

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9問までである。

これら9問の中から5問を選択して解答すること。

選択した5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4問については、解答用紙の「選択」欄に×を記入すること。

5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。

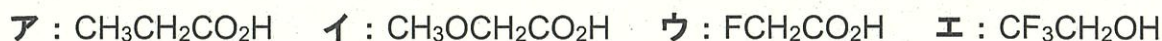
解答用紙は1問あたり1枚である。解答は、指定された解答用紙に記入すること。

「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。

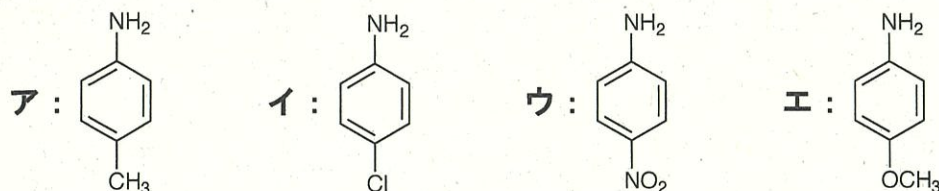
## 第1問

問1. 以下の各問いに答えよ。

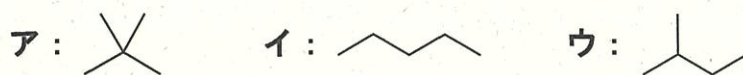
(1) 次の化合物について、酸性度の高いものから順に並べ、記号で答えよ。



(2) 次の化合物について、塩基性度が高いものから順に並べ、記号で答えよ。



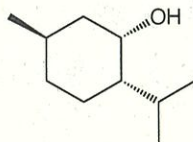
(3) 分子式  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  を持つ次の化合物について、沸点が高いものから順に並べ、記号で答えよ。



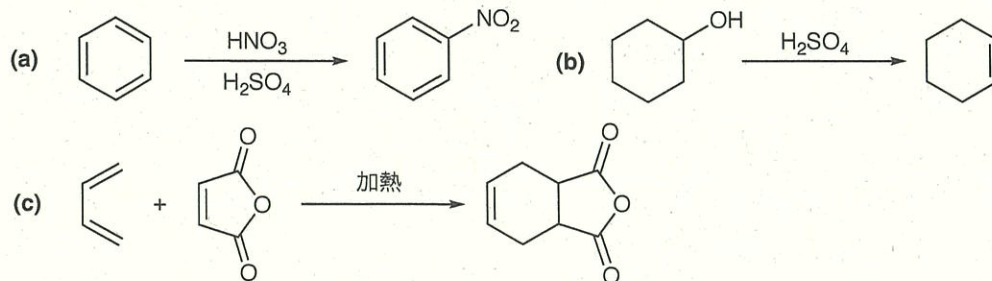
(4) 次の化合物について、矢印で示した炭素-炭素結合を回転させたときに生じる立体配座のうち、最も安定なものの Newman 投影式 を書け。



(5) 次の化合物について、最も安定なイス形配座を書け。



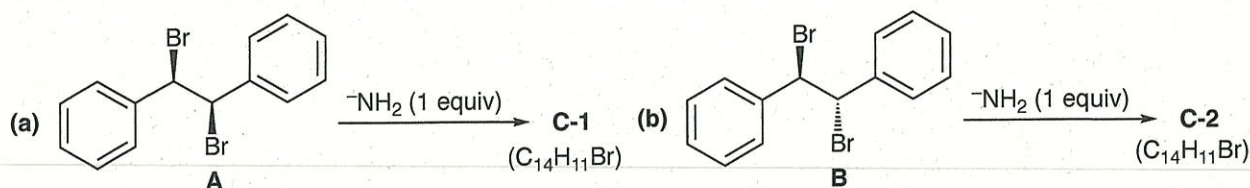
(6) 次の反応は、「付加」、「脱離」、「置換」、「転位」のいずれか、答えよ。



(次ページに続く)

## 第1問の続き

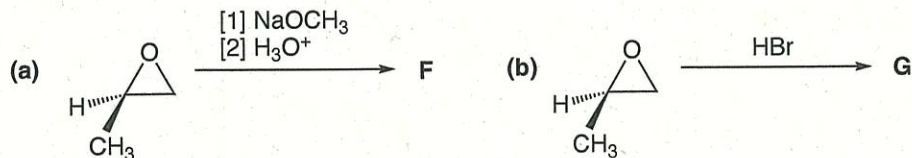
問2. 以下の各問いに答えよ。



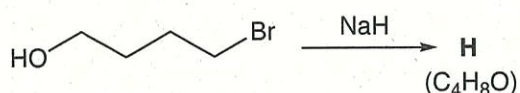
- (1) 化合物 **A** と **B** はそれぞれ、キラルかアキラルか、答えよ。
- (2) 反応 (a) と (b) に示すように、化合物 **A** と **B** に強塩基  $-NH_2$  を1当量加えると脱離反応が進行して、それぞれ **C-1** と **C-2** を与えた (分子式:  $C_{14}H_{11}Br$ )。 **C-1** と **C-2** の構造式を書け。
- (3) 反応 (a) と (b) を比較した場合、反応がより速いのはどちらか、解答欄に○を付して答えよ。また、反応速度にそのような違いが生じる理由を Newman 投影式を書いて説明せよ。
- (4) 反応 (c) に示すように、化合物 **A** に  $-NH_2$  を2当量加えると **D** が生成した。 **D** の構造式を書け。
- (5) 反応 (d) に示すように、化合物 **A** に対して2当量の  $-CN$  を置換反応させた場合に生成すると想定される化合物 **E** の構造式を書け。

