

令和8年度4月入学者選抜試験問題

奈良女子大学大学院人間文化総合科学研究科(博士前期課程)

化学生物環境学専攻

化学コース

【 一 般 選 抜 】

試験科目名：筆記試験

令和7年7月5日(土)

試験時間：10:00～11:30

試験開始時間までに以下の注意事項をよく読んでおくこと。ただし、試験開始の合図があるまでは、問題冊子を開かないこと。

[注意事項]

- (1) 解答用紙に受験番号、氏名を記入すること。所定の欄のみに記入し、所定の欄以外には絶対に記入しないこと。所定の欄以外に記入すると、その答案は採点されないので注意すること。
- (2) 出題されている試験問題(問題Ⅰ～Ⅲ)の全問を、それぞれ問題番号の印刷されている解答用紙に解答すること。
- (3) 解答用紙が不足した人は手を挙げてその旨を試験監督者に告げ、必要枚数の解答用紙を受け取ること。その場合には、問題番号を解答用紙の最初に記入すること。
- (4) 下書用紙が不足した人は手を挙げてその旨を試験監督者に告げ、必要枚数の下書用紙を受け取ること。
- (5) 解答用紙の裏面も使用してよいが、その場合は解答用紙の末尾に「裏面に続く」とその旨を明記すること。なお、欄外には記入しないように注意すること。
- (6) 問題冊子の総ページ数 _____ 7ページ
問題ページ _____ 第2～第7ページ
- (7) 問題冊子に乱丁、落丁、印刷不鮮明など不備があった場合は、挙手をして試験監督者に申し出ること。
- (8) 他の受験者の迷惑になる行為をしないこと。
- (9) 試験開始後は、上記の試験終了時刻までは試験場を出ることはできないので注意すること。ただし、気分が悪くなるなど緊急の場合は試験監督者の指示に従って退出できるので申し出ること。なお、退出している時間も試験時間に含まれる(試験時間の延長は認められない)ことに注意すること。
- (10) 関数機能付き電子卓上計算機(辞書機能及び数式等を記憶できるメモリー機能のないもの)の使用を認める。英語辞書の使用は認めない。

無機化学

I 以下の問1～4に答えよ。

問1 等核2原子分子 X_2 ($X = \text{Li, Be, B, C, N, O, F}$) に関して、分子軌道理論を基に以下の設問(1)～(3)に答えよ。

- (1) 基底状態で結合次数が2となる分子をすべて答えよ。
- (2) 酸素原子と酸素分子では、どちらの第一イオン化エネルギーが大きいと考えられるか。酸素分子の分子軌道のエネルギー準位図を示して答えよ。
- (3) 酸素分子、 O_2^+ イオン、 O_2^- イオン、 O_2^{2-} イオンを結合距離の短いものから順に並べよ。

問2 SF_4 に関して以下の設問(1)と(2)に答えよ。

- (1) 原子価殻電子対反発モデル (VSEPR モデル) から推定される SF_4 の構造を立体構造が分かるように描き、その形を表す名称を答えよ。また、中心原子に非共有電子対がある場合は、その方向も図示せよ。
- (2) SF_4 の低温 ^{19}F NMR スペクトルでは2つの三重線 (トリプレット) が強度比 1:1 で観測された。この ^{19}F NMR スペクトルと設問(1)で答えた SF_4 の構造が矛盾しないことを説明せよ。ただし、天然同位体存在比 100%の ^{19}F の核スピンは $I=1/2$ 、S の核スピンは $I=0$ とする。

問3 以下の設問(1)と(2)に答えよ。

- (1) 八面体型錯体 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の d 軌道のエネルギー準位の分裂と d 電子配置を結晶場理論に基づいてそれぞれ示せ。電子はスピンを区別するために矢印 (\uparrow または \downarrow) で記せ。また、その理由も述べよ。
- (2) $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の溶液の色は、一つがピンク色 (黄色光を吸収)、もう一つが黄色 (紫色光を吸収)、残りの一つが青色 (赤色光を吸収) である。分光化学系列や配位子場分裂パラメーターを考慮して、どの錯体がどの色を示すか答えよ。また、その理由も述べよ。

Iのつづき

問4 次の英語の文章を読んで、以下の設問(1)と(2)に答えよ。

問題文は著作権の関係で掲載しておりません。

(Catherine E. Housecroft, Alan G. Sharpe 著, Inorganic Chemistry Third Edition より抜粋, 一部改編)

*1:水和された, *2:容易な

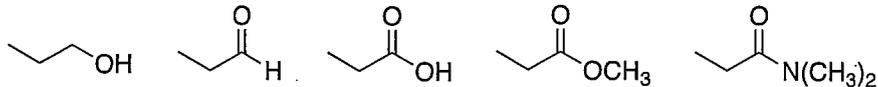
- (1) 下線部(i)と(ii)の英文を日本語に訳せ。ただし, $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ は, 日本語に訳す必要はない。
- (2) 金属イオン Na^+ , Be^{2+} および Mg^{2+} のうち, アクア酸の酸性度が最も高いものはどれか, 化学式で答えよ。また, その理由も述べよ。

