

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)

専門科目

化学専攻

(13:50-15:50 120 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 選択問題調査書、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（専門科目）]

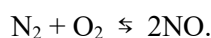
次の【Ⅰ】～【Ⅵ】計6題（3分野から各2題）より、3題を選択して解答すること。

解答用紙および添付された選択問題調査書の所定欄に、選択した問題番号および受験番号を必ず記入すること。

問題1題につき解答用紙1枚を使用すること。

【 I 】（無機・分析化学）

[1] The table below lists the standard enthalpies of formation and standard entropies for N_2 , O_2 , and NO at 1.500×10^3 °C. Calculate $\ln K$ at 1.500×10^3 °C for the reaction,



K is the equilibrium constant of this reaction.

	$\Delta H_f^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^\ominus / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
N_2	0	241.88
O_2	0	258.08
NO	91.51	262.70

[2] d^7 電子配置の田辺－菅野準位図に関する以下の各問に答えよ

- 基底状態には，高スピン状態と低スピン状態の二種類がある．それぞれについて，電子配置をエネルギー準位図で示し，スピン多重度を求めよ．
- Dq が一定の時，田辺－菅野準位図の横軸の値 Dq/B を増加させるには， B の値をどのように変化させればよいか．
- Dq/B の値がより大きいのはどちらのスピン状態か，理由とともに答えよ．

[3] 金属錯体に関する以下の問いに答えよ

- Cu^{2+} の 6 配位錯体がヤーンテラーひずみを示す理由を結晶場理論から説明せよ．必要に応じてエネルギー準位図を用いて軌道の分裂の様子などを図示せよ．
- 分光化学系列から， π 供与性配位子が配位した金属錯体は長波長の光を吸収する傾向を持つことが分かる．この理由を配位子場理論から説明せよ．必要に応じてエネルギー準位図を用いて軌道の分裂の様子などを図示せよ．
- スピントロクロム現象を示す 6 配位正八面体形 Fe^{2+} 錯体の低温時と高温時それぞれについて， d 軌道の分裂の様子を示すエネルギー準位図と電子配置をかけ．

【Ⅱ】（無機・分析化学）

[1]

(a) Magnesium aluminum silicate, $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_x$, is a compound which can be formed into a glassy ceramic.

Deduce the number of oxygen ions in this compound.

(b) Hydrazine and dimethylhydrazine, $\text{N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$, are used as rocket fuel. Write combustion reactions for both of them.

[2] 孤立 C 原子に関する以下の各問に答えよ.

(a) 基底状態における電子配置を下記の例にならって示せ.

(例) Li 原子の基底状態における電子配置 : $(1s)^2(2s)^1$

(b) (a)で求めた電子配置から生じる多重項状態を全て求めよ.

ただし, スピン-軌道相互作用による分裂は考えなくて良い.

(c) (b)で求めた多重項状態のうち基底状態はどれか答えよ. また基底状態における, (1)全スピン角運動量 S , (2)スピン多重度, (3)全軌道角運動量 L , (4)軌道縮重度, (5)全縮重度を答えよ.

[3] 金属錯体に関する以下の問いに答えよ

(a) 6 配位正八面体形錯体の *mer*-構造と *fac*-構造はそれぞれどのような構造か説明せよ.

(b) 5 配位錯体の三方両錐形と四角錐形の構造をそれぞれ図で示せ.

(c) 6 配位正八面体形錯体と 4 配位正四面体形錯体では, $d-d$ 遷移に由来する光吸収強度はどちらが強い. 理由と共に答えよ.

(d) Mn^{2+} の高スピン 6 配位正八面体形錯体はほとんど $d-d$ 遷移由来の吸収帯を持たない. この理由を答えよ.

【Ⅲ】（物理化学）

問 1. 以下の問いに答えよ. 系の内部エネルギーを U , エントロピーを S , エンタルピーを H , ギブスエネルギーを G , ヘルムホルツエネルギーを A , 系が外界に対して行う仕事を W , 系が外界から吸収する熱量を q とする. 問い中の各状態に対応する状態量にはその状態の番号を, また, 始状態から終状態への変化に対応する量は, 変化前の状態の番号を添え字として用いよ. (例: $\Delta V_1 = V_2 - V_1$)

高温熱源の温度を T_H , 低温熱源の温度を T_L とし, 単原子理想気体を作業物質とした準静的カルノーサイクルを考える.

