

〈注意事項〉

入試問題は受験予定者が受験の準備に使用することや、教育機関（営利目的の機関は含みません）の教職員が教育の一環として使用することを目的としています。それ以外の目的で複製、転載、転用することを禁止します。また、入試問題を二次利用する場合は別途著作権許諾処理等を行っていただく必要があります。

大阪公立大学大学院理学研究科 化学専攻 博士前期課程
2026年度春(4月)入学 一般選抜 筆記試験
「専門基礎科目」 配点：180点
問題冊子

2025年8月19日(火) 9:30～12:00

注意事項

1. 『解答はじめ』の合図があるまで、この問題冊子を開かないこと。
2. 問題冊子には11枚の用紙(この表紙を含む)が綴られている。最初に確認し、落丁等があれば申し出ること。

表紙	1枚
[専門基礎科目-A](無機・分析化学2問)(60点)	4枚
[専門基礎科目-B](物理化学2問)(60点)	4枚
[専門基礎科目-C](有機化学2問)(60点)	2枚

3. 解答用紙は6枚の用紙で綴られている。最初に確認し、落丁等があれば申し出ること。

[専門基礎科目-A](無機・分析化学2問)	2枚
[専門基礎科目-B](物理化学2問)	2枚
[専門基礎科目-C](有機化学2問)	2枚

4. すべての解答用紙の所定欄に、受験番号を記入すること。
5. 全6問すべての問題に解答すること。
6. 試験終了時まで退席することはできない。なお、問題冊子は試験終了後、持ち帰ること。

本試験問題の一部あるいは全部について、いかなる方法においても複写・複製など、著作権法上で規定された権利を侵害する行為を行うことは禁じられています。

[専門基礎科目－A]

問1 次の問(i)～(iv)に答えよ。

(i) 次の文章を読み、以下の問(a)～(c)に答えよ。

原子の基底状態の電子配置を明らかにすることは、その原子がもつ化学的性質を理解する鍵となる。電子の性質は、、軌道角運動量量子数、、の4つの量子数で決められる。ある原子軌道のエネルギーはと軌道角運動量量子数で決まる。① 同じエネルギー準位の軌道が2つ以上あるとき、電子は異なるの軌道に充填され、このとき同じをもつ電子数が最大になるよう収容される。また、同じ原子において、② 4つの量子数で規定される電子は1つのみである。

(a) 文章中の空欄～に当てはまる語句を答えよ。

(b) 下線部①の規則の名称を答えよ。

(c) 下線部②の原理の名称を答えよ。

(ii) 次の(あ)～(え)の原子について、基底状態における電子配置を例にならって示し、不対電子数を答えよ。

[例] ${}_8\text{O}: [{}_2\text{He}]2s^22p^4$

(あ) ${}_{24}\text{Cr}$ (い) ${}_{12}\text{Mg}$ (う) ${}_{70}\text{Yb}$ (え) ${}_{31}\text{Ga}$

(iii) 塩化ナトリウムは、常温・常圧下で岩塩型構造をとる。この結晶に関して問(a)と(b)に答えよ。

(a) 単位格子に含まれるナトリウムイオンと塩化物イオンの数をそれぞれ答えよ。

(b) 1.00 cm^3 の結晶中に含まれるナトリウムイオンの数を有効数字2桁で答えよ。ナトリウムイオンと塩化物イオンのイオン間距離は $2.83 \times 10^{-10}\text{ m}$ とする。

(iv) 次の問(a)と(b)に答えよ。

(a) 式(1)に示す MgCl(s) が生成する反応の標準エンタルピーは、図1のボルンハーバーサイクルを用いて求めることができる。表1のデータより、 MgCl(s) の標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\ominus_{\text{MgCl(s)}}$ の値を答えよ。