有機化学

II 以下の問1～5に答えよ。

問1 以下の設問(1)～(3)に答えよ。

(1) 次の化合物を pK_a の値が大きなものから順に左から右に並べよ。



(2) (S)-3-メチルヘキサンを Fisher 投影式で記せ。また、この化合物の最も安定な立体配座を、C3-C4 結合に対する Newman 投影式を用いて記せ。

(3) シス体の 1,3-ジヒドロキシシクロヘキサンには、両方のヒドロキシ基がアキシアル位にあるジアキシアル体と、両方ともエクアトリアル位にあるジエクアトリアル体が存在する。ジアキシアル体をいす形の構造で記せ。また、ジアキシアル体がジエクアトリアル体より安定である理由を説明せよ。

問2 エタノール溶媒中 $\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$ と $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ を反応させると $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応が進行し、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ が生成した。この反応に関する以下の設問(1)～(4)に答えよ。

- (1) 溶媒であるエタノールの量を2倍にしたとき、この反応の反応速度は何倍になるか、数字で答えよ。ただし、 $\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$ と $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ の体積は無視できるものとする。
- (2) 溶媒としてエタノールの代わりにジメチルホルムアミドを用いると、この反応は加速された。この理由を説明せよ。
- (3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ の代わりに $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ を用いると反応速度はどうか、理由とともに説明せよ。
- (4) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ の代わりに $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ を用いると $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ 以外の化合物が主生成物となった。その構造を記せ。

問3 蒸留直後の1-ブテンを HBr と反応させると、求電子付加反応が進行し化合物Aが生成した。

一方、1-ブテンと HBr の反応において、触媒量の $(\text{CH}_3)_3\text{CO}-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ を加え加熱すると、化合物Aの異性体である化合物Bが生成した。化合物Aおよび化合物Bの名称を記せ。また、化合物Bが生成する反応機構を巻き矢印を用いて書け。

物 理 化 学

Ⅲ 以下の問 1～3 に答えよ。

問 1 横軸が温度 T 、縦軸が圧力 P の平面上の融解曲線の傾きは、クラペイロンの式

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad \text{..... ①}$$

で表される。ここで、 ΔV は融解に伴う体積変化、 ΔH は融解エンタルピーである。

- (1) 温度・圧力平面上で融解曲線が 2 点 $(T_1, P_1), (T_2, P_2)$ を通るとき、圧力 P_2 を $P_1, T_1, T_2, \Delta V, \Delta H$ で表す式を①式から導け。なお、 $\Delta V, \Delta H$ は融解曲線上で一定であるとせよ。
- (2) 温度・圧力平面上で、アルゴンの融解曲線は $(110 \text{ K}, 1.142 \text{ kbar})$ の点を通っている。この点上の固相、液相のモル体積は、それぞれ $23.96, 26.42 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ であり、融解エンタルピーは $1.271 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。これらのデータからすると、 130 K で融解するのは圧力が何 kbar のときか、(1) で導いた式を用いて、有効数字 3 桁で答えよ。ただし、 $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ である。

問 2 互いに隔壁で隔てられた体積 V_1, V_2 の容器に気体 1, 2 がそれぞれ分子数 N_1, N_2 個ずつ封入されており、温度 T で、互いに同じ圧力であるとする。これらの容器と外界との間は熱の出入りが遮断されている。容器間の隔壁を取り外すと、温度 T のまま 2 種類の気体は混合した。これらの気体は理想気体としてふるまう。気体 1, 2 を合わせた全系の分子数は $N = N_1 + N_2$ であり、気体 1, 2 のモル分率をそれぞれ x_1, x_2 とすると、混合に伴う全系のエントロピー変化 ΔS は、 k_B をボルツマン定数として、

$$\Delta S = -Nk_B(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad \text{..... ②}$$

と表せる。この式を導くために、以下の設問 (1) と (2) に答えよ。

- (1) 気体 1 はこの混合に伴って体積 V_1 から体積 $V_1 + V_2$ まで等温膨張する。この変化は不可逆的に起こっているが、可逆なルートを想定して、この等温膨張に伴う気体 1 のエントロピー変化 ΔS_1 を状態方程式 ($PV = Nk_B T$) と熱力学第 1 法則を使って求めよ。答は、 k_B, N_1, V_1, V_2 で表せ。同様に、気体 2 のエントロピー変化 ΔS_2 を k_B, N_2, V_1, V_2 で表せ。
- (2) 全系のエントロピー変化 ΔS は気体 1, 2 のエントロピー変化の和となることから、(1) の結果を使って②式を導け。

Ⅲのつづき

問3 300 K で 0.500 mol ずつの 2 種類の液体を接触させる。このとき、2 種類の液体が「自発的に混合する」あるいは「混合しない」のは、全系が外部から吸収する熱量が何 kJ より大きいとき、または小さいときに起こるかを、熱力学関数と数値をもとに説明せよ。なお、2 種類の液体を合わせた全系の体積は一定で、全系のエントロピー変化は問2の②式と同じであり、外界との間で熱の出入りがありうるとせよ。ただし、気体定数は $R = N_A k_B = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (ここで N_A はアボガドロ定数) である。