- (a) カルノーサイクルにおいて, 状態 1 から状態 2 への過程を等温可逆膨張とするとその後続く状態 2 から 3, 状態 3 から 4, 状態 4 から初期状態に戻る変化はどのような過程か下線部に準じて書け.
- (b) 準静的過程とはどういう過程か説明せよ.
- (c) 熱機関の効率の一般的な定義を説明せよ.
- (d) 状態 1 から状態 2 の変化において ΔU_1 , q_1 , W_1 , 状態 2 から状態 3 の変化において ΔU_2 , q_2 , W_2 を求めよ.
- (e) n モルの単原子理想気体の内部エネルギーは $U = \frac{3}{2}nRT$ (R : 気体定数) で与えられる. 熱力学の第一法則の微分形を示し, 状態 2 から状態 3 への変化の過程において T_H と T_L の比を両状態の体積 V_2 , V_3 で表す式を導け. 系になされる仕事は系の体積変化による仕事のみであるとせよ.
- (f) (c)の定義より出発し, 準静的カルノーサイクルの効率を熱量 ($q_1 \sim q_4$) のみを用いて示せ.
- (g) (f)で示した効率が熱源の温度だけに依存することを示せ.

上記カルノーサイクルにおいてエントロピー変化, およびギブスエネルギーとヘルムホルツエネルギーの変化について考える.

- (h) 両エネルギーの定義式を示し, その全微分をとり, 2 項になるまで整理せよ.
- (i) 状態 3 から状態 4 の変化において ΔS_3 , 状態 4 から状態 1 の変化において ΔS_4 を求めよ.
- (j) 状態 3 から状態 4 の変化において ΔG_3 および ΔA_3 を求め, 両者の値が同じになることを示せ.
- (k) カルノーサイクルを 1 サイクル運転した時の $\Delta G_{\text{all}} (= \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4)$ と ΔA_{all} を求めよ.
- (l) この準静的カルノーサイクルの概略を pV 平面 (p 縦軸), TS 平面 (T 縦軸), SV 平面 (S 縦軸)に描け.

(次頁につづく)

【Ⅲ】（物理化学）

問 2. 以下の問いに答えよ. (a), (b)では反応物 A の濃度のみに依存する反応を考える.

- (a) 反応物 A の初濃度 $[A]_0$ を変えて初速度 v_0 を測定し, その結果を表 1 にまとめた. $[A]$ の単位は mol dm^{-3} , 反応速度 v の単位は $\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ とする. 反応次数 n と反応速度定数 k を求めよ. 計算過程も書くこと.

表 1. 反応物の初濃度と反応の初速度の関係. 値は常用対数で示した.

$\log([A]_0)$	$\log(v_0)$
-1.20	-2.80
-1.60	-3.40
-2.00	-4.00

- (b) 反応物 A の濃度の 3 次に依存する反応を考える. 反応時間 t での反応物 A の濃度を表 2 にまとめた. 反応速度定数 k および反応の半減期を求めよ. 計算過程も書くこと.

表 2. 反応時間に対する反応物濃度

t / s	$[A] / \text{mol dm}^{-3}$
0	1.0×10^{-1}
240	2.0×10^{-2}
990	1.0×10^{-2}

- (c) 以下の素反応①～③の生成物 P の増加速度を反応速度式として表せ. 反応速度定数は k とし, 反応物 A の減少速度に基づいて定義したとする.

- ① $A + B \rightarrow P$
- ② $2A \rightarrow P + Q$
- ③ $2A + B \rightarrow P$

【IV】（物理化学）

問 1. 水素原子の 2s 軌道および 2p_z 軌道の波動関数を表 1 に示す. A, B は規格化定数, a_0 はボーア半径である. 以下の問いに答えよ. 必要であれば以下の公式を用いよ.

$$\int_0^{\infty} x^n \exp(-bx) dx = \frac{n!}{b^{n+1}}$$

表 1. 水素原子の波動関数

軌道	波動関数
2s	$A \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) \exp \left(-\frac{r}{2a_0} \right)$
2p _z	$B \frac{r}{a_0} \exp \left(-\frac{r}{2a_0} \right) \cos \theta$

- 2s 軌道の量子数の組み合わせを書け.
- 2s 軌道の節の位置（原子核からの距離）を求めよ.
- 2p_z 軌道の量子数の組み合わせを書け.
- 規格化定数 B を求めよ.
- 2p_z 軌道の電子は, 原子核からどのくらいの距離で見いだされる確率が最も高いか求めよ.
- 2p_z 軌道の電子は, 平均してどのくらい原子核から離れた距離に存在するか求めよ.