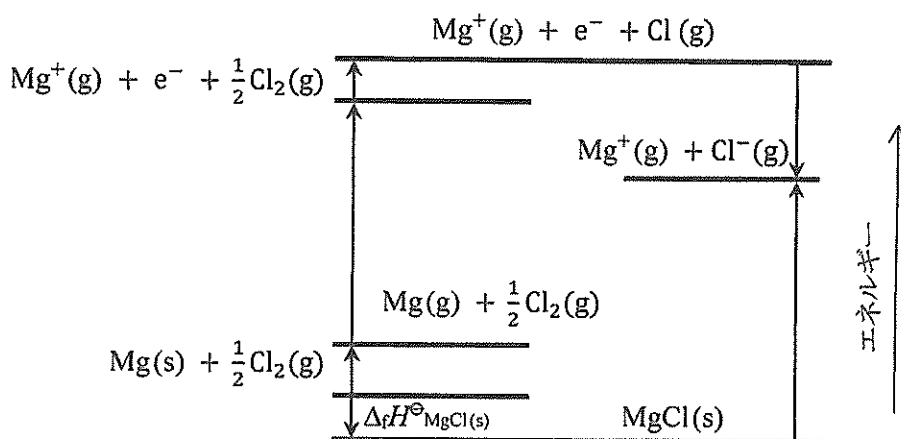
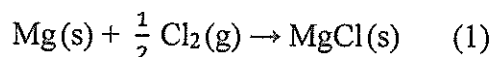
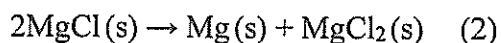


図1

表1

	$\Delta H^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$
Mg(s)の昇華	148
Mg(g)の第一イオン化	737
$\text{Cl}_2(\text{g})$ の解離	244
$\text{Cl}(\text{g})$ への電子の付加	355
MgCl(s) の生成	786

(b) 式(2)に示す不均化反応のエンタルピー変化の値を答えよ。なお、 Mg(s) と $\text{Cl}_2(\text{g})$ から $\text{MgCl}_2(\text{s})$ が生じる際の標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\ominus_{\text{MgCl}_2(\text{s})}$ は 642 kJ mol^{-1} である。



[専門基礎科目 - A]

問2 問(i)~(iv)に答えよ。

- (i) $[\text{Ti}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{TiCl}_6]^{3-}$ の紫外可視吸収スペクトルにおける d-d 遷移に由来する吸収の極大波長に関する以下の文章を読み、空欄 ~ にあてはまるものを選択肢から選んで答えよ。

分光化学系列において、 CN^- , H_2O , Cl^- を強配位子場配位子から弱配位子場配位子の順番に並べると、, , になる。そのため、 $[\text{Ti}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{TiCl}_6]^{3-}$ の中で d-d 遷移に由来する吸収の極大波長が最も長波長側に観測されるのは であり、最も短波長側に観測されるのは である。

選択肢

- (ii) 問(a)と(b)に答えよ。

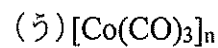
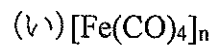
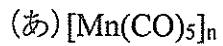
- (a) 以下の文章を読み、空欄 ~ にあてはまるものを選択肢から選んで答えよ。

金属カルボニル化合物において、金属中心の電荷密度が大きくなるほど金属(M)からカルボニル配位子(CO)への は強くなる。 が強くなると M-C 間結合が , C-O 間結合は なる。そのため、CO 伸縮振動の波数の値は なる。

選択肢

- (b) $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ の赤外吸収スペクトルにおける CO 伸縮振動の波数の値が大きいものから小さいものの順番に左から並べよ。

(iii) (あ)～(う)の金属カルボニル化合物について、18 電子則を満たすように、n の数および金属－金属結合の数を正の整数で答えよ。なお、n は可能な限り小さな正の整数、金属－金属結合はすべて単結合とする。



(iv) 三フッ化ホウ素 (BF_3) とそのアンモニア付加体 ($\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$) に関する以下の文章を読み、空欄 ～ にあてはまるものを選択肢から選んで答えよ。ただし、同じものを何度選んでもよい。

BF_3 では、F 原子の電子で満たされた 軌道と B 原子の空の 軌道との相互作用により が形成されている。一方、 $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ では、 NH_3 から非共有電子対を受け入れており、 を形成していないため、B-F 結合の距離が BF_3 に比べて 。

選択肢

1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, σ 結合, π 結合, δ 結合,
長い, 短い

[専門基礎科目-B]

問1 問(i)~(viii)に答えよ。必要ならば次の定数を用いてよい。

光速 $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$, プランク定数 $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$, ボルツマン定数 $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$, モル気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

(i) 次の空欄 ~ にあてはまる適切な語句を記せ。

常磁性固体のなかには, 相互作用によってスピンの向きが平行に揃い, 大きな磁化が生じる を示すものがある. 一方, スピンの向きが交互に逆向きに配列し, 全体として磁気モーメントが相殺されて磁化が0となる を示すものもある.

転移は 温度で起こり, 転移は 温度で起こる.

