

令和9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8年7月4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〕

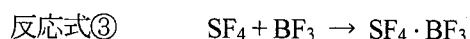
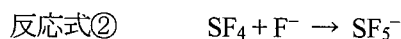
- (1) 解答用紙に受験番号、氏名を記入すること。所定の欄のみに記入し、所定の欄以外には絶対に記入しないこと。所定の欄以外に記入すると、その答案は採点されないので注意すること。
- (2) 出題されている試験問題（問題Ⅰ～Ⅲ）の全問を、それぞれ問題番号の印刷されている解答用紙に解答すること。
- (3) 解答用紙が不足した人は手を挙げてその旨を試験監督者に告げ、必要枚数の解答用紙を受け取ること。その場合には、問題番号を解答用紙の最初に記入すること。
- (4) 下書用紙が不足した人は手を挙げてその旨を試験監督者に告げ、必要枚数の下書用紙を受け取ること。
- (5) 解答用紙の裏面も使用してよいが、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 10ページ
問題ページ 第2～第10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 ～ 3 に答えよ。

問 1 ルイス酸およびルイス塩基に関する、以下の設問 (1) ～ (3) に答えよ。

- (1) ルイス酸およびルイス塩基の定義を述べよ。
- (2) 以下の反応式①～③において、ルイス酸、ルイス塩基として働くのは、どの分子あるいはイオンであるかそれぞれ答えよ。



- (3) 原子価殻電子対反発モデル (VSEPR モデル) に基づき、 I_3^- 、 SF_4 、 BF_3 の形を立体構造が分かるように描け。中心原子に非共有電子対がある場合は、その方向もわかるように示せ。

問 2 Ni^{2+} 錯体について、以下の設問 (1) ～ (4) に答えよ。

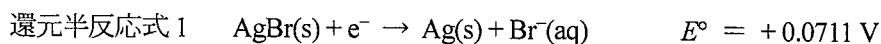
- (1) $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ は平面四角形構造をとる。この錯体の結晶場における d 軌道の分裂図、および電子配置を図示せよ。各スピンの向きを矢印 ($\uparrow$, $\downarrow$) で区別すること。エネルギー準位の右側に軌道の名称も示せ。
- (2) $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ は四面体構造をとる。この錯体の結晶場における d 軌道の分裂図、および電子配置を図示せよ。各スピンの向きを矢印 ($\uparrow$, $\downarrow$) で区別すること。エネルギー準位の右側に軌道の名称も示せ。
- (3) $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ および $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ がそれぞれ常磁性か反磁性かを答えよ。常磁性の場合には、磁気モーメント μ を、スピンオンリーの式を用いて有効数字 3 桁、 μ_B (ボーア磁子) 単位で求めよ。
- (4) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ と $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ のうち、より短波長側に d-d 遷移による吸収を示すのはどちらと考えられるか。理由とともに示せ。

無 機 化 学

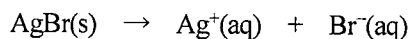
I のつづき

問 3 水に難溶性の塩 AgBr について、以下の設問 (1) ~ (3) に答えよ。必要であれば、ファラデー一定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ 、気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を用いよ。計算過程がわかるように示せ。

- (1) 以下の 2 つの還元半反応式と標準電位 E° から、それぞれの標準反応ギブズエネルギー ΔG° を計算せよ。



- (2) (1)をもとに、以下の AgBr の水への溶解反応について、標準反応ギブズエネルギー ΔG° を計算せよ。



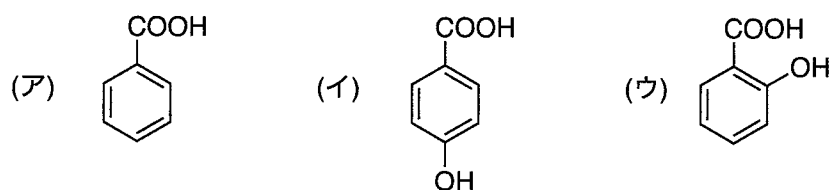
- (3) 298 K における AgBr の溶解度積 K_{sp} を計算せよ。ただし、イオンの活量はモル濃度に等しいとみなす。