問3. 以下の各問いに答えよ。

- (1) 反応 (a) と (b) の主生成物 **F** と **G** の構造式を書け。



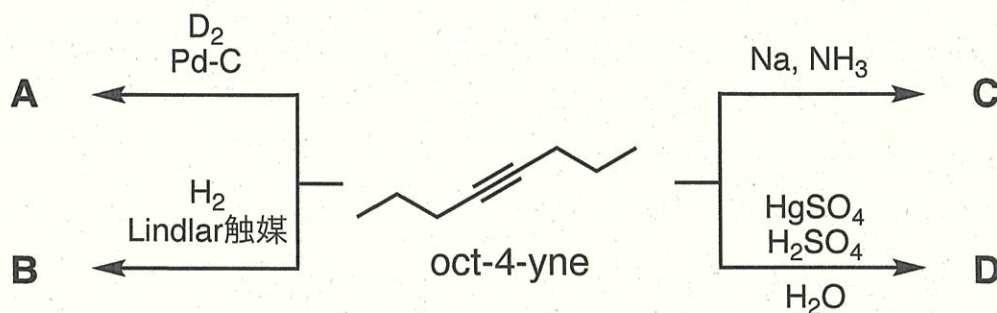
- (2) 次の反応で得られる生成物 **H** (分子式:  $C_4H_8O$ ) の構造式を書け。



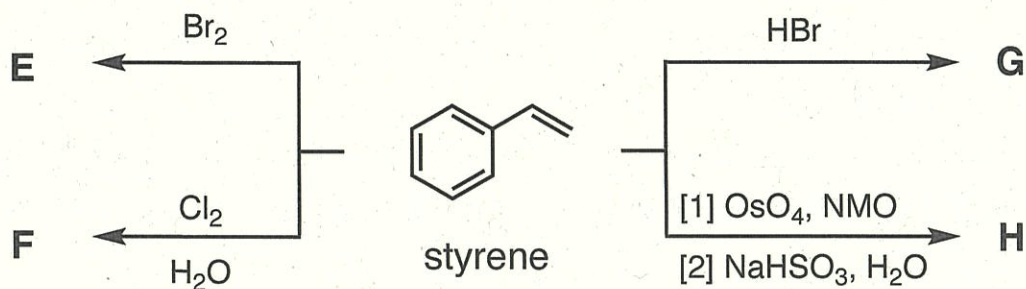
## 第2問

問1. 以下の各問いに答えよ。構造式を答える際に立体異性体が生じる場合は、立体化学が分かるように書くこと。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。

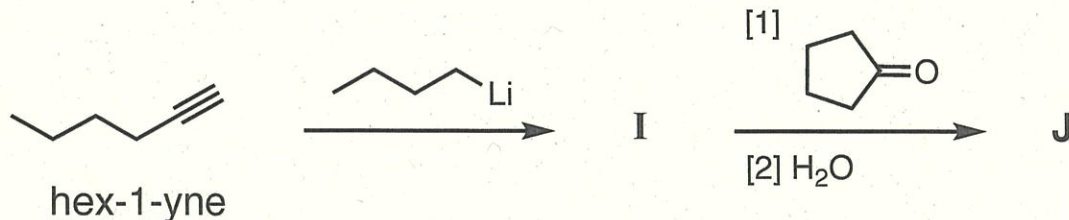
(1) Oct-4-yne を各反応剤と反応させるとき、予想される主生成物 **A~D** の構造式を記せ。



