

関西学院大学大学院理工学研究科

2025 年度入学試験

(一次：2024 年 8 月 2 日実施)

基礎科目

化学専攻

(11:10-12:50 100 分)

【試験にあたっての注意】

1. 筆記用具以外はカバンに入れ、カバンは床の上に置くこと。
2. 携帯電話、スマートフォン、ウェアラブル端末、音楽プレーヤー等の音の出る機器の電源を切ること。なお、アラームを設定している人は解除してから電源を切り、カバンにしまうこと。
3. 時計のアラームは解除すること。携帯電話を時計として使用することは認めない。
4. 試験の途中退出は認めない。ただし、やむを得ない場合は挙手し監督者に知らせること。
5. 不審な言動は慎むこと。不正行為が発覚した場合、全科目を 0 点とする。
6. 試験用紙は以下の構成となっている。
 - ① 問題冊子 1 冊
 - ② 解答用紙
7. 指示があるまで問題冊子および解答用紙を開かないこと。
8. 解答用紙のホチキスは、はずさないこと（提出時もホチキス留めのまま提出すること）。
9. 各問題は、所定の解答用紙に解答すること。
10. 解答にあたっては、問題冊子および解答用紙に書かれた注意に従うこと。
11. 解答用紙には、氏名は記入せず、受験番号のみを記入すること。
12. 原則、解答用紙の裏面使用は不可。やむを得ず解答欄が不足する場合は＜裏面に続く＞と記載することで、裏面への記載を認める。
13. 試験終了後、問題冊子は各自持ち帰ること。

以上

[化学専攻（基礎科目）]

次の3 題【Ⅰ】～【Ⅲ】のすべてに解答せよ。

問題1 題につき解答用紙1 枚を使用し、問題番号および受験番号を解答用紙所定欄に必ず記入すること。

【I】

以下で必要なら気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を用いよ.

問 1. 有機化合物 A の蛍光寿命 τ_s [s] は, 消光剤 Q を用いた蛍光の消光実験から次の Stern-Volmer の式を用いて求める事ができる.

$$\frac{I_0(\lambda)}{I_Q(\lambda)} = 1 + k_d \tau_s [Q]$$

$I_0(\lambda)$ および $I_Q(\lambda)$ は Q が無いときとあるときの波長 λ における A の蛍光強度, k_d は拡散律速の速度定数, $[Q]$ は Q のモル濃度 $[\text{mol dm}^{-3}]$ である. これに関して次の問に答えよ.

- (a) k_d の単位を Stern-Volmer の式から求めよ.
- (b) k_d は, Stokes-Einstein の式によると $k_d = 8RT/(3\eta)$ で求まる. R は気体定数, T は温度, η は溶媒の粘度である. 27°C , 粘度 $\eta = 0.40 \text{ cP}$ ($1 \text{ cP} = 10^{-2} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$) の溶媒を用いて実験を行なう場合, k_d の値を (a) で求めた単位で計算すると幾らになるか, 有効数字を考慮し求めよ.
- (c) A を含む溶液に $2.4 \times 10^{-2} \text{ M}$ の Q を加えると, 蛍光強度は Q を加える前に比べ 20% まで低下した. 有効数字を考慮し A の蛍光寿命を求めよ.

問 2. 次の問に答えよ.

- (a) 電磁波の粒子性を示す実験を 2 つ挙げ, 何故それが粒子性を示す事になるのか説明せよ.
- (b) 電子の波動性を示す実験を 1 つ挙げ, 何故それが波動性を示す事になるのか説明せよ. また, 電子の波動性を利用した測定装置の例を挙げよ.
- (c) 真空中で, ある金属に波長 λ_1 の光を照射すると電子が放出され, その最大運動エネルギーを測定すると E_1 であった. 波長 λ_2 の光を照射した場合は E_2 であった. これらを用いて, (i) Planck 定数 h , (ii) 金属の仕事関数 ϕ , を求める式を導出せよ. 光速は c とせよ. また, (iii) 真空中で測定する理由を説明せよ.

問 3. 次の問に答えよ.

- (a) 水素原子の Bohr モデルでは, 「電子の角運動量は, $h/2\pi$ の整数倍 ($n = 1, 2, 3, \dots$) のみが許される」という重要な仮定がある. この仮定は物質波の考え方から導出できる. 質量 m の電子の速度を v とし, 電子の波が半径 r の軌道を一周したときに波の位相がそろった波のみが定在波として存在できると考え, Bohr モデルの仮定を導け.
- (b) 水素原子の Bohr モデルは多電子系の原子の発光スペクトルを説明できず, また Heisenberg の不確定性原理とも相容れない. 何故, 不確定性原理と相容れないのか説明せよ.
- (c) 不確定性原理や物質波の考えを取り入れた水素原子の Schrödinger 方程式を解くと, 系の状態を表す波動関数に 3 つの量子数 n, l, m_l が必要となる. 各量子数の名称を書き, それが波動関数のどのような性質を示すものか説明せよ.
- (d) s 軌道, p 軌道, d 軌道と量子数との関係を書け.
- (e) リン原子 P とそのイオン, $\text{P}^+, \text{P}^{3-}$ の基底状態の電子配置を図で示せ. 縦軸にエネルギーを取り, 横棒 (—) がエネルギー準位を表すものとし, 電子のスピンは矢印 ($\uparrow$ ないし $\downarrow$) で示せ. 量子数 n, l に対応する記号 (例: 1s) も入れよ.