有機化学

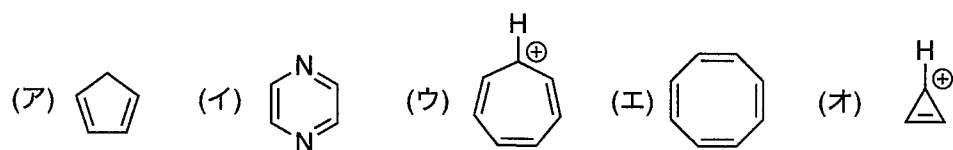
Ⅱ 以下の問 1～問 5 に答えよ。

問 1 以下の設問 (1) ～ (4) に答えよ。

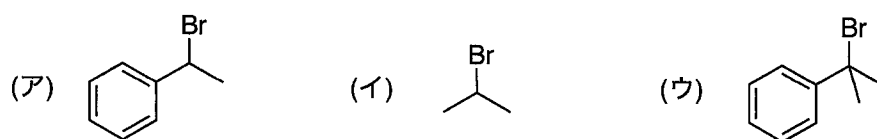
(1) 以下の化合物を pK_a が小さいものから順に並べ記号で答えよ。



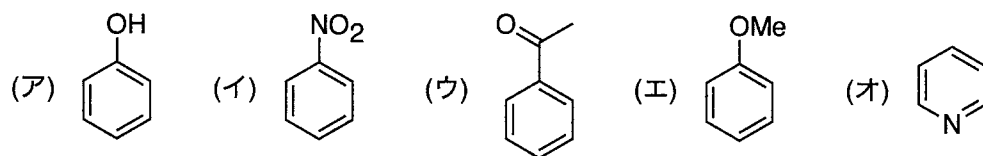
(2) 以下の化合物あるいはイオンの中から芳香族性を示すものをすべて選び記号で答えよ。



