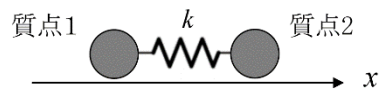
1 1. 以下の問 a)、b)に答えよ。解答に至るまでの過程も明示せよ。

- a) 図のように、質点 1 と質点 2 (ともに質量 m) が、1 本のばね (自然長 l 、ばね定数 k) により連結されており、 x 軸方向にのみ運動する状況を考える。時刻 t における質点 1 の座標を $x_1(t)$ 、質点 2 の座標を $x_2(t)$ とするとき、 $x_1(t)$ はどのように表されるか求めよ。重力や摩擦、ばねの質量は無視してよい。

なお、初期条件は

$$x_1(0) = 0, \quad \frac{dx_1(0)}{dt} = v$$

$$x_2(0) = l, \quad \frac{dx_2(0)}{dt} = 0$$



であるとする。

- b) 図のように、抵抗値 R の抵抗、自己インダクタンス L のコイル、容量 C のコンデンサが直列につながれている。この回路に、時刻 t における電圧が $V\cos(\omega t)$ と表されるような周波数 ω の交流電圧をかけた。その場合の電流回路の方程式は以下のように表される。

$$L \frac{dI(t)}{dt} + \frac{Q(t)}{C} + RI(t) = V\cos(\omega t)$$

ただし $I(t)$ および $Q(t)$ は、それぞれ時刻 t における電流およびコンデンサに蓄えられる電荷である。時間が十分経過したときの $Q(t)$ を求めよ。

なお、 $I(t) = \frac{dQ(t)}{dt}$ である。

