

岡山大学大学院環境生命自然科学研究科
博士前期課程
創成化学学位プログラム
応用化学コース

2025 年度入学学力試験問題
専門科目

【注意】

問題は、第1問から第6問までである。

これら6問の中から4問を選択して解答すること。

選択した4問については、解答用紙の「選択」欄に○を記入すること。

選択しない2問については、解答用紙の「選択」欄に×を記入すること。

4問より多く選択したり少なく選択した場合は、採点しない。

選択の有無にかかわらず、全ての解答用紙に受験番号と氏名を記入すること。

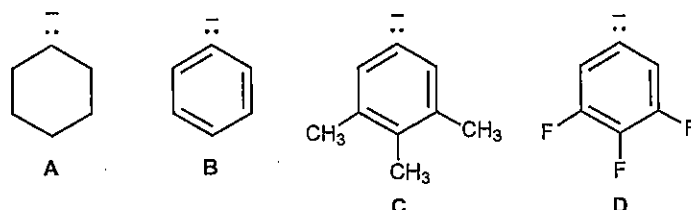
解答用紙は1問あたり1枚である。解答は、指定された解答用紙に記入すること。

「受験番号」、「氏名」、「選択」の欄が指示通りに記入されていない場合は、採点しない。

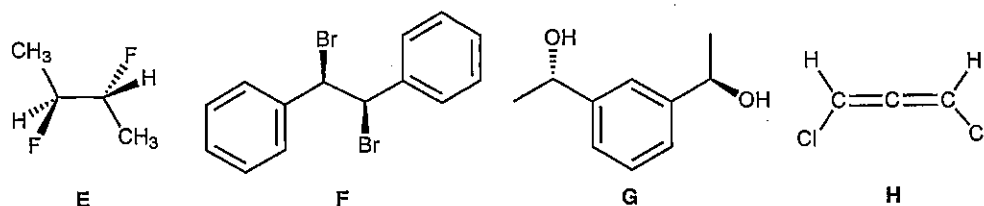
第1問

次の各問に答えよ。

問1. 以下の化合物 **A**～**D** を塩基性の高いものから順に並べ、記号で答えよ。

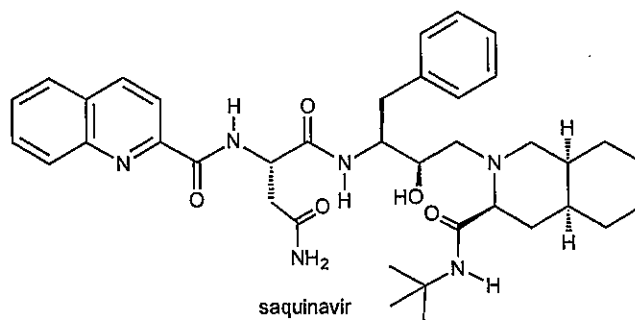


問2. 以下の化合物 **E**～**H** に関する問いに答えよ。



- (1) 各化合物がキラルかアキラルか書け。
- (2) 化合物 **E** の最も不安定な配座を Newman 投影式で書け。
- (3) 化合物 **F** に $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$ (1 当量) を反応させたときの主生成物を書け。
- (4) 化合物 **F** に $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$ (過剰量) を作用させたときの主生成物を書け。

問3. プロテアーゼ阻害剤 saquinavir に関する以下の問いに答えよ。

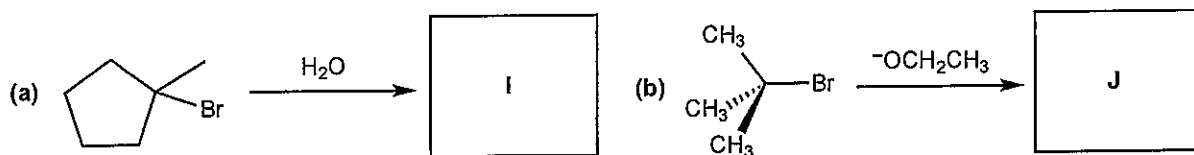


- (1) saquinavir に存在する立体中心の数を書け。
- (2) saquinavir に存在する (S)-配置の数を書け。
- (3) saquinavir の立体異性体はいくつ存在し得るか、数字を書け。ただし、saquinavir 自身はその数に含めないこと。