問 2. 次の文中の空欄 **ア**～**ス** に適した語句, 式, 数値などを答えよ. ここでは真空中の電磁波を考えるものとする. 必要であれば光速 $c = 3.0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$, プランク定数 $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J s}$, $\log_{10} 2 = 0.30$ を用いよ.

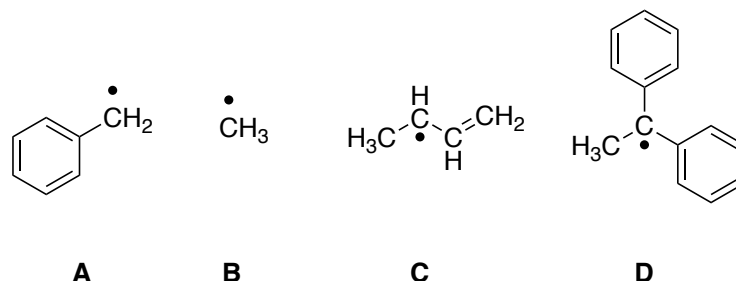
光は電磁波の一種である. 電磁波は空間を伝搬する電場と磁場の波動であり, それらの振動方向が波の進行方向と垂直な **ア** 波である. 電磁波はその波長に応じて様々な呼称を持つ. 例えば, 波長 400～800 nm の電磁波は可視光線と呼ばれるのに対して, それよりも波長が長くサーモグラフィなどに利用されている電磁波は **イ** 線と呼ばれる. 電磁波を特徴づける物理量には, 波長のほかに振動数と波数がある. 波長 400 nm の電磁波の振動数は **ウ** Hz, 波数は **エ** cm⁻¹ である. 光は波としての性質を持つ一方で, 粒子としての性質も示す. **オ** は 1905 年に「振動数 ν の光はエネルギー $E =$ **カ** を持つ粒子である」という光量子仮説を提唱した. この粒子は光子と呼ばれ, 英語では **キ** と言う. 波長 600 nm の光を発する理想的な光源を 20 W で点灯するとき, この光源から放出される光子の個数は毎秒 **ク** 個である.

物質による光の吸収はランベルト・ベールの法則によって定量的に記述できる. この法則を用いれば, ある試料（濃度 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, 光路長 0.10 cm）の波長 600 nm における光の透過率が 8.0% であるとき, 同じ波長における吸光度の値は **ケ**, 試料のモル吸光係数の値は **コ** mol⁻¹ dm³ cm⁻¹ と求められる. 一方, 光の放出には, 励起状態にある分子が外部からの電磁波によって低いエネルギー状態に遷移する **サ** 放出と, 自発的に遷移する **シ** 放出とがある. 輻射の **サ** 放出による光の増幅がレーザーであり, レーザー発振には遷移に関係する 2 つの状態のうちエネルギーが高い状態の占位数が低い状態のそれを上回る **ス** の形成が必要不可欠である.

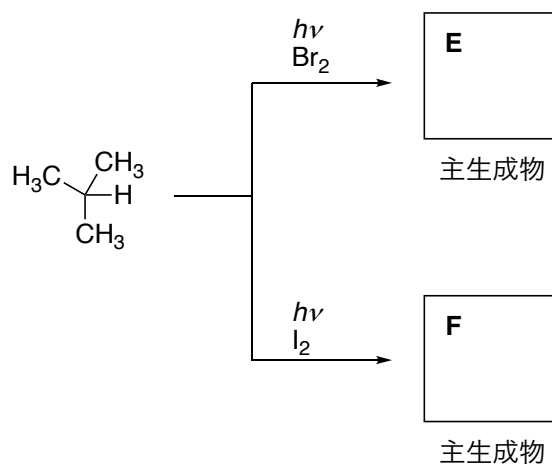
【V】（有機化学）

問 1. 以下の問いに答えよ.

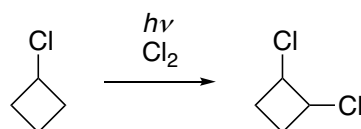
- (a) 次にあげるラジカル中間体を安定性が最も高いものと低いものをそれぞれ選び, 化合物を示す記号 **A**~**D** を使って示せ.