(ii) 次の (あ) ~ (お) の状態関数について, 示量性変数であるものの記号を全て記せ.

(あ) 体積 (い) 温度 (う) 圧力 (え) エントロピー (お) 化学ポテンシャル

(iii) 波数 $1.33 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ の電磁波の振動数 (単位は s^{-1}) と光子1個あたりのエネルギー (単位は J) を求めよ. また, 以下の (あ) ~ (お) の分光測定法のうち, 主に使用される振動数域がこの電磁波と最も近いものを記号で答えよ.

(あ) X-ray absorption spectroscopy (い) Ultraviolet-visible absorption spectroscopy

(う) Infrared spectroscopy (え) Electron spin resonance spectroscopy

(お) Nuclear magnetic resonance spectroscopy

(iv) 球面上を運動する量子力学的な粒子を考える. 軌道角運動量量子数が2の状態について, 角運動量の大きさと, 取りうる角運動量の z 成分全てをそれぞれ \hbar を用いて答えよ. ただし, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ である.

(v) 温度 300 K において熱平衡状態にある2つの状態の占有数の比は 1:0.500 であった. 2つの状態のエネルギー差 (単位は J) を求めよ.

(vi) 次の文章の空欄 [カ] ~ [シ] にあてはまる適切な語句を記せ。

シュレーディンガー方程式を解く際には、電子が運動する間は原子核が静止しているとして扱う [カ] 近似を適用するのが一般的である。また、電子スペクトルの振動構造を説明する際に、電子遷移は原子核がそれに応答するよりもずっと速く起こるといふ [キ] の原理が用いられる。 [キ] の原理をもとにエネルギーと分子内で起こる様々なタイプの無放射遷移や放射遷移の関係を図示したものは [ク] 図と呼ばれる。中心に関して対称な分子（反転中心をもつ分子）では、許される遷移はパリティの変化を伴う遷移だけという [ケ] が成り立つ。しかし、禁制である遷移であっても分子の非 [コ] な振動がある場合にはわずかに許容されるようになり、これを [サ] 遷移という。分子では光によって π 電子が反結合性 π^* 軌道に励起する $\pi^* \leftarrow \pi$ 遷移や非共有電子対の電子の一つが反結合性 π^* 軌道に励起する $\pi^* \leftarrow n$ 遷移などが起こる。d 金属錯体では配位子から中心原子の d 軌道に電子が移動する、あるいはその逆の過程が光を吸収することによっておこり、これを [シ] 遷移とよぶ。

(vii) (あ) 1,2-ジブロモベンゼン、(い) 1,3-ジブロモベンゼン、(う) 1,4-ジブロモベンゼンの中で双極子モーメントが最も小さいものを記号で答えよ。また、その理由を述べよ。

(viii) エチレン（分子量 28.1）60.0 g を充填した容積 3.50 dm³ の高圧容器が温度 50 °C に保たれている。次の問(a)と(b)に答えよ。

(a) 容器内の圧力はいくらか、次のファンデルワールズ方程式を用いて求めよ。

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

ここで p , V_m , R , T はそれぞれ圧力（単位は Pa）、モル体積（単位は m³ mol⁻¹）、モル気体定数（単位は J K⁻¹ mol⁻¹）、温度（単位は K）である。 a と b はファンデルワールズパラメーターでそれぞれ 0.457 Pa m⁶ mol⁻² と 5.75×10^{-5} m³ mol⁻¹ である。

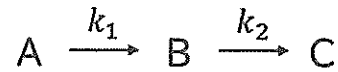
(b) エチレンを完全（理想）気体としたときの圧力は(a)でファンデルワールズ方程式を用いて得られた圧力の何倍になるか答えよ。

[専門基礎科目－B]

問2 問(i)と(ii)に答えよ。

(i) 次の文章を読み、以下の問(a)と(b)に答えよ。

反応物 A が中間体 B を経由して生成物 C へと変化する化学反応を考える。すべての反応は1次反応で、 k_1 と k_2 はそれぞれの反応の速度定数である。



Aの濃度[A]の減少速度 $-\frac{d[A]}{dt}$ は $-\frac{d[A]}{dt} = \text{ア}$ と表せる。これは単純な1次反応の速度

式なので、積分して、さらにAの初期濃度 $[A]_0$ を用いると $[A] = \text{イ}$ が得られる。Bの

増加速度 $\frac{d[B]}{dt}$ はAおよびBの濃度[A], [B]を用いて $\frac{d[B]}{dt} = \text{ウ}$ と表せる。ここで、