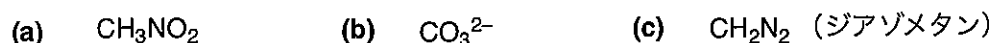
(次ページに続く)

第1問の続き

問4. 以下の脱離反応 (a) と (b) の主生成物を書け。

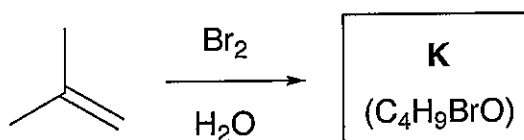


問5. 次の化合物のルイス構造式を書け。形式電荷がある場合は形式電荷も示すこと。

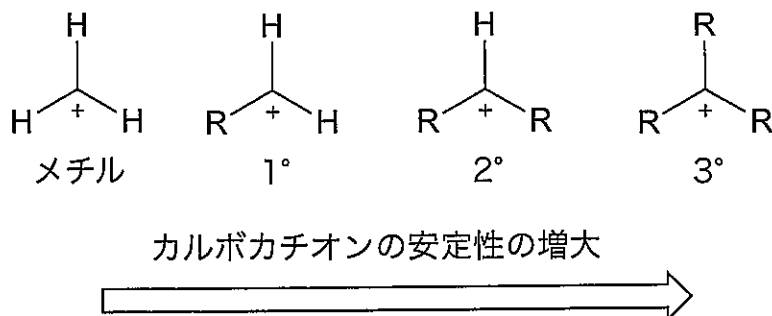


問6. 以下の各問いに答えよ。

- (1) 次の反応で得られる生成物 **K** (分子式: $\text{C}_4\text{H}_9\text{BrO}$) の構造式を書け。また、反応機構を電子の流れを表す矢印を使って説明せよ。



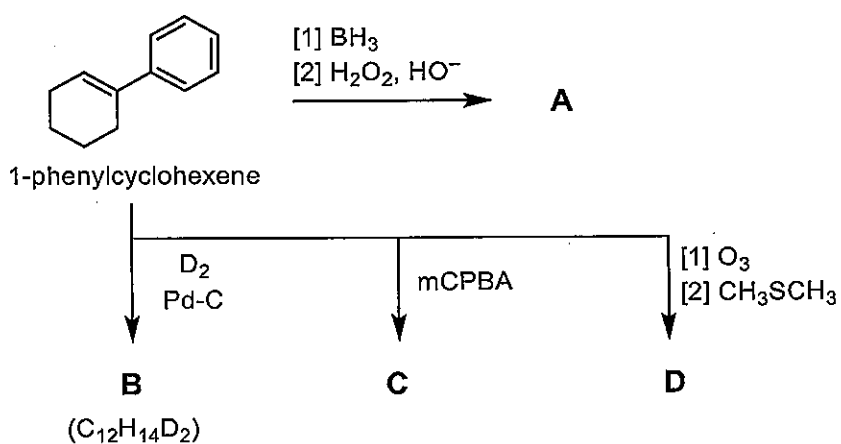
- (2) カルボカチオンは、電荷を帯びた炭素原子に結合している R 基の数によって、第一級 (1°)、第二級 (2°)、第三級 (3°) に分類される。R 基の数が増えるほどカルボカチオンの安定性は増大する (下図)。カルボカチオンの安定性がこの順番になる理由を軌道の重なり (超共役) にもとづいて説明せよ。ただし、 $\text{R} = \text{Me}$ とする。



第2問

次の各問に答えよ。

- 問1. 1-phenylcyclohexene を各反応剤と反応させるとき、予想される主生成物 **A**～**D** の構造式を記せ。構造式を答える際には立体化学が分かるように書くこと。また、立体異性体が生じる場合はそのすべてを書くこと。ただし、ラセミ混合物が生じる場合は、一方のエナンチオマーのみを書くこと。

