平成２８（２０１６）年度　大阪市立大学理学部

化学科

編入学「小論文」問題用紙

平成２７（２０１５）年7月３日（金）
１０：００～１２：００

注意事項

（１）　机上に受験票を出しておくこと．
（２）　問題用紙は，「解答はじめ」の指示があるまで開かないこと．
（３）　問題用紙は，表紙を除いて６ページである．脱落のある場合は，手を挙げて監督者に申し出ること．
（４）　解答は，解答用紙の所定欄に記入すること．
（５）　「解答やめ」の指示後は，直ちに鉛筆を置き，解答用紙を閉じること．
（６）　問題用紙は持ち帰ること．

第　１　問　（２５点）

英語問題（２ページ分）

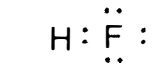
割　愛

第　2　問　（２５点）

問１．次の問 a)と b)に答えよ．

a) 一酸化炭素とオゾンの Lewis 構造を右の例にならって記せ．共鳴構造の考えられるものについては共鳴式を記せ．

Lewis構造の例



フッ化水素

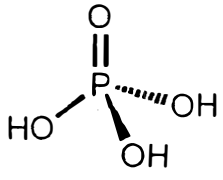
b) 三フッ化ホウ素，メタン，アンモニアに関する，次の問 1)〜3)に答えよ．

1) Lewis 酸として働く化合物はどれか，右の例にならって立体構造が分かるように化学構造式を記せ．

2) Lewis 塩基として働く化合物はどれか，右の例にならって立体構造が分かるように化学構造式を記せ．

3) 1)の Lewis 酸と 2)の Lewis 塩基が反応してできる生成物について，立体構造が分かるように化学構造式を記せ．

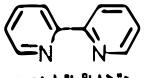
化学構造式の例



リン酸

問２．$Ru(bpy)_2Cl_3$ の組成を持つ単核金属錯体に関する，次の問 a)と b)に答えよ．

bpy：



2,2'-ビピリジン

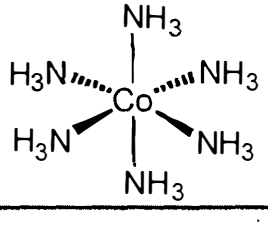
a) $Ru(bpy)_2Cl_3$ の水溶液に過剰量の $AgNO_3$ を加えると，金属錯体Ｘが生じた．この時，1 mol の $Ru(bpy)_2Cl_3$ に対して 1 mol の割合で AgCl が生じた．Ｘの分子式を右の例にならって記せ．Ｘがなぜそのような分子式となるのかについて理由を述べよ．

金属錯体の分子式の例

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$

b) 金属錯体Ｘには立体異性体が存在する．考えられる立体異性体の構造式をすべて記せ．各異性体の金属周りの立体構造は右の例にならって示せ．ただし，Ｘは正八面体構造を持つものとし，bpy は N⌒N として簡略化せよ．各構造式の下に立体化学を区別する接頭語を示せ．

金属錯体の金属周りの立体構造の例



第　3　問　（２５点）

問１．1,2- ジメチルシクロペンタンには立体異性体が存在する．それらすべての化学構造式を記せ．そのうち光学活性であるものを○で囲め．

問２．芳香族化合物に関する，次の問 a)と b)に答えよ．

a) 化合物 A と B は，C_7H_8O の組成式であらわされる芳香族化合物である．A は一置換ベンゼンであり，B は *p*-二置換ベンゼンである．両者には水酸基が１つ含まれている．A と B の化学構造式を書け．

b) A，B，および安息香酸を含むジエチルエーテル溶液がある．分液ロートを用いた抽出操作により，混合溶液から B を分離する方法を述べよ．抽出操作では次の試薬を用いること．