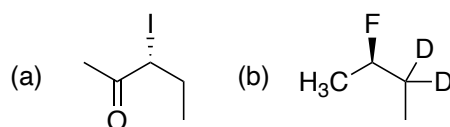
- (b) 2-メチルプロパンのラジカル的モノハロゲン化によって得られる主生成物 **E** ならびに **F** を答えよ. もし反応がほとんど進行せず, 2-メチルプロパンが回収される場合には, 主生成物として 2-メチルプロパンを記載すること.



- (c) クロロシクロブタンのクロロ化を行ったところ, 次式のように 1,2-ジクロロシクロブタンが得られた. 鏡像異性体を含めて, 得られた立体異性体を過不足なく書け.



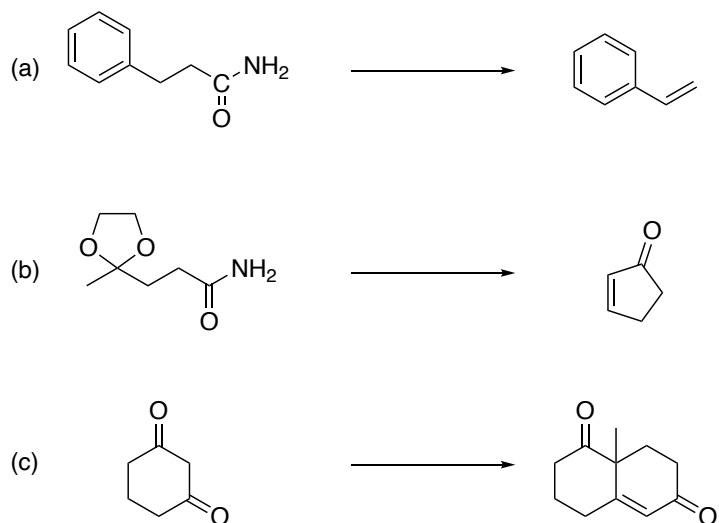
- (d) 次の分子について, それぞれの不斉炭素の絶対配置を *R/S* 表記で書け.



(次頁につづく)

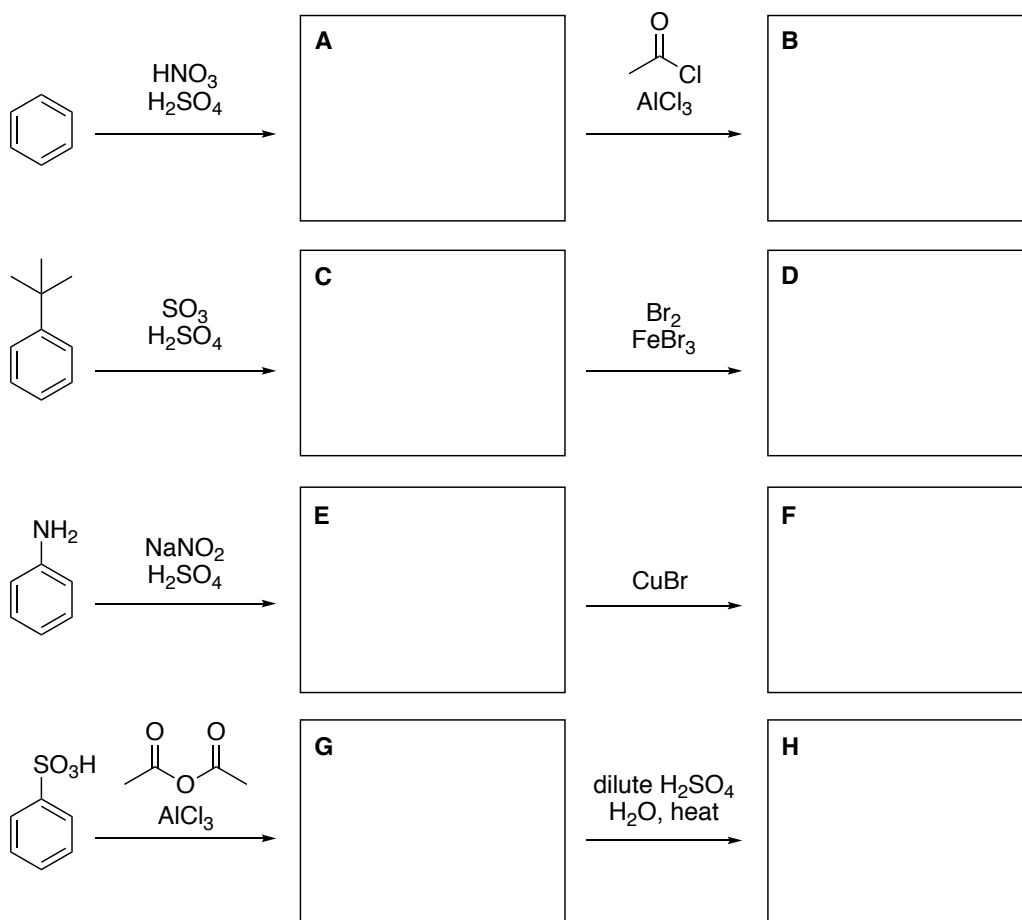
【V】（有機化学）

問 2. 次の多段階変換を効率的に行う方法を答えよ. 反応式の形で記載し, 各段階での生成物も記載すること.