【Ⅱ】

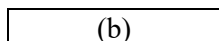
問 1. AgCl は難溶性の塩で、その沈殿反応は塩化物イオンの定量に用いられる。以下の問いに答えよ。ただし(a), (b)では、すべての化学種の活量係数を 1 とみなしてよい。

- (a) 25°C の水における AgCl のモル溶解度は $1.3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ である。 AgCl の溶解度積 K_{sp} を求めよ。
- (b) $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ 水溶液中の AgCl のモル溶解度を求めよ。
- (c) AgCl のモル溶解度は、水溶液中に沈殿の溶解平衡に無関係な KNO_3 などの電解質が存在すると増加する。その理由を説明せよ。
- (d) NaCl 水溶液を AgNO_3 水溶液で滴定する際、指示薬としてクロム酸カリウム K_2CrO_4 水溶液が用いられる (Mohr 法)。この方法ではどのように終点を判断するか。反応式を書いて説明せよ。

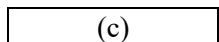
問 2. 次の文中の空欄(a)～(h)に入る式、または語句を記せ。空欄の後の【 】内に示した文字 (式) のうち必要なものを用いて答えること。すべての化学種の活量係数を 1 とみなしてよい。

硫酸は水中で 2 段階の解離を起こす二塩基酸である。他の二塩基酸には滴定の標準物質としてよく用いられる (a) などがある。

硫酸の解離の第 1 段階は反応式



で表される完全な解離である。第 2 段階は反応式



で表される部分的な解離で、その酸解離定数は $K_{\text{a}2} = 1.0 \times 10^{-2}$ である。 $K_{\text{a}2}$ は

$$K_{\text{a}2} = \text{(d)} \quad \text{【 } [\text{H}^+], [\text{HSO}_4^-], [\text{SO}_4^{2-}] \text{ 】} \quad (1)$$

と表すことができる。

分析濃度が $C [\text{mol L}^{-1}]$ の硫酸の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ を求めよう。物質収支の式は

$$\text{(e)} \quad \text{【 } [\text{H}^+], [\text{HSO}_4^-], [\text{SO}_4^{2-}], C \text{ 】} \quad (2)$$

である。また、電荷収支の式は

$$\text{(f)} \quad \text{【 } [\text{H}^+], [\text{HSO}_4^-], [\text{SO}_4^{2-}], C \text{ 】} \quad (3)$$

である。式(1)～(3)から $x = [\text{H}^+]$ が満たす 2 次方程式を求めると

$$\text{(g)} \quad \text{【 } x, C, K_{\text{a}2} \text{ 】} \quad (3)$$

となる。式(3)を x について解くと

$$x = [\text{H}^+] = \text{(h)} \quad \text{【 } C, K_{\text{a}2} \text{ 】}$$

と求めることができる。

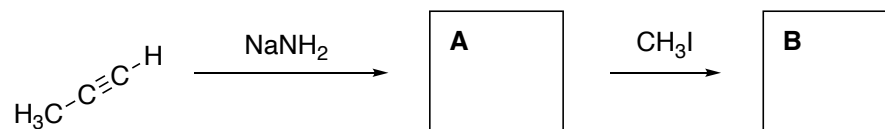
【Ⅲ】

問1. 次の化合物のルイス構造式を形式電荷と共に書け.

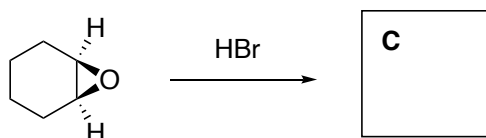
- (a) $\text{CH}_3\text{-Cl}$ (b) $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ (マロノニトリル)
 (c) NH_3 (d) $\text{CH}_2=\text{CH-O}^-$ (e) $\text{CH}_3\text{-CO}_3\text{H}$ (過酢酸)

問2. 下に示す反応式について, 化合物 **A** と **B** を記し, 完成させよ.

(注) NaNH_2 は塩基として働いている.