(2) Styrene を各反応剤と反応させるとき、予想される主生成物 **E~H** の構造式を記せ。



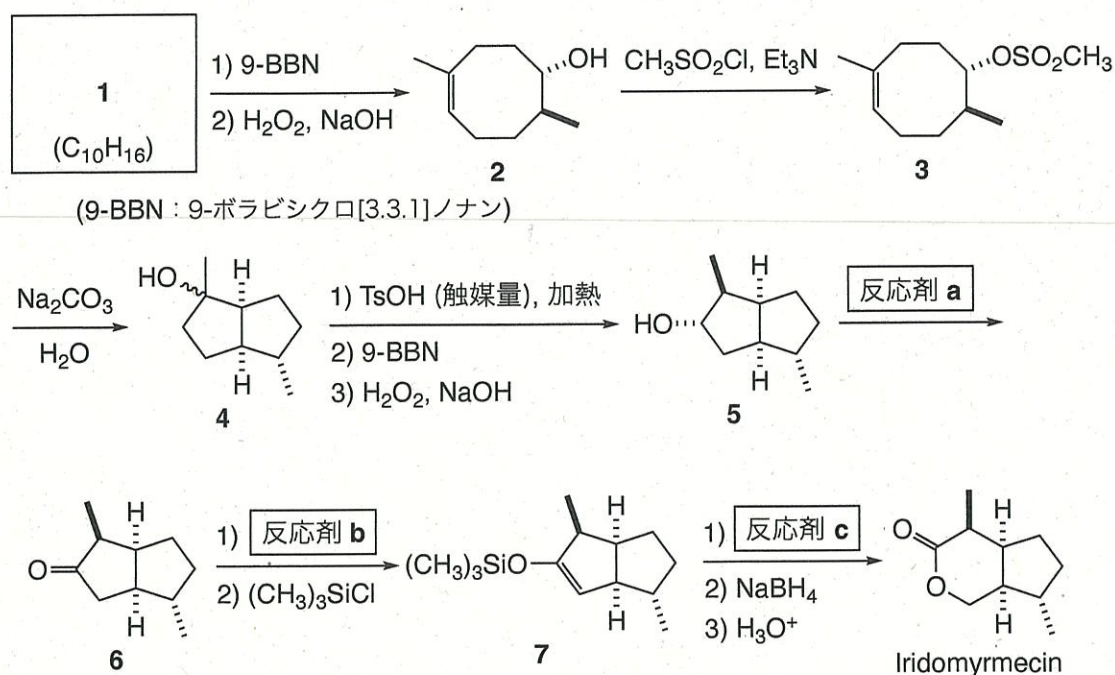
(3) 以下の反応式において、**I** および **J** の構造式を記せ。



(次ページに続く)

## 第2問の続き

問2. Iridomyrmecin モノテルペンの合成研究に関する以下の問いに答えよ。



- (1) 化合物 **1** の構造式を記せ。なお、化合物 **1** の  $^{13}\text{C}$ NMR スペクトルでは5本のシグナルが観測された。
- (2) 化合物 **3** から化合物 **4** が生成する反応 (カルボカチオンが反応中間体となる) の機構を電子の流れを示す曲がった矢印を用いて記せ。なお、立体化学がわかるように記せ。
- (3) 反応剤 **a** として適切なものを以下の **ア**~**エ** から選び、記号で答えよ。

**ア** :  $\text{CrO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$    **イ** :  $\text{O}_3$    **ウ** : mCPBA   **エ** :  $\text{Ag}_2\text{O}, \text{NH}_4\text{OH}$

- (4) 反応剤 **b** として適切なものを以下の **ア**~**エ** から選び、記号で答えよ。

**ア** : LDA, THF,  $-78^\circ\text{C}$    **イ** :  $\text{LiAlH}_4, \text{THF}, -78^\circ\text{C}$

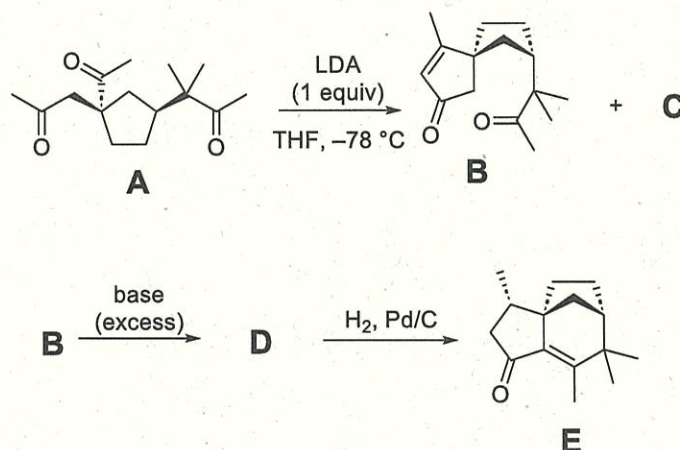
**ウ** :  $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3, (\text{CH}_3)_3\text{COH}, 25^\circ\text{C}$    **エ** :  $\text{NaOEt}, \text{EtOH}, 25^\circ\text{C}$

- (5) 反応剤 **c** として適切なものを以下の **ア**~**エ** から選び、記号で答えよ。

**ア** :  $\text{CrO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$    **イ** :  $\text{O}_3$    **ウ** : mCPBA   **エ** :  $\text{Ag}_2\text{O}, \text{NH}_4\text{OH}$

## 第3問

問1. 化合物 **A** に LDA (1 当量) を作用させたところ、異性体の関係にある化合物 **B** と **C** の混合物が得られた。また、化合物 **B** に塩基 (過剰量) を作用させたところ、化合物 **D** へと変化した。化合物 **D** は水素雰囲気下 Pd/C 触媒を作用させると化合物 **E** へと変換された。以下の各問いに答えよ。



- (1) 化合物 **A** から化合物 **B** への変換の中間体となるエノラートの構造式を記せ。また、そのエノラートが化合物 **B** へと変換される反応の反応機構を曲がった矢印を用いて記せ。
- (2) 化合物 **C** に塩基を作用させても、化合物 **D** は得られない。化合物 **C** の構造式を記せ。
- (3) 化合物 **D** は分子式  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}$  の分子である。その構造式を記せ。
- (4) 化合物 **D** から化合物 **E** への変換は立体選択的に進行する。その理由に関連する用語を下の選択肢から 2 つ選び、記号で記せ。