問 3. 以下の問いに答えよ.

(a) 以下の反応式における主たる生成物 **A**～**H** の構造式を記せ. ただし, 鏡像異性体は区別して示す必要はないが, 立体化学がわかるように示せ.

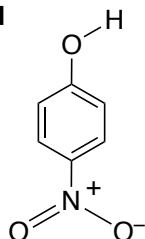


(次頁につづく)

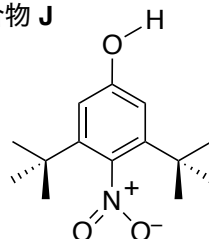
【V】（有機化学）

- (b) 下に記した化合物のうち pK_a がより小さいものはどちらか. 化合物を示す記号 **I** または **J** で記せ.
また, 置換基の誘起効果ならびに共鳴効果の二つの観点から, pK_a が小さい理由をそれぞれ記せ.
必要に応じて, 立体構造を図示して説明しても良い.

化合物 **I**

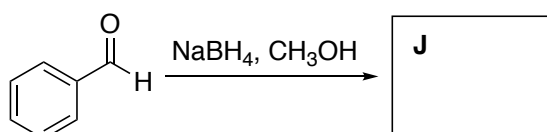
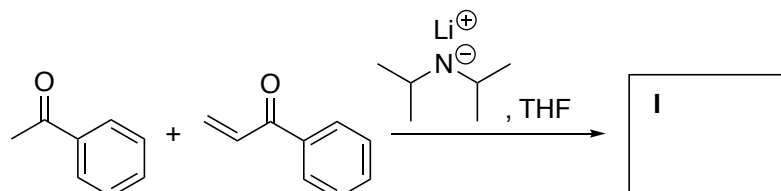
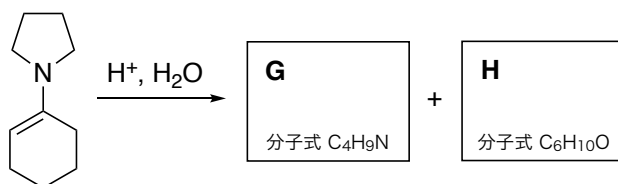
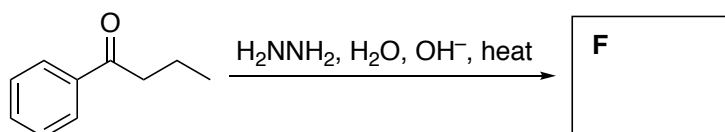
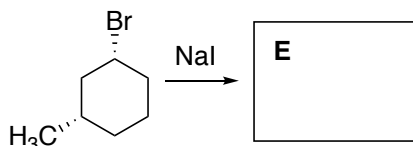
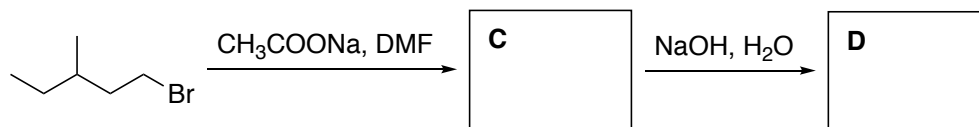
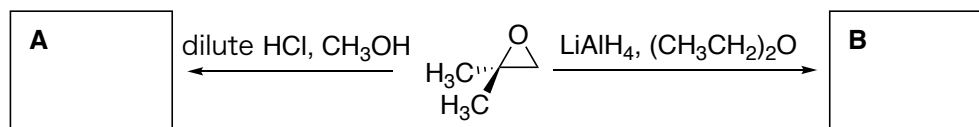


化合物 **J**



【VI】（有機化学）

問 1. 次の反応について、主たる生成物 **A**～**J** の化学構造を書け。 **E** については立体化学が分かるように書け。いずれの反応においても適切な後処理を行ったものとする。