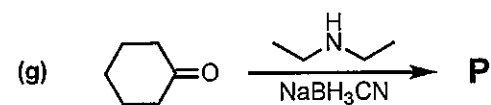
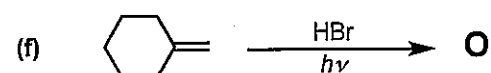
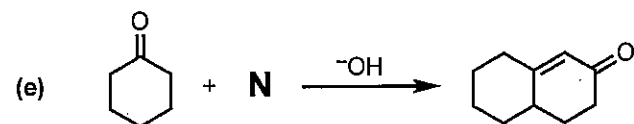
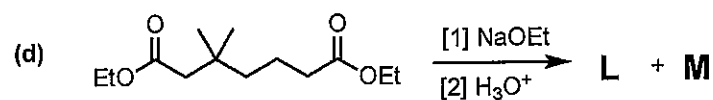
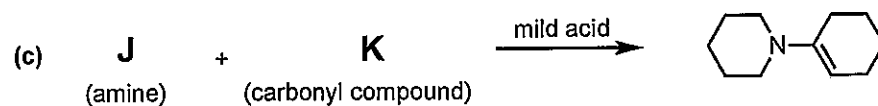
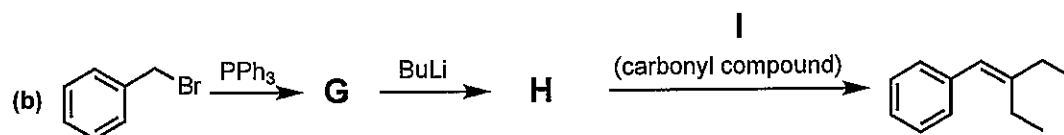
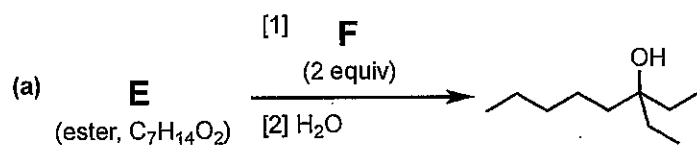


(次ページに続く)

第2問の続き

問2. 以下の問いに答えよ。

- (1) 反応式 (a) ~ (g) において、化合物 **E** ~ **P** に最も適する分子をそれぞれ構造式で記せ。ただし、**L** と **M** は同じ分子式を有する。



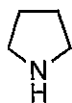
- (2) 化合物 **H** と化合物 **I** の反応は人名反応である。その反応名を英語で記せ。

(次ページに続く)

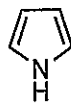
第2問の続き

問3. 以下の問いに答えよ。

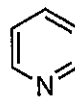
(1) 化合物 ア ~ ウ を塩基性度が低いものから順に並べ、記号で書け。



ア

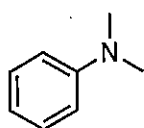


イ

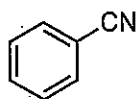


ウ

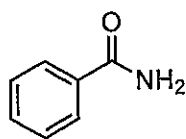
(2) 化合物 エ ~ ク のうち、一般的な求電子置換反応においてベンゼンよりも反応性が高いものをすべて挙げ、記号で書け。



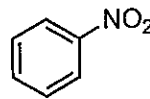
エ



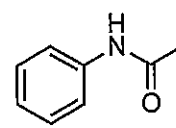
オ



カ

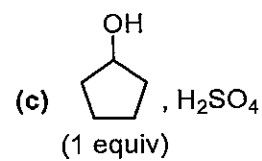
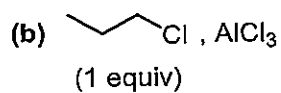
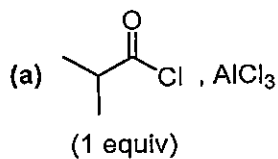