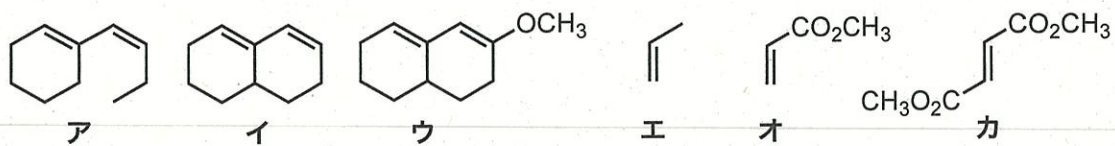
ア : syn 付加    イ : syn 脱離    ウ : anti 付加    エ : anti 脱離  
 オ : 立体電子効果    カ : 立体障害    キ : 速度論的同位体効果

(次ページに続く)

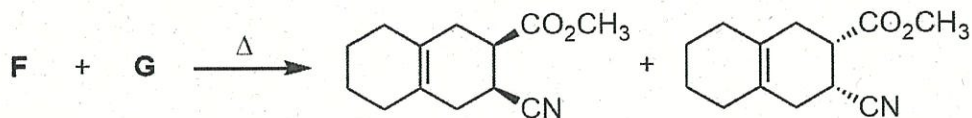
## 第3問の続き

問2. Diels-Alder 反応について、以下の問いに答えよ。

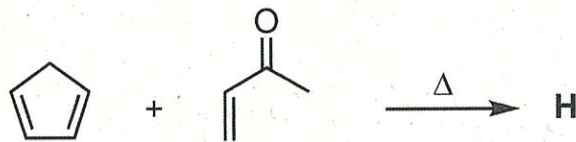
- (1) ジエン **ア**~**ウ** およびジエノフィル **エ**~**カ** について、最も反応速度が大きくなる組み合わせを記号で記せ。



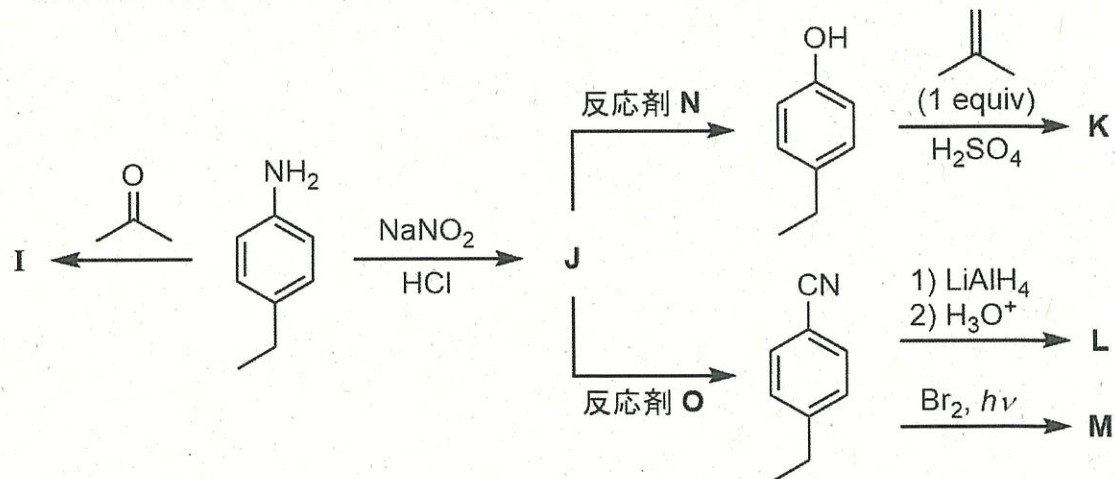
- (2) 次の反応に適したジエン **F** とジエノフィル **G** の構造式を書け。



- (3) 次の反応の主生成物 **H** の構造式を、立体化学が分かるように書け。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け。



問3. 芳香族化合物の反応について、以下の問いに答えよ。



- (1) 化合物 **I** ~ **M** の構造式を書け。立体化学は無視してよい。**K** の  $^1\text{H NMR}$  スペクトルを測定したところ、芳香族領域に 3 種類のシグナルが観測された。
- (2) 反応剤 **N** と **O** として適切な化合物を、化学式で書け。

**第4問** ナトリウムおよび塩素とその単体, 化合物に関する以下の問1～問9に答えよ。

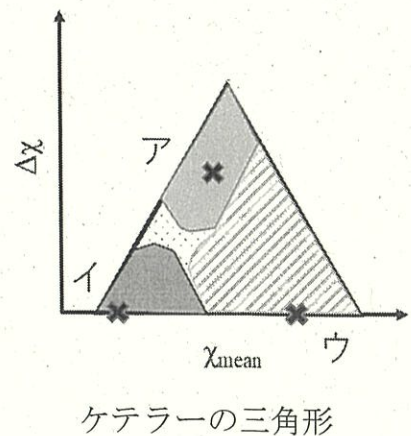
問1. ナトリウム原子および塩素原子の基底状態での電子配置を, 次のLiの例にならって答えよ。例  $\text{Li}:[\text{He}]2s^1$