(3) 以下の化合物を S_N1 反応が起こりやすいものから順に並べ記号で答えよ。

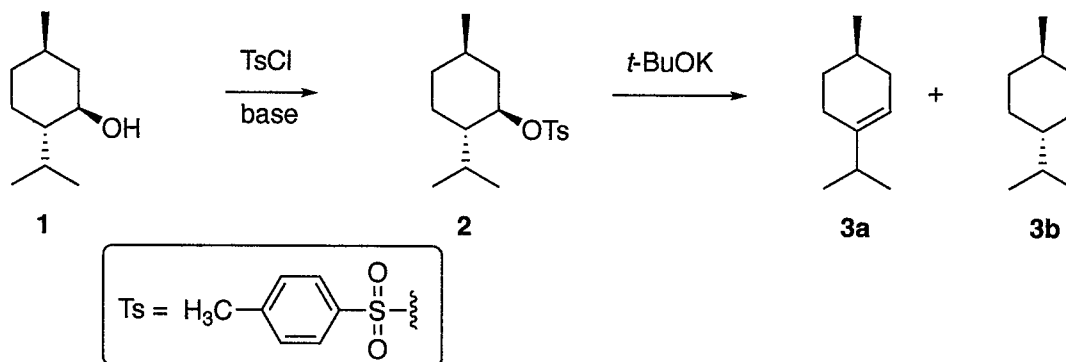


(4) 以下の化合物の中から、ベンゼンと比べて芳香族求電子置換反応が起こりにくいものをすべて選び記号で答えよ。



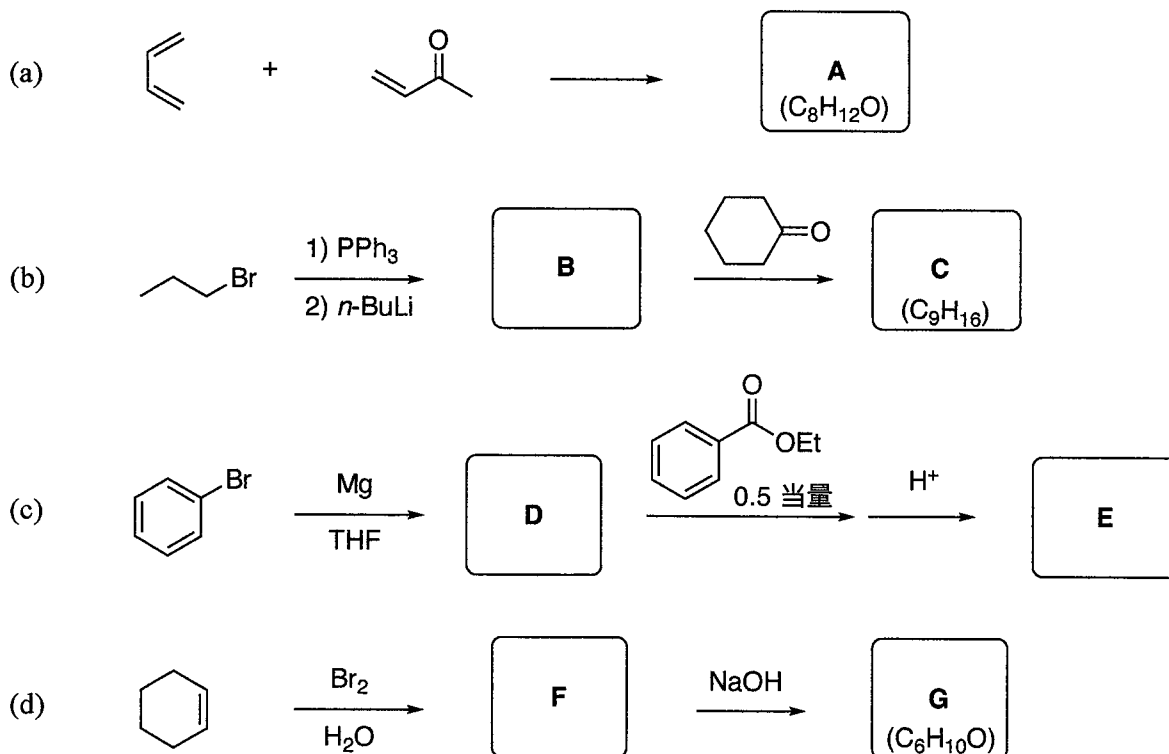
II のつづき

問 2 次の反応に関する設問 (1) ~ (3) に答えよ。



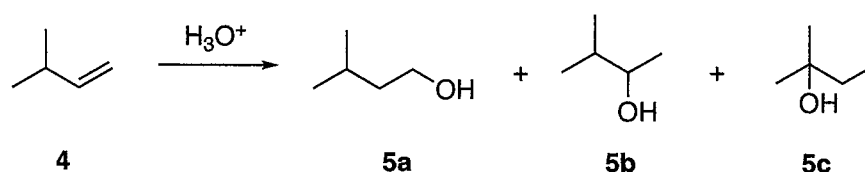
- (1) 化合物 **1** の構造中の不斉炭素すべてに *R* あるいは *S* を付けよ。
- (2) 化合物 **2** の安定および不安定なす形配座を示せ。
- (3) 化合物 **2** からの脱離反応によって、**3a** および **3b** のどちらが主に生成すると考えられるか、反応機構を示したうえで理由とともに答えよ。

問 3 次の反応(a)~(d)の生成物 **A**~**G** の構造を示せ。生成物 **F** については立体化学がわかるように示し、**F** が生成する反応機構も書け。



II のつづき

問 4 以下に示した化合物 **4** の反応では生成物 **5a** を収率良く得ることはできず，副生成物 **5b** および **5c** が生成する。副生成物 **5b** および **5c** が生成する反応機構を示したうえでその理由を答えよ。また，化合物 **4** から生成物 **5a** を選択的に得るためにはどのような反応を行えばよいか反応式で示せ。反応が二段階以上になっても良い。



問 5 次の英文 (1) ～ (5) を和訳せよ。

- (1) As is clear from the experimental results shown in Scheme 1, no reaction occurred without the additives.
- (2) Bromine on an alkyl group is subject to nucleophilic substitution reactions.
- (3) The extracted organic layer was concentrated under reduced pressure.
- (4) A 10 °C increase in temperature approximately doubles the rate of an organic reaction.
- (5) This product should be stored immediately under nitrogen in the dark to prevent degradation.

物 理 化 学

Ⅲ 以下の問1 および問2 に答えよ。

問1 以下の設問(1) および(2) に答えよ。なお、気体はすべて理想気体として振る舞うものとする。気体定数を R 、温度を T とする。

(1) 次の文章を読み、ア ～ ク に当てはまる適切な数式を答えよ。

成分Aを含む液相と、その蒸気相が平衡にあるとき、成分Aの化学ポテンシャルは両相で等しく、

$$\mu_A(l) = \mu_A(g) \quad \text{.....①}$$

が成り立つ。ここで、 $\mu_A(l)$ は液相中のAの化学ポテンシャルである。 $\mu_A(g)$ は蒸気相中のAの化学ポテンシャルであり、

$$\mu_A(g) = \mu_A^\circ(g) + RT \ln P_A \quad \text{.....②}$$

と表される。ここで、 $\mu_A^\circ(g)$ は標準状態における化学ポテンシャル、 P_A は分圧(標準圧力に対する相対的な圧力)である。

一方、純溶媒Aとその蒸気相との間で平衡が成立しているとき、液相の化学ポテンシャル $\mu_A^*(l)$ と蒸気相の化学ポテンシャル $\mu_A^*(g)$ の間には、

$$\text{ア} \quad \text{.....③}$$

が成り立つ。ここで、 $\mu_A^*(g)$ は $\mu_A^\circ(g)$ 、 R 、 T 、および純溶媒Aの蒸気圧 P_A^* を用いて、

$$\mu_A^*(g) = \mu_A^\circ(g) + RT \ln P_A^* \quad \text{.....④}$$

と表される。①～④式を用いると、 $\mu_A(l)$ と $\mu_A^*(l)$ の差、 $\mu_A(l) - \mu_A^*(l)$ は R 、 T 、 P_A 、 P_A^* を用いて、