キ



ク

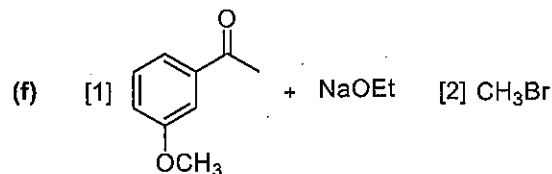
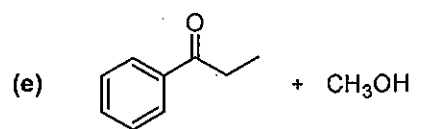
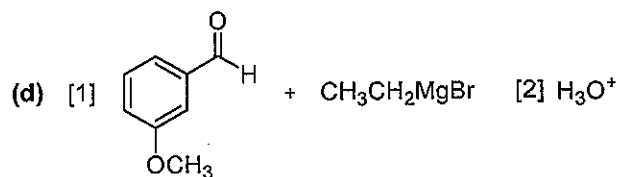
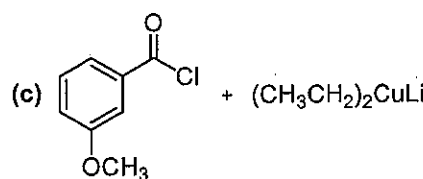
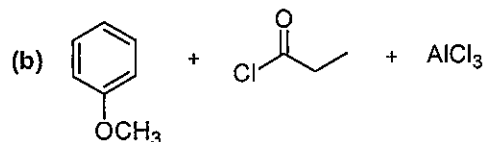
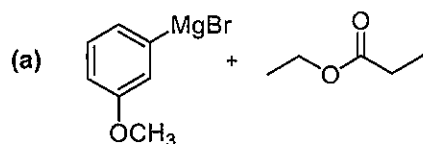
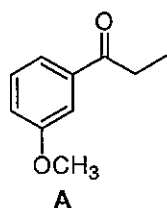
(3) ベンゼンに対して、以下の試薬を作用させた際に生じる生成物の構造式を書け。



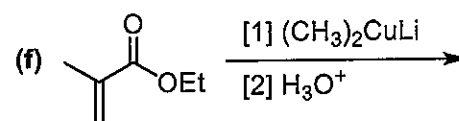
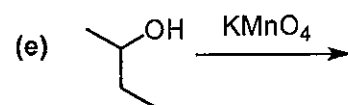
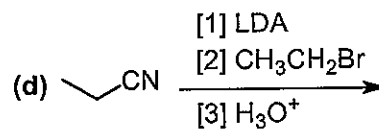
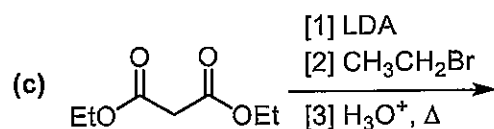
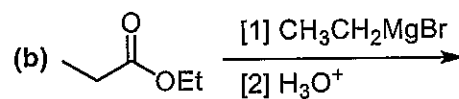
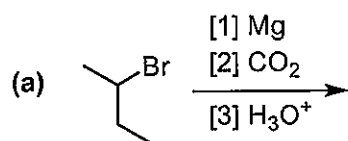
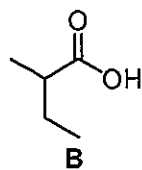
(次ページに続く)

第2問の続き

問4. 以下の問いに答えよ。

(1) 化合物 **A** が主生成物として得られる反応条件を (a) ~ (f) から記号で2つ選べ。(2) 化合物 **B** が主生成物として得られる反応条件を (a) ~ (f) から記号で3つ選

べ。



第3問

次の各問に答えよ。

問1. 次の(1)と(2)の各グループの物質について、水中における Brønsted 酸の強さの順に不等号を用いて、例のように並べて解答せよ。また、その順となる理由を説明せよ。なお、説明には図を用いても構わない。

(例) $A > B > C$

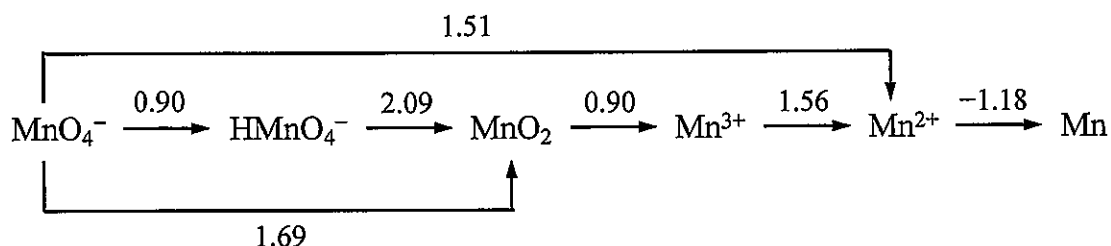
(1) H_3PO_4 , H_2SO_4 , H_4SiO_4 , HClO_4