- 飽和炭酸水素ナトリウム水溶液
- 10%水酸化ナトリウム水溶液
- 10%塩酸水溶液

問３．光学活性な２級アルコールに関する，次の問 a)と b)に答えよ．

a) (*S*)- 2-ブタノールの化学構造式を書け．

b) 光学活性 2-ブタノールを希硫酸中で加熱するとラセミ化反応が進行する．ラセミ化が起こる反応機構を書け．

第 4 問 （２５点）

問１．酸化還元反応に関する，次の問 a)〜d)に答えよ．

a) 以下のような酸化還元反応があるとする．

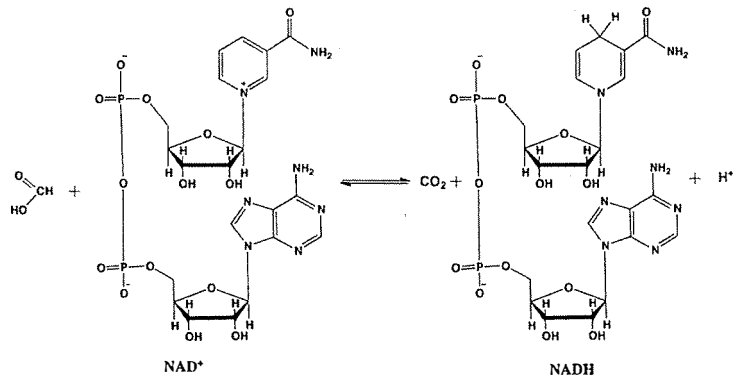
$$M_1 + M_2^{n+} \rightleftarrows M_1^{n+} + M_2$$

反応温度 T（K）の時，この反応の Gi bbs エネルギー変化 ΔG を標準 Gi bbs エネルギー変化 ΔG^0 と反応種の活量を用いた式で表せ．なお反応種 M_1, M_2^{n+}, M_1^{n+} 及び M_2 の活量はそれぞれ a_{M_1}，$a_{M_2^{n+}}$，$a_{M_1^{n+}}$ 及び a_{M_2} と表せ．

b) この酸化還元反応を利用した電池を考えたとき，起電力 E を標準酸化還元電位 E^0 と反応種の活量を用いた式で表せ．

c) 上記 a)と b）で求めた式から標準 Gi bbsエネルギー変化 ΔG^0 と標準酸化還元電位 E^0 とはどのような関係の式になるか答えよ．

d) 酸化還元反応の一例として，ギ酸脱水素酵素を触媒として用いた以下の化学反応を考える．



NAD^+はニコチンアミドアデニンジヌクレオチドの略（NADH はその還元型）で酸化還元反応に関与する補酵素である．関与する半反応式と生化学的標準状態（25℃，1 気圧，pH = 7.0）での酸化還元電位 $E^{0\prime}$ を以下に示す．

$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HCOOH \quad E^{0\prime} = -0.610\ V$

$NAD^+ + 2H^+ + 2e^- \rightarrow NADH + H^+ \quad E^{0\prime} = -0.320\ V$

生化学的標準状態において $[CO_2] / [HCOOH] = 1$ および $[NAD^+] / [NADH] = 1$ の濃度比で存在している場合，Gi bbs エネルギー変化を小数点以下 1 桁まで求めよ．またこの時，酸化剤として働いている物質は何か．答えよ．必要であればファラデー定数 $F = 96500\ C \cdot mol^{-1}$，気体定数 $R = 8.31\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$，$1\ J = 1\ C \cdot V$ を用いよ．

問２．水素原子の基底状態にある電子の波動関数は以下のように示すことができる．

$$\psi_{1s} = (1/\sqrt{\pi a_0^3})e^{-r/a_0} \quad (a_0 \text{ は Bohr 半径})$$

以下の空欄 [あ]～[く] を埋めよ．

水素原子の基底状態にある電子密度を ψ_{1s} の記号を用いて表すと [あ] となるので，原子核を中心として半径 r の球表面における電子を見出す確率密度 $P(r)$を r と ψ_{1s} の記号を用いると [い] となる．
この時，確率密度 $P(r)$が最大になる電子の原子核からの距離 r を求めるためには，関数 $P(r)$の極大値を求めればよい．

つまり [い] の微分方程式 $\frac{dP(r)}{dr}$ は [う] と表すことができ，$\frac{dP(r)}{dr} = 0$ となる r の値は [え] である．

次に以下の式で表すことができる電子と原子核の距離の平均値$\bar{r}$について考えてみる．

$$\bar{r} = \int \psi_{1s}^* \, r \, \psi_{1s} \, d\tau / \int \psi_{1s}^* \, \psi_{1s} \, d\tau \qquad (式 1)$$

ここで$\int \psi_{1s}^* \psi_{1s} \, d\tau =$ [お], $d\tau =$ [か] $dr \, d\theta \, d\varphi$ と表すことができる．
関数 r の積分区間を 0 から∞，関数 θ の積分区間を 0 から π，関数 φ の積分区間を 0 から 2π として，式 1 にそれぞれを代入すると$\bar{r} =$ [き] となる．
この式を解くと Bohr 半径 a_0 を用いた値 [く] となる．

なお [く] を解く際に必要であれば以下の公式を利用せよ．

$$\int_0^\infty x^n e^{-ax} \, dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$