問2. 塩素原子には価電子がいくつあるか。整数で答えよ。

問3. 塩素の等核二原子分子  $\text{Cl}_2$  では, 塩素原子最外殻の原子軌道からつくられる分子軌道  $1\sigma_g, 1\sigma_u, 1\pi_g, 1\pi_u, 2\sigma_g, 2\sigma_u$ , に問2の価電子が収容される。これら分子軌道のエネルギー準位の大小は  $\text{F}_2$  分子と等しいとする。この時  $\text{Cl}_2$  の基底状態電子配置を次の  $\text{Be}_2$  の例にならってエネルギー準位の小さい順に答えよ。  
例  $\text{Be}_2:1\sigma_g^2 1\sigma_u^2$

問4. 等核二原子分子  $\text{Cl}_2$  の結合次数を問3の分子軌道から求めよ。計算過程も示すこと。

問5. 右の図はケテラーの三角形に基づき, 構成元素の電気陰性度の差  $\Delta\chi$  と電気陰性度の平均  $\chi_{\text{mean}}$  で化学結合の様式を領域分けしたものである。Na単体, Cl単体( $\text{Cl}_2$ ), 化合物  $\text{NaCl}$  をプロットしたところ図中の点ア, イ, ウのいずれかになった。それぞれの単体・化合物は図中の点ア, イ, ウのいずれか, またその結合様式は, 金属結合, 共有結合, イオン結合のいずれかを答えよ。



問6. ナトリウムと塩素の化合物  $\text{NaCl}$  は岩塩型の結晶構造をとる。この構造で  $\text{Cl}^-$  のみからなる構造はなんと呼ばれるか。

(次ページに続く)



## 第4問の続き

問7. NaCl 結晶中  $\text{Na}^+$  は  $\text{Cl}^-$  に何配位されているか。整数で答えよ。

問8. 格子エンタルピーは固体が解離する反応の標準モルエンタルピー変化である。NaCl 結晶について、この反応の反応式を示せ。化学種の(s), (l), (g)を区別すること。

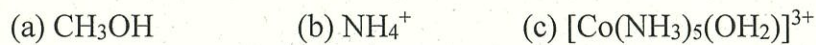
問9. 以下の表のデータを用い、ボルン・ハーバーサイクルに従って  $\text{NaCl(s)}$  の格子エンタルピーを求めよ。サイクルを図示し、計算式を示せ。

	$\Delta H^\circ/\text{kJmol}^{-1}$		$\Delta H^\circ/\text{kJmol}^{-1}$
Na(s)の昇華	+89	Cl(g)への電子の 付加	-349
Na(g)のイオン化	+496		
Cl <sub>2</sub> (g)の解離	+240	NaCl(s)の生成	-411

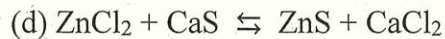
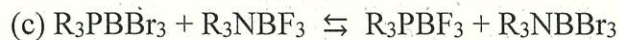
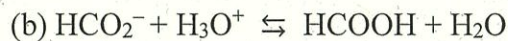
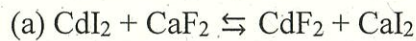
**第5問** 次の問1～問2に答えよ。

問1. 酸塩基反応に関する次の問に答えよ。

(1) 次の(a)～(c)の酸に対する共役塩基を、水中でのプロトン移動平衡を表す反応式を書いた上で、下線を引いて示せ。



(2) 次の(a)～(d)の反応における平衡定数が、1より大きくなるか、小さくなるか、それぞれ予想せよ。大きい, 小さい, のいずれかで答えること。Rはアルキル基を示す。



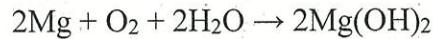
(3) 25°C, pH=5の溶解平衡にある水酸化鉄(III)水溶液について,  $[\text{Fe}^{3+}]$ (mol L<sup>-1</sup>)を与える式を, 水酸化鉄(III)の溶解度積  $K_{\text{sp}}$  を用いて表せ。

(次ページに続く)

## 第5問の続き

問2. Mg およびその化合物に関する次の問に答えよ。

- (1) Mg 空気電池は、電極に空気(酸素)と Mg 金属を用いた電池である。次の全電池反応式を、2つの還元半反応式に分解せよ。



- (2) 設問(1)の電池の標準電池電位を求めよ。必要に応じて次の酸化還元系の標準電位を用いること。

$$E^\ominus (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +1.23 \text{ V} \quad E^\ominus (\text{O}_2/\text{OH}^-) = +0.401 \text{ V}$$

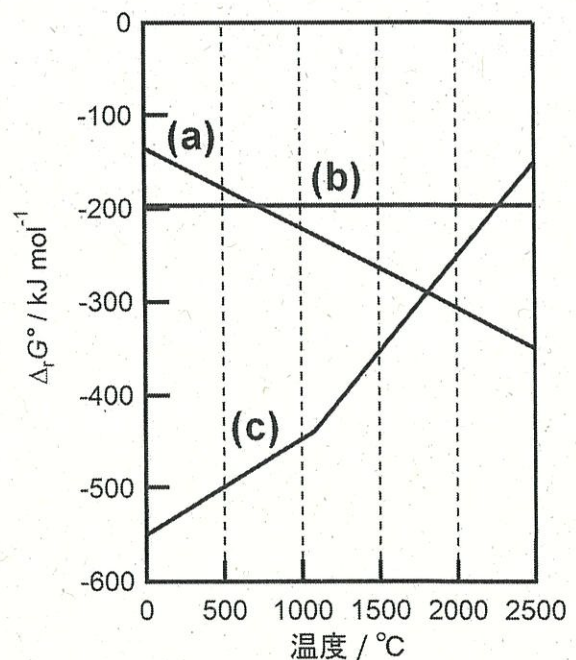
$$E^\ominus (\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V} \quad E^\ominus (\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2.36 \text{ V}$$