(2) H_2S , H_2O , H_2Se

問2. アンモニア水溶液に関する以下の設問に Brønsted-Lowry の酸・塩基の定義に基づいて答えよ。なお、温度は 25°C とし、アンモニアの水中での $\text{p}K_{\text{B}}=4.8$ 、溶液中における全ての化学種の活量係数=1、水の自己プロトリシス定数（または水のイオン積） $=1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ とする。

- (1) アンモニアの共役酸の $\text{p}K_{\text{A}}$ を求めよ。なお、導出過程も記述すること。
- (2) 0.20 mol/L のアンモニア水溶液について、その pH の値を求めよ。必要に応じて、 $\log 2 = 0.301$ を用いよ。
- (3) (2) の水溶液について、同体積の 0.10 mol/L の塩酸を加えた場合の pH の値を求めよ。

問3. 過マンガン酸イオン MnO_4^- について、以下の設問に答えよ。必要に応じて下に示す $\text{pH}=0$ における Mn の Latimer 図を利用しても構わない。



(次ページに続く)

第3問の続き

- (1) MnO_4^- の酸化剤としての反応について、酸性水溶液中での還元半反応式を答えよ。
- (2) マンガン酸イオン MnO_4^{2-} は、強塩基性水溶液中でなければ生じない。酸性水溶液中で MnO_4^- から MnO_4^{2-} が生じない理由を説明せよ。

第4問

周期表の第4周期で6族から10族の元素 Cr, Mn, Fe, Co, Ni を含む錯体 A～E について、下の各問に答えよ。

錯体 A : $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$

錯体 B : $\text{cis-}[\text{FeCl}_2(\text{OH}_2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

錯体 C : $\Delta\text{-}[\text{Co}(\text{ox})(\text{en})_2]^+$

錯体 D : ヘキサアクアマンガン(II)イオン

錯体 E : テトラブロミドニッケル(II)酸イオン

(注) ox は $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (オキサレート), en は $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (1,2-ジアミノエタン), いずれも二座配位子の略号である。

問1. 錯体 A～E について、化学式はその化合物名またはイオン名を、イオン名はそのイオン式を記せ。

問2. 錯体 B の水和異性体をすべて挙げ、化学式で記せ。

問3. 錯体 C はキラルな錯イオンの一方である。この錯イオンの立体構造を図示せよ。中心金属イオンに配位する6つの原子 O または N の位置を記し、3つの二座配位子による架橋を線で結んで示すこと。

問4. 錯体 A～E がもつ対称要素について、次の要件(1)～(3)を満たすものはどれか。錯体 A～E からそれぞれすべてを選び、記号で答えよ。ただし、中心金属と配位原子からなる配位多面体の対称性を考えること。

(1) 恒等操作 E 以外に対称要素を1つだけもつ

(2) 4回回転軸 C_4 をもつ

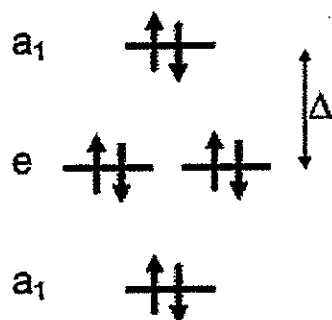
(3) 反転中心 i をもつ

(次ページに続く)

第4問の続き

問5. 錯体Dおよび錯体Eについて、それぞれ中心金属イオンのd軌道の配位子場分裂の様子を描き、そこに基底状態の電子配置を↑で書け。また、その電子配置の配位子場安定化エネルギー (LFSE) をそれぞれ配位子場分裂パラメーター Δ_o あるいは Δ_T の倍数で答えよ。ただし、図には、各準位を区別する対称性の標識と Δ_o あるいは Δ_T を例に倣って書き入れること。