$\frac{d[B]}{dt} = 0$ という近似をおく。この近似法を あ 近似という。この近似は、

エ が オ より十分大きい場合に妥当である。この近似を用いると、[B]は[A]を用いて $[B] = \text{カ}$ と表すことができる。Cの初期濃度 $[C]_0$ が0の場合、

$[C] = [A]_0 - [A] - [B]$ より、[C]は $[A]_0$, k_1 , k_2 を用いて $[C] = \text{キ}$ と求めることができ、

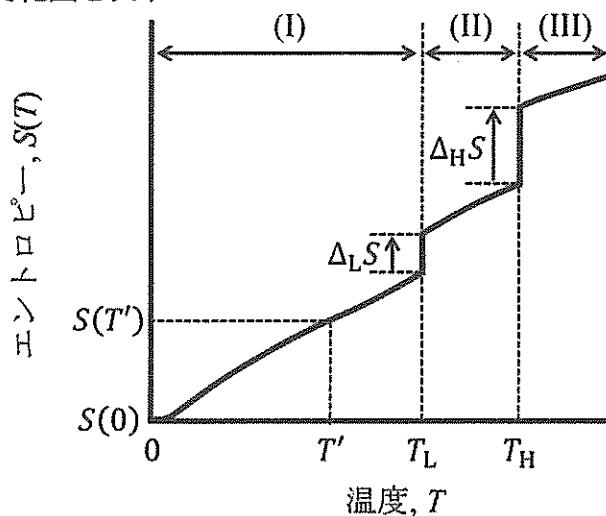
エ が オ を無視できるほど大きい場合は $[C] = \text{ク}$ とさらに簡略化される。

(a) 空欄 あ にあてはまる適切な語句を記せ。

(b) 空欄 ア ～ ク にあてはまる式または文字を記せ。

(ii) 次の文章を読み、以下の問(a)~(e)に答えよ。

下図は、ある化合物 D の一定圧力でのエントロピー S と温度 (熱力学温度) T の関係を模式的に表したものである。 $S(0)$ は $T = 0 \text{ K}$ でのエントロピーを表し、 $\Delta_L S$ と $\Delta_H S$ はそれぞれ温度 T_L と T_H でのエントロピーの不連続な変化の大きさを表す。 (I)~(III) はそれぞれ連続的なエントロピー変化を示す温度範囲を表す。



図

(a) (I)~(III)の温度範囲において化合物 D は気体、液体、固体のいずれの状態であるか、答えよ。

(b) 下記の選択肢の中から必要なものを用いて、エントロピー $S(T')$ ($0 < T' < T_L$) を式で表せ。

選択肢

$\Delta_L H$ (T_L でのエンタルピー変化), $\Delta_H H$ (T_H でのエンタルピー変化), $C_p^l(T)$ ((I)での定圧熱容量), T_L , T_H , T' , T , dT , $S(0)$

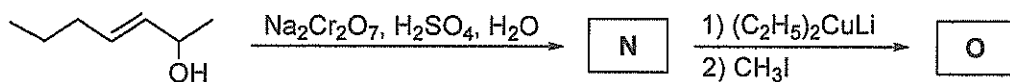
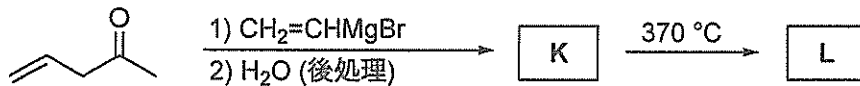
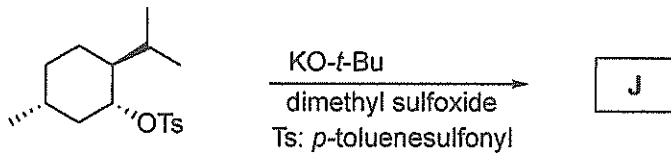
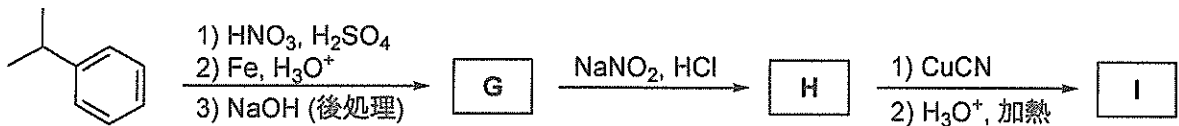
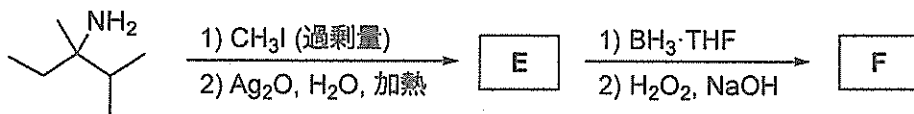
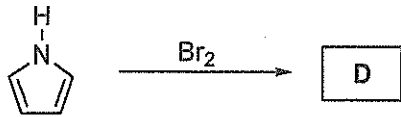
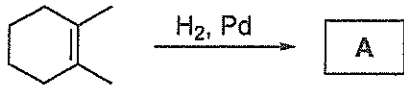
(c) (b)で示した選択肢の中から必要なものを用いて、不連続なエントロピー変化 $\Delta_L S$ と $\Delta_H S$ をそれぞれ式で表せ。