- (3) 設問(1)の電池のアノードの質量減少が 48 mg であった。このとき、反応に使われた酸素の物質量(mol)を答えよ。生成した  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  は電極には付着しないものとする。必要に応じて次の原子量を用いること。

$$\text{H} = 1.0 \quad \text{O} = 16 \quad \text{Mg} = 24$$

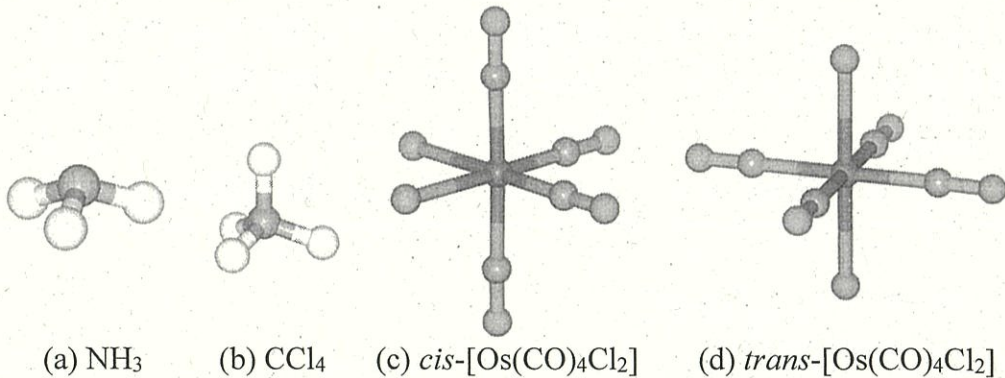
- (4) 次の文の空欄(ア)～(オ)にあてはまる語句や数字を書け。

右図の(a)～(c)は、 $\text{MgO}$  の生成反応、炭素の2つの酸化反応の標準反応ギブズエネルギーのいずれかを示している。(a)の直線が右下がりとなるのは、この反応において、 (ア) の物質量が  (イ) することで、標準反応エントロピーが  (ウ) するためである。 $\text{MgO}$  が炭素により還元されて  (エ) と  $\text{CO}$  が生じる反応は、約  (オ)  $^\circ\text{C}$  以上で自発的に起こる。



## 第6問 次の問1～問3に答えよ。

問1. 以下に示す分子および錯体(a)～(d)の対称性に関する下の問に答えよ。



- (1) 反転中心  $i$  をもつものはどれか。すべてを記号で記せ。
- (2) 鏡映面  $\sigma_d$  をもつものはどれか。すべてを記号で記せ。
- (3) 極性をもつものはどれか。すべてを記号で記せ。
- (4) 分子および錯体(a)～(d)の点群を答えよ。
- (5) 分子(a)について、対称要素をすべて書き出し、点群の位数  $h$  を答えよ。

(次ページに続く)

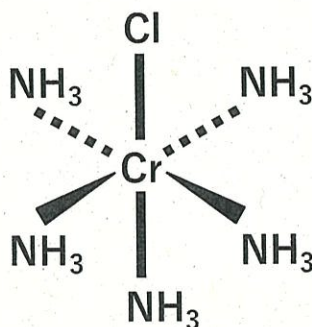
## 第6問の続き

問2. 配位化合物の異性体に関する下の問に答えよ。

- (1) 次の化学式(a)~(c)で表される錯体には、いずれも異性体が存在する。光学異性体も含めて、それらをすべて図示せよ。ただし、解答例にならって配位子の立体配置を図示すること。また、 $\text{PPh}_3$ :トリフェニルホスフィンと  $\text{PEt}_3$ :トリエチルホスフィン、単座配位子、en: 1,2-ジアミノエタンは二座配位子である。



解答例：

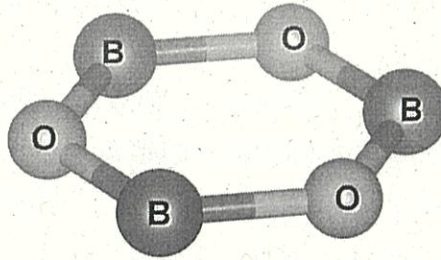


- (2) 設問(1)の異性体のなかからキラルなものを選び、その名称を答えよ。ただし、鏡像異性体を区別して各々の名称を記す必要はない。

(次ページに続く)

## 第6問の続き

問3. ホウ酸塩結晶などの構造中に存在するボロキソル環 ( $B_3O_3$ ) が点群  $D_{3h}$  に属するとして、下の問に答えよ。

ボロキソル環 ( $B_3O_3$ ) $D_{3h}$  点群の指標表

$D_{3h}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$	$h = 12$
$A_1'$	1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2, z^2$
$A_2'$	1	1	-1	1	1	-1	$R_z$
$E'$	2	-1	0	2	-1	0	$(x, y)$ $(x^2-y^2, xy)$
$A_1''$	1	1	1	-1	-1	-1	
$A_2''$	1	1	-1	-1	-1	1	$z$
$E''$	2	-1	0	-2	1	0	$(R_x, R_y)$ $(zx, yz)$