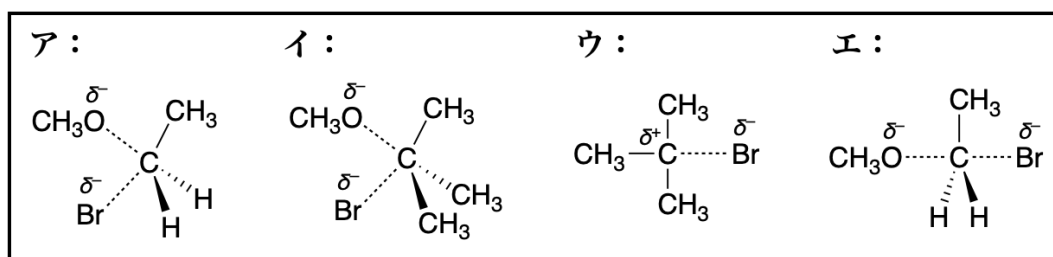
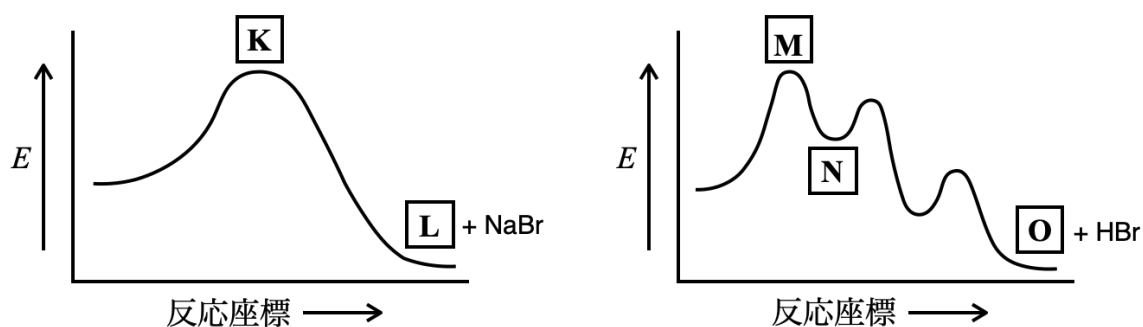
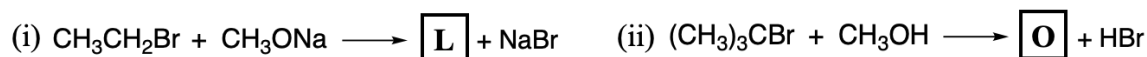


（次頁につづく）

【VI】（有機化学）

問 2. 以下の問いに答えよ.

- (a) 次のハロアルカンに関する反応 (i), (ii) はそれぞれ異なる機構で進行する. 下のポテンシャルエネルギー図上のアルファベットで示された点 **K**, **M** において存在する化学種の構造として適切なものを以下のア～エの中から一つずつ選べ (例:**K**: ア, **M**: イ). なお, 遷移状態における部分的な結合は点線で示してある.