(d) $S(0)$ の値は熱量測定の実験から求めることはできない。 $S(0)$ の値は、ある法則を根拠として定められる。その法則名と、定められた $S(0)$ の値を記せ。

(e) 不連続なエントロピー変化 $\Delta_H S$ は、1 mol あたりでは多くの物質で同程度の大きさになることが知られている。化合物 D の $\Delta_H S$ はこの経験則にあてはまる。一方、水 H_2O の $\Delta_H S$ は経験則の値を大きく上回る。水の $\Delta_H S$ が例外的に大きい理由を簡潔に説明せよ。

[専門基礎科目-C]

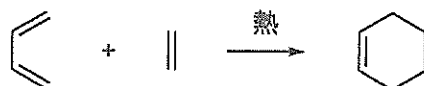
問1 次の反応の主生成物 **A**~**O** にあてはまる構造式を記せ. なお, **A**, **C**, **J** については立体化学がわかるように記すこと.



[専門基礎科目-C]

問2 問(i)~(iv)に答えよ。

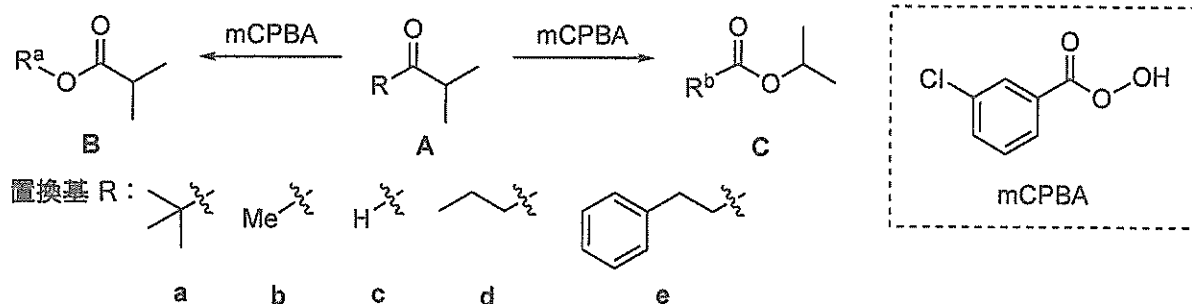
- (i) 1,3-ブタジエンとエチレンとの[4+2]付加環化反応では、シクロヘキセンが生成する。1,3-ブタジエンとエチレンの分子軌道に関してそれぞれのHOMOとLUMOを、 ∞ を用いて解答欄の所定の位置に示し、[4+2]付加環化反応が起こる理由に関してフロンティア軌道を用いて説明せよ。



- (ii) エチレンに紫外線を照射すると[2+2]付加環化反応が起こり、シクロブタンが生成する。本反応は光照射下においてのみ反応が進行するが、その理由についてフロンティア軌道を用いて説明せよ。



- (iii) 以下に示す化合物 **A** の Baeyer-Villiger 酸化では置換基 **R** の種類によって、**B** または **C** が生成する。**B** が生成する置換基 **R^a** および **C** が生成する置換基 **R^b** を **a-e** から選び記号で答えよ。



- (iv) 重クロロホルムに溶かした *N*-ブチルベンズアミド溶液の ¹H NMR を室温で測定した。解析の結果、第二級アミドのプロトン(N-H)が 5.97 ppm と 6.15 ppm に二種類、共にトリプレットで観測された。第二級アミドのプロトン(N-H)が二種類観測された理由を述べよ。