- (1) 原子の変位によって張られる対称種を答えよ。解答欄には、導出過程も記すこと。
- (2) ボロキソル環の並進が張る対称種を答えよ。
- (3) ボロキソル環の回転が張る対称種を答えよ。
- (4) ボロキソル環にはいくつの基準振動があるか。振動モードの数を記し、その対称種を答えよ。解答欄には、導出過程も記すこと。
- (5) 設問(4)の振動モードのうち、赤外吸収とラマン散乱のいずれも活性なものがあれば、その対称種をすべて答えよ。無ければ、「なし」と記せ。

## 第7問

問1. 以下の各問いに答えよ。

(1) つぎのAからJの文について、正しいものに○、間違っているものに×を解答欄に記入せよ。

- A 気体分子で構成されている開放系、孤立系、閉鎖系のうち、外界とのエネルギーの移動ができないのは孤立系と閉鎖系である。
- B ひとつの熱源から熱を取り出し、ほかに何の変化も伴わず完全に仕事に変換することは熱力学の第2法則から否定される。
- C 完全気体の場合、定圧熱容量は定容熱容量より大きい。
- D モル内部エネルギーは示量性である。
- E 完全気体が等温下において、圧力が上昇すると、平均自由行程は短くなる。
- F 1.1 bar は1 atm より高い圧力である。
- G 5V で0.2A の電流を1時間流した時に供給される熱量は3.5kJ より小さい。
- H 3成分の完全気体における各成分の分圧の比はモル分率の比に等しい。
- I 気体を圧縮する時、臨界温度以下では液相と気相の両方が存在する領域が現れる。
- J 完全気体の系が等温膨張すると系のエントロピーは減少する。

(2) 次の表は298 Kでの標準生成エンタルピーである。

化学式	$\Delta_f H^\circ$ (kJmol <sup>-1</sup> )
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (g)	-126
CO <sub>2</sub> (g)	-394
H <sub>2</sub> O(l)	-286

これらの数値を利用してブタン (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) の完全燃焼の反応式および標準燃焼エンタルピーを求めよ。

(次ページに続く)

**第7問**の続き

問2. 1モルの完全気体がある。この気体を温度  $T$  において、 $(p_i, V_i)$  から  $(p_f, V_f)$  に等温可逆膨張させた。この時の気体に加えた熱  $q$ 、気体のした仕事  $w$ 、内部エネルギー変化  $\Delta U$ 、エンタルピー変化  $\Delta H$ 、エントロピー変化  $\Delta S$ 、ギブズエネルギー変化  $\Delta G$  を、それぞれ数式で答えよ。各式に使用できるものは気体定数  $R$ 、体積  $V_i$ 、 $V_f$ 、温度  $T$  とする。



## 第8問

問1. ギブズエネルギーの圧力変化と温度変化について、以下の各問いに答えよ。

- (1) ある圧力  $p$  , 体積  $V$  , 温度  $T$  では、ギブズエネルギー  $G$  は、エンタルピー  $H$  とエントロピー  $S$  を用いて  $G = H - TS$  と表せる。ここで、系の圧力、体積、温度を無限小だけ変化させれば、 $H, T, S, G$  はそれぞれ  $H + dH, T + dT, S + dS, G + dG$  にそれぞれ変化する。ギブズエネルギーの無限小変化  $dG$  を表せ。
- (2) 同様にエンタルピーの定義  $H = U + pV$  より、エンタルピーの無限小変化  $dH$  を表せ。
- (3) 無限小量のエネルギーが熱 ( $dq$ ) および仕事 ( $dw$ ) として系に加えられたとき、内部エネルギーの無限小変化は、 $dU = dq + dw = TdS - pdV$  と表せる。(1), (2)の結果から、 $dG = Vdp - SdT$  であることを導け。
- (4) 液体や固体と比較して、気体ではモル体積  $V_m$  が大きいことためモルギブズエネルギーの圧力依存性は大きくなる。温度一定で圧力が  $p_i$  から  $p_f$  まで変化したとき、液体・固体および完全気体でのモルギブズエネルギー変化  $\Delta G_m$  を示せ。
- (5) 圧力一定で温度が  $T_i$  から  $T_f$  まで変化したとき、物質のモルギブズエネルギー変化  $\Delta G_m$  を、モルエントロピー  $S_m$  を用いて示せ。
- (6) 相図における相境界を表す線の勾配は、以下のクラペイロンの式で表される。2相が平衡条件にあれば  $dG_{m,1} = dG_{m,2}$  が成り立つことから、 $dG = Vdp - SdT$  を利用して以下の式を導け。なお、導出過程で必要であれば相転移に伴うエントロピー変化は  $\Delta_{trs}S$  と表せ。

$$\Delta p = \frac{\Delta_{trs}H}{T\Delta_{trs}V} \times \Delta T$$

( $\Delta_{trs}H$  : 転移エンタルピー,  $\Delta_{trs}V$  : 転移体積 (転移における体積変化))