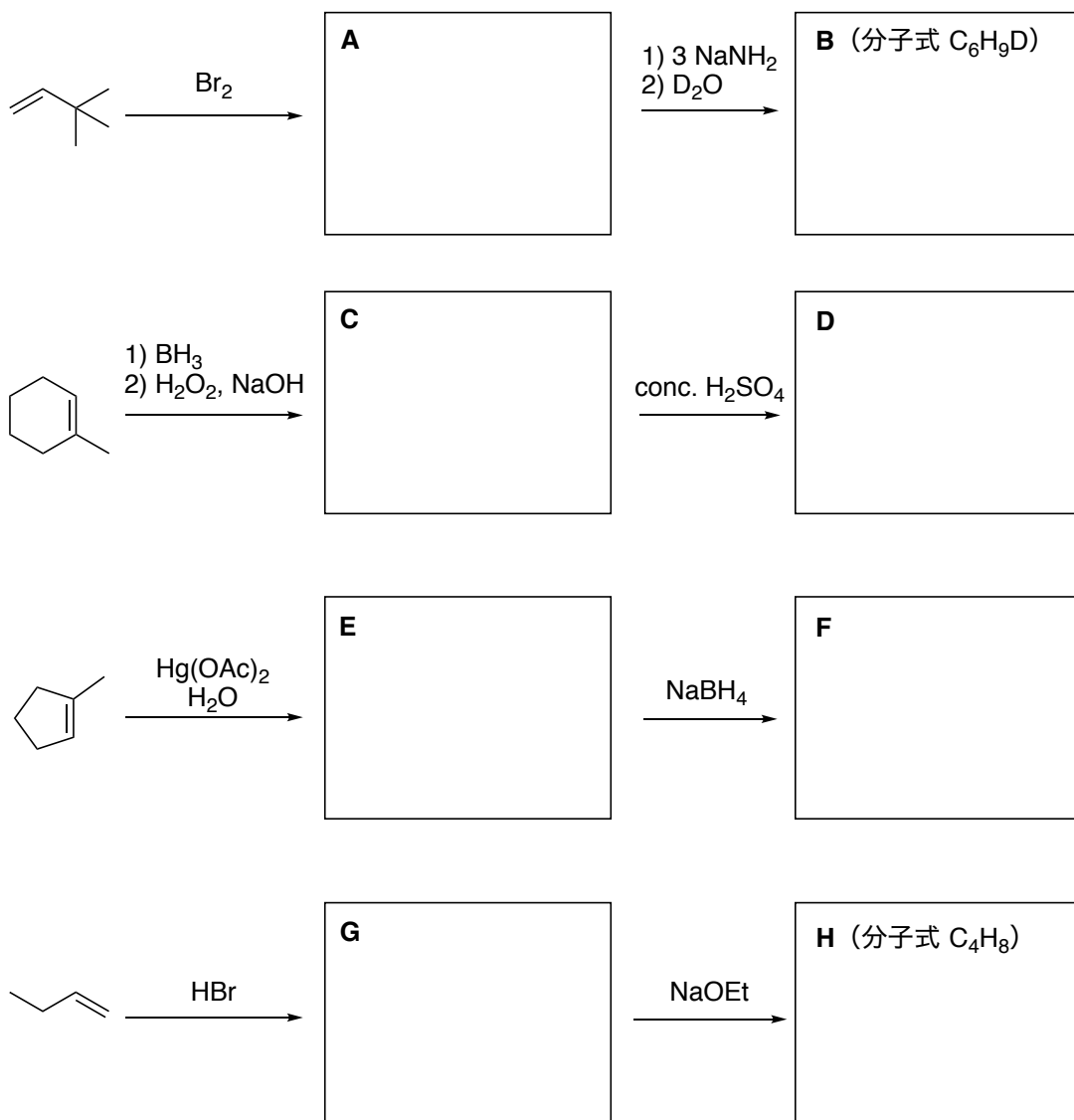
- (b) (a) のポテンシャルエネルギー図上のアルファベットで示された地点 **L**, **N**, **O** において存在する化学種の構造をそれぞれ書け.
- (c) (i) の反応において溶媒を非プロトン性溶媒からプロトン性溶媒に変えると反応速度が遅くなる. その理由を簡潔に説明せよ.
- (d) (ii) の反応において求核剤の強さは反応速度に影響を及ぼさない. その理由を簡潔に説明せよ.

(次頁につづく)

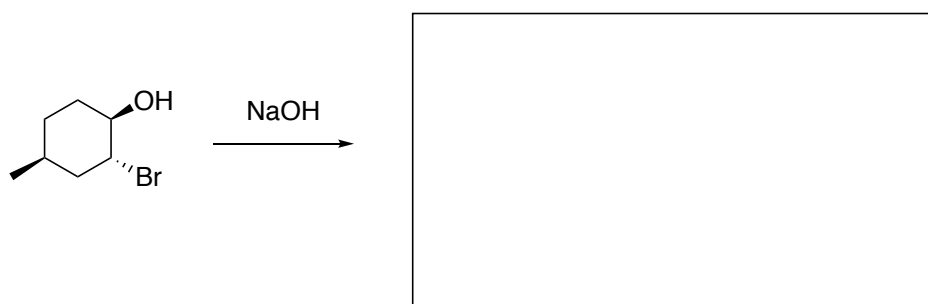
【VI】（有機化学）

問 3. 以下の問いに答えよ.

- (a) 以下の反応式における主たる生成物 **A**～**H** の構造式を記せ. ただし, 鏡像異性体は区別して示す必要はないが, 立体化学がわかるように示せ.



- (b) 下式に示した反応により得られる分子式が $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$ の生成物を示せ. なお, その際に出発原料のイス型立体配座を図示して, 生成物が得られる反応機構を電子の流れを示す矢印を用いて記せ.