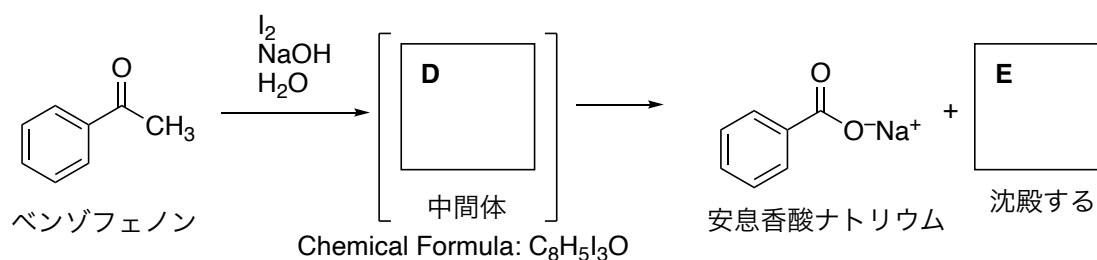


問3. 次の反応について考える.

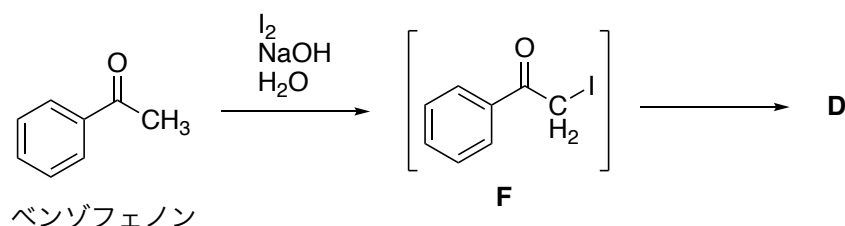


- (a) 生成物 **C** の構造を書け. ただし, エナンチオマーについては考慮しなくて良い.
 (b) 反応機構を記載せよ. 電子の流れを示す曲がった矢印で示すこと.

問4. 下に示すヨードホルム反応について考える.



- (a) 中間体 **D** ならびに生成物 **E** の構造を書け.
 (b) ベンゾフェノンから, 中間体 **D** が生成する過程において, 下に示した中間体 **F** が生じる. ベンゾフェノンから中間体 **F** が生じる反応の反応機構を記載せよ. 電子の流れを示す曲がった矢印で示すこと.



—
化学専攻 2025 年度一次 基礎科目 出題意図
—

【I】

量子化学における基礎的な知識を問うた。

【II】

- 問1. 難溶性の塩の溶解を題材に，化学平衡に関する基礎事項の理解度を確認した。
- 問2. 化学平衡の系統的な計算に必要な酸解離定数，物質収支，電荷収支などの基礎概念を理解しているかどうか，それらを酸の pH の計算に正しく応用できるかどうかを問うた。

【III】

基礎的な有機化学における分子の構造や反応性に関する理解を問うた。

【I】

問 1.

(a) $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$, or $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$

(b) $1.7 \times 10^{10} \text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$

(c) $1.0 \times 10^{-8} \text{s} = 10 \text{ns}$

問 2.

(a) i) 光電効果：真空中である閾値以上の振動数 n を持つ電磁波を金属に照射すると、どんなに弱くても電子が飛び出すが、閾値以下だと強度を強くしても電子は飛び出さない。電磁波を hn のエネルギーを持った光子 photon（粒子）と考えるとこの現象を説明できる。電磁波を波と考えると、エネルギーは波長に依存せず波の振幅の 2 乗に比例するので、強い光強度で電子が放出されなければならない、光電効果を説明できない。

ii) Compton 効果：グラファイト中の電子に波長 l の X 線を照射すると、その波長が僅かに長くなる。電磁波である X 線をエネルギー $E = hn$ ，運動量 $p = h/l$ を持つ光子と考えると説明できる。

(b) 金属の単結晶に電子線を照射すると、回折・干渉現象が観測された。回折や干渉は波の特徴である。測定装置：電子顕微鏡

(c) (i)

$$h = \frac{(E_1 - E_2) \times 10^{-9}}{c \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right)}$$

(ii)

$$\phi = \frac{(E_1 - E_2) \times 10^{-9}}{\left(1 - \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)} - E_1$$

(iii) 空気中で測定すると、窒素分子や酸素分子に電子が捕捉され、電子を検出できない

問 3.

化学専攻 2025 年度一次 基礎科目 解答例

(a) Bohr モデルの仮定：電子の角運動量 $l = r m v = n(h/2\pi)$, $n = 1, 2, 3, \dots$

電子の波の位相が揃う為には、円周 = 波長 λ の整数倍 $\therefore 2\pi r_n = n\lambda$, $n = 1, 2, 3, \dots$

de Broglie の物質波では, $\lambda = h/p = h/mv$ なので, この条件に代入すると

$$2\pi r_n = n \frac{h}{mv}, \quad \therefore r_n m v = n \frac{h}{2\pi} = n \hbar, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

(b) Bohr モデルでは, 水素原子に含まれる電子の軌道が, ある不連続の, 正確に定義された軌道に制限されていると仮定した. しかし, これは電子の軌道を余りに詳しく正確に記述している点で, Heisenberg の不確定性原理に反している.