(次ページに続く)

## 第8問の続き

問2. 水の相図について考える。問1のように各状態のモルギブズエネルギーは圧力依存性を示す。下図には水の $0^{\circ}\text{C}$ におけるモルギブズエネルギー  $G_m$  の圧力依存性を示した。以下の問いに答えよ。

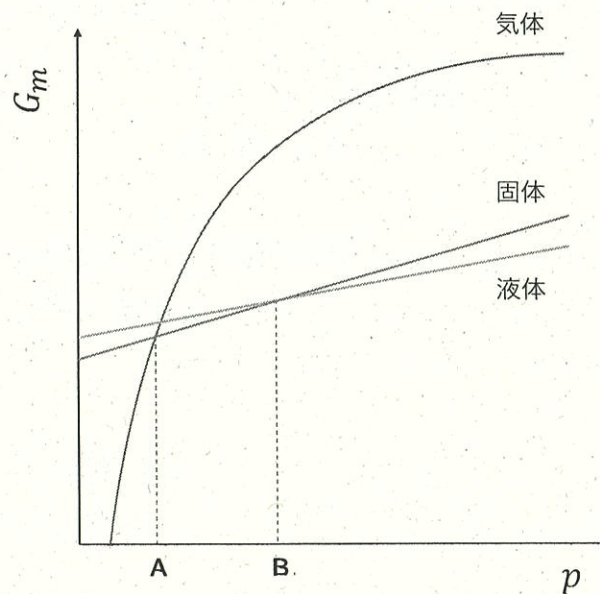


図  $0^{\circ}\text{C}$ における水の各状態のモルギブズエネルギー-圧力依存性

- (1) 図を参考にして水の相図を描け。なお、各領域の相状態（気体、液体、固体）および図のA, Bに相当する点A, Bを必ず示すこと。  
(水の三重点： $0.0098^{\circ}\text{C}$ ,  $0.00611\text{ MPa}$ , 水の臨界点： $374^{\circ}\text{C}$ ,  $22.1\text{ MPa}$ )
- (2) 氷が水に浮く現象を考えると、 $0^{\circ}\text{C}$ における融解の転移体積  $\Delta_{trS}V$  は正か負かどちらかで答えよ。
- (3) 水の固相-液相境界は、通常の物質のものと比較して異なる挙動を示す。この違いをクラペイロンの式を用いて説明せよ。

## 第9問

一酸化窒素 NO の気相酸化反応により二酸化窒素 NO<sub>2</sub> を得る。



問1. 反応(1)の反応速度を  $v = k_r[\text{NO}]^m[\text{O}_2]^n$  ( $k_r$  は反応速度定数) の形で表せるとするとき以下の問いに答えよ。

(1) 式(2)のように実験的に  $m=2$ ,  $n=1$  と決定された。NO, O<sub>2</sub>, ならびに全体の反応次数はいくらか。

$$v = k_r[\text{NO}]^2[\text{O}_2] \quad (2)$$

(2) 反応(1)が素反応とは考えにくい理由を述べよ。

問2. NO の濃度が高く, O<sub>2</sub> の濃度が低い場合の反応機構を以下の素反応に基づいて考える。ここで,  $k_1, k_2, k_3$  はそれぞれの素反応の反応速度定数,  $v_1, v_2, v_3$  はそれぞれの反応速度, N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> は反応中間体である。

	反応式	反応速度定数	反応速度
素反応(1)	$\text{NO} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_2$	$k_1$	$v_1$
素反応(2)	$\text{N}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}$	$k_2$	$v_2$
素反応(3)	$\text{N}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$	$k_3$	$v_3$

(1) 素反応(1), (2), および(3)において, N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の生成速度  $v_1 = k_1[\text{NO}]^2$ , N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の分解速度  $v_2 = k_2[\text{N}_2\text{O}_2]$ , ならびに O<sub>2</sub> との衝突による N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の消費速度  $v_3 = k_3[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2]$  を考え, N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の正味の生成速度を書け。

(2) 定常状態近似では前問(1)で求めた正味の生成速度を0として  $[\text{N}_2\text{O}_2]$  を求め, それを N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の消費速度の式に代入する。NO<sub>2</sub> の生成速度  $v_{\text{NO}_2}$  を求めよ。

(3) 前問(2)の結果に対して  $k_2 \gg k_3[\text{O}_2]$  の近似を行うと式(2)と反応次数が一致する。この近似の物理的意味を説明せよ。

(次ページに続く)

問3. 素反応(1), (2), ならびに(3)の活性化エネルギーはそれぞれ  $82 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $205 \text{ kJ mol}^{-1}$ , ならびに  $82 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。問2(3)の近似の下で, 全体としての活性化エネルギーを計算せよ。ただし, それぞれの反応速度定数は以下のアレニウス式に従うものとする。

$$k = Ae^{-E/RT}$$

( $A$ : 頻度因子,  $E$ : 活性化エネルギー,  $R$ : ガス定数,  $T$ : 温度)

問4. 反応(1)のエンタルピー変化は  $\Delta H = -114 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。 $\text{NO}_2$  の収率を高くするには圧力や温度をどのように操作するとよいかを次の語句から選んで答えよ (上げる/一定保持/下げる)。