$$\mu_A(l) - \mu_A^*(l) = \text{イ} \times \ln \text{ウ} \quad \text{.....⑤}$$

となる。いま、溶液中の成分Aのモル分率を x_A とする。このとき、ラウールの法則

$$P_A = \text{エ} \quad \text{.....⑥}$$

を用いると、 $\mu_A(l)$ は R 、 T 、 $\mu_A^*(l)$ 、 x_A を用いて次式のように表される。

$$\mu_A(l) = \text{オ} \quad \text{.....⑦}$$

IIIのつづき

次に溶媒Aに少量の溶質Bを加えた理想希薄溶液を考える。ただし、溶質Bは不揮発性で、蒸気相はAのみからなるものとする。この系においても、液相と蒸気相が平衡にあるとき、成分Aの化学ポテンシャルは両相で等しいため、

$$\mu_A(l) = \mu_A(g) \quad \dots\dots\dots ⑧$$

が成り立つ。ここで、⑧式に対し、 $\mu_A(g) = \mu_A^*(g)$, $\mu_A(l) =$ オ を代入し、 $\Delta\mu = \mu_A^*(g) - \mu_A^*(l)$ とおくと、 $\Delta\mu$ は

$$\Delta\mu =$$
 カ $\dots\dots\dots ⑨$

と表される。⑨式の両辺を T で割り、圧力一定の条件下で T で微分した式を⑩式とする。

ここで、ギブズ-ヘルムホルツの式

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right) \right]_P = - \frac{\Delta H}{T^2} \quad \dots\dots\dots ⑩$$

を使うと、 $\Delta\mu$ はモルギブズエネルギー変化に等しい($\Delta G = \Delta\mu$ とみなせる)ので、⑩式の左辺は、モル蒸発エンタルピー ΔH_{vap} と T を用いて

$$\frac{\Delta\mu}{T} =$$
 キ $\dots\dots\dots ⑪$

となる。⑩式の右辺は、 R , x_A を用い微分をあらわに含む形で

$$\frac{\Delta\mu}{T} =$$
 ク $\dots\dots\dots ⑫$

となる。

(2) ⑪式と⑫式をそれぞれ T^* から T まで積分することにより、溶液の沸点上昇 $\Delta T = T - T^*$ が溶質Bのモル分率 x_B に比例して増加することを示せ。ここで、 T および T^* はそれぞれ溶液の沸点および純溶媒Aの沸点を表すものとする。モル分率は $x_A + x_B = 1$ を満たすため、 $x_A = 1 - x_B$ である。また、以下の仮定を用いてよい。

- ・モル蒸発エンタルピー ΔH_{vap} は、 T^* から T の範囲で一定とみなせる。
- ・ $\Delta T \ll T^*$ であるため、 $TT^* \simeq (T^*)^2$ の近似が成り立つ。
- ・希薄溶液では、 $\ln(1 - x_B) \simeq -x_B$ の近似が成り立つ。

IIIのつづき

問2 一次元の井戸型モデルを考える。ここで、粒子は $0 < x < L$ の範囲に閉じ込められているものとする。ポテンシャルエネルギーは

$$V(x) = \begin{cases} 0 & (0 < x < L) \\ \infty & (x \leq 0, x \geq L) \end{cases} \quad \cdots \cdots \cdots \textcircled{14}$$

であり、シュレディンガー方程式は次式で与えられる。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \quad \cdots \cdots \cdots \textcircled{15}$$

ここで、 m は粒子の質量、 $\hbar$ はプランク定数 h を 2π で割ったもの($\hbar = h/2\pi$)、 E は粒子のエネルギーである。また、波動関数 $\psi(x)$ は以下の形で与えられる。

$$\psi(x) = N \sin(kx) \quad \cdots \cdots \cdots \textcircled{16}$$

ここで N は規格化定数である。以下の設問(1)～(4)に答えよ。

(1) 波動関数の形とシュレディンガー方程式から、定数 k を m , E , $\hbar$ を用いて表せ。ただし、 $k > 0$ とする。

(2) 井戸型モデルの境界条件は次式で与えられる。

$$\psi(0) = 0, \quad \psi(L) = 0 \quad \cdots \cdots \cdots \textcircled{17}$$

k を π , L , および量子数 n を用いて表せ。

(3) (1) と (2) の結果より、 E を n , π , $\hbar$, m , L を用いて表せ。

(4) ブタジエン $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ の π 電子系に關与する電子は4個であり、これらを一次元井戸型ポテンシャル中で運動する粒子として近似する。基底状態では、4個の電子はパウリの排他原理に従い、エネルギー準位の低い方から順に占有される。以下の設問(i)～(ii)に答えよ。

(i) 基底状態における最高被占軌道(HOMO)および最低空軌道(LUMO)に対応するそれぞれの量子数 n を求めよ。

(ii) HOMO から LUMO への電子遷移に対応する吸収光の波長 λ を π , $\hbar$, m , L , および光の速さ c を用いて表せ。