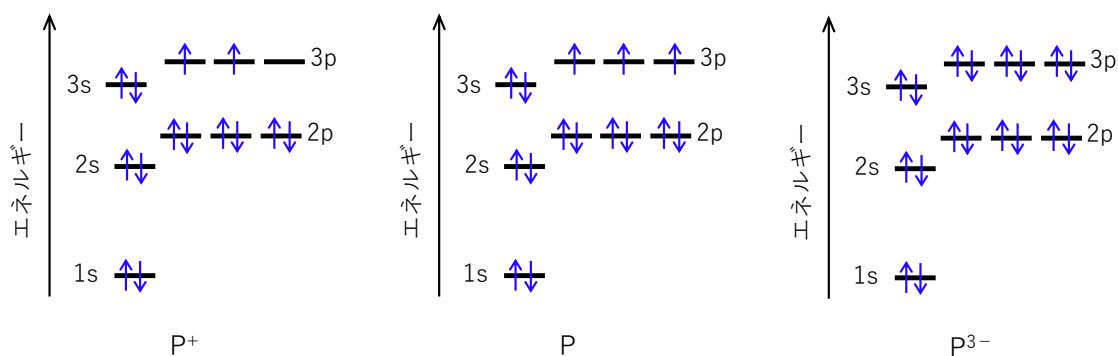
(c) n : 主量子数 — 波動関数の大きさ (サイズ) とエネルギーを決める

l : 方位量子数 — 波動関数の形を決める

m_l : 磁気量子数 — 波動関数の向き (配向) を決める

(d) 方位量子数 l が $0, 1, 2$ の軌道を各々 s, p, d 軌道という. $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ なので, 主量子数 $n = 1$ なら s 軌道のみ, $n = 2$ なら s, p 軌道が, $n = 3$ なら s, p, d 軌道が存在する. 磁気量子数は $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ なので, s 軌道は $m_l = 0$, p 軌道は, $m_l = 0, \pm 1$ (3 重に縮重), d 軌道は, $m_l = 0, \pm 1, \pm 2$ (5 重に縮重)

(e)



【II】

問 1.

(a) 1.7×10^{-10}

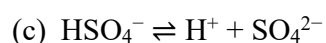
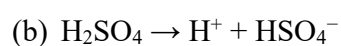
(b) $1.7 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$

(c) Ag^+ , Cl^- のまわりに反対電荷を持つイオンが静電的に引き寄せられることで Ag^+ , Cl^- の活量が小さくなり，実効的なモル濃度が下がるため．

(d) クロム酸イオンが当量点を超えて過剰になった銀イオンと $\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4$ のように反応して，クロム酸銀(I)の赤褐色の沈澱をわずかに生じた点を終点とする．

問 2.

(a) シュウ酸



(d) $\frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]}$

(e) $C = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$

(f) $[\text{H}^+] = [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}]$

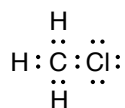
(g) $x^2 - (C - K_{a2})x - 2CK_{a2} = 0$

(h) $\frac{C - K_{a2} + \sqrt{(C - K_{a2})^2 + 8CK_{a2}}}{2}$

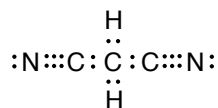
【III】

問 1.

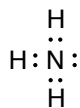
(a)



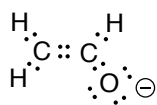
(b)



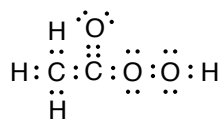
(c)



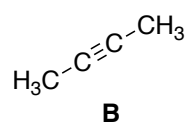
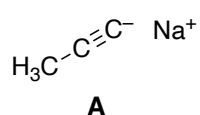
(d)



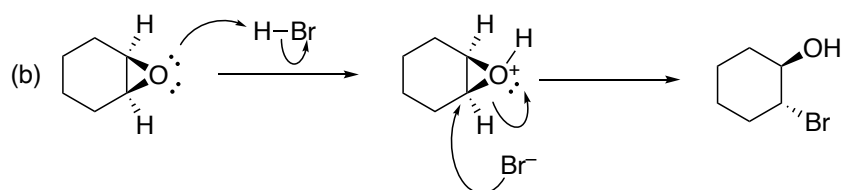
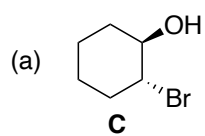
(e)



問 2.



問 3.



問 4.