電子配置図の例：



問6. 錯体Dのd-d遷移によるモル吸光係数が、d電子数の異なる錯体のそれと比較しておよそ1桁小さい理由を簡潔に説明せよ。

第5問

次の完全気体に関する文章を読んで、各問いに答えよ。

系がもつエネルギーの総和を、系の「内部エネルギー (U)」といい、それは、系に存在する原子やイオン、分子すべての (ア) エネルギー とポテンシャルエネルギーの合計である。内部エネルギーの変化 (ΔU) は、仕事として系に流入したエネルギー (w) と熱として系に流入したエネルギー (q) とを使って式1の様に表される。

$$\Delta U = (\text{あ}) \dots (\text{式1})$$

ここで体積が変化しない系を仮定し、その系が、外界との間でエネルギーの交換はできるが、物質の交換ができない (イ) 系である場合、 $\Delta U = (\text{い})$ と表される。また、系が外界との間でエネルギーも物質も交換できない (ウ) 系である場合、 $\Delta U = (\text{う})$ と表される。なお、 U は (エ) 関数であるので、どのような経路で一連の変化をたどっても、始状態に戻る周回過程では $\Delta U = (\text{え})$ が成立する。

次に、膨張や収縮が可能な系を考えると、その系の圧力を p 、体積を V 、温度を T で表すと、式2で定義されるエンタルピー H を用いることは非常に有益である。

$$H = (\text{お}) \dots (\text{式2})$$

内部エネルギーもエンタルピーも示 (オ) 性の性質をもつが、モルエンタルピー (H_m) は示 (カ) 性の性質を示す。完全気体の状態方程式を用いれば、 H_m はモル内部エネルギー (U_m) や気体定数 (R) などを用いて式3で表される。

$$H_m = (\text{か}) \dots (\text{式3})$$

(1) (ア) ~ (カ) に適切な語句や文字を記せ。

(2) (あ) ~ (か) に適切な記号や数値を記せ。

(3) 定容モル熱容量 ($C_{V,m}$) と定圧モル熱容量 ($C_{p,m}$) を説明し、それぞれの定義を文章と式で説明せよ。定義は上記文章の文字を使用すること。

(次ページに続く)

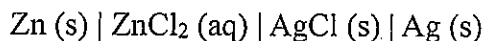
第5問の続き

- (4) 完全気体の系での $C_{V,m}$ と $C_{p,m}$ との差を示せ。導出過程も記せ。
- (5) 反応 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$ の 500°C での反応エンタルピー ($\Delta_r H$) と反応内部エネルギー変化 ($\Delta_r U$) との差 ($\Delta_r H - \Delta_r U$) を計算せよ。なお, $R=8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ とする。
- (6) 気体定数 R とボルツマン定数 k の関係を説明せよ。
- (7) 波線部に関して, 系が単原子分子 1 分子のみで構成されると仮定した際, 波線部のエネルギーの具体的な種類を語句で, 自由度を数字で, その平均エネルギーの量を記号で記せ。

第6問

次の文章を読んで、各問いに答えよ。

亜鉛電極と銀-塩化銀電極を塩化亜鉛水溶液に浸した電極



を作成した。ただし、s と aq はそれぞれ固体状態や水に溶けた状態を表す。Faraday 定数 $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$ とする。また、各成分の標準生成ギブズエネルギー $\Delta_f G^\circ$ および標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ$ を以下に示す。イオンについては重量モル濃度に基づく標準状態 (298K) での値である。

	$\Delta_f G^\circ \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta_f H^\circ \text{ kJ mol}^{-1}$
AgCl (s)	-110	-127
Zn^{2+} (aq)	-147	-154
Cl^- (aq)	-131	-167

問1. アノードとカソードでの半反応式、ならびに電池反応を書け。

問2. 298K における標準反応ギブズエネルギー $\Delta_r G^\circ$ を求めよ。また、標準電池電位 E° を小数第2位まで求めよ。

問3. 電池反応の標準反応エンタルピー $\Delta_r H^\circ$ を求めよ。

問4. 電池を可逆的に作動させたとき、亜鉛 1 mol 分の反応により生じる熱量の大きさ $|\Delta q_{\text{rev}}|$ を求め、吸収するか放出するかを解答欄の語句に○印を付して答えよ。

問5. 電池を不可逆的に作動させたとき、吸収または放出される熱量、電池反応の標準反応エンタルピー、ならびに電気エネルギーがどのように変化するのかを、三者の関係を踏まえて説明せよ。

問6. 不可逆的に作動させたときの極限として短絡させた場合、吸収または放出される熱量の大きさの最大値を求めよ。