化学専攻 2025 年度一次 専門科目 出題意図

【I】

- [1] 基礎的な熱力学的パラメーターの計算に関する知識を問うた.
- [2] 田辺－菅野準位図に関する基礎的な理解を問うた.
- [3] 金属錯体の電子構造に関する基礎的な知識を問うた.

【II】

- [1] 無機化合物の反応を組み立てることができるかの基礎的な知識を問うた.
- [2] 原子の多重項状態に関する基礎的な理解を問うた.
- [3] 金属錯体の構造や光吸収に関する基礎的な知識を問うた.

【III】

- 問1. 物理化学分野のうち化学熱力学の基礎的な概念, 熱力学量の定義, 基礎的な計算法が理解できているかを判断するために問うた.
- 問2. 反応速度の解析法と反応速度式についての理解度を問うた.

【IV】

- 問1. 水素原子の波動関数の形・動径分布関数・期待値についての理解度を問うた.
- 問2. 分光学において必須となる電磁波の基本的な性質, 光の吸収に関するランベルト-ベールの法則, 光の放出とレーザーの基本原理に関する知識と理解度を問うた.

【V】

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.

【VI】

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】

[1]

問いの反応の $\Delta H^\ominus$ は、表のデータより、 $183.02 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。 $\Delta S^\ominus$ は

$$\Delta S^\ominus = (2 \times 262.70 - 241.88 - 258.08) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 25.44 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

よってこの反応の標準ギブスエネルギー変化は

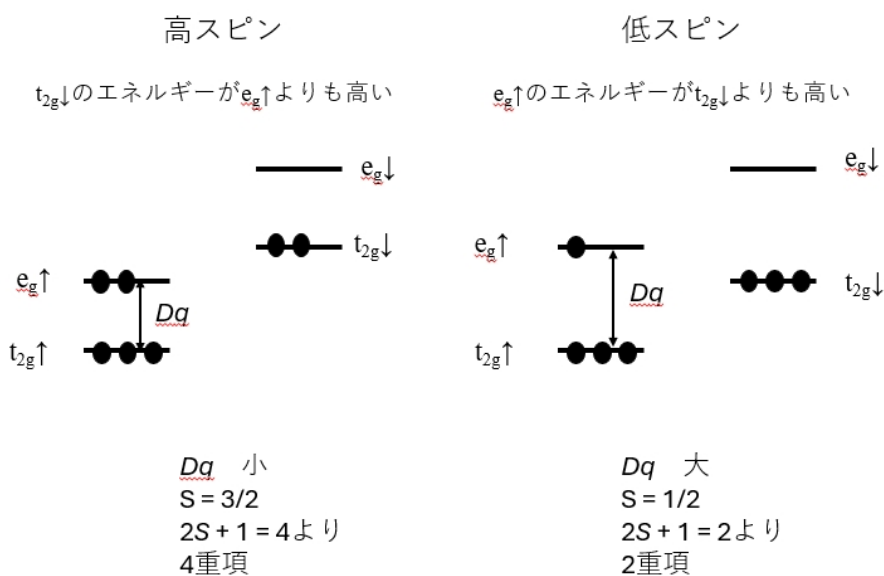
$$\Delta G^\ominus = (183.02 - 1.773 \times 25.44) \text{ kJ mol}^{-1} = 137.91 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$\Delta G^\ominus = -RT \ln K$ なので

$$\ln K = -137.91 / (8.31 \times 1.773) = -9.36$$

[2]

(a)

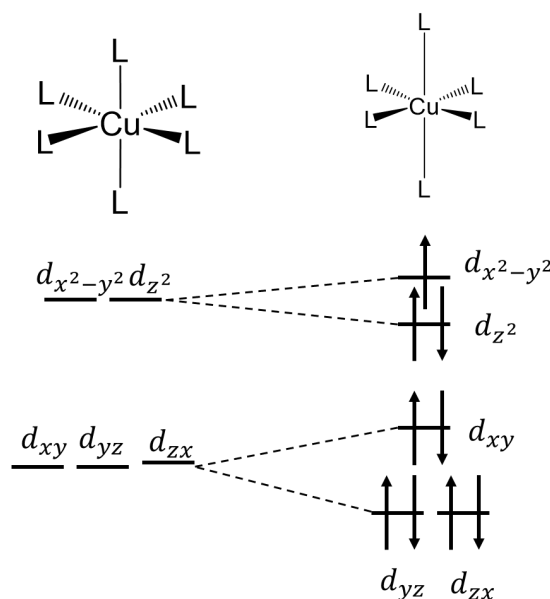


(b) B を減少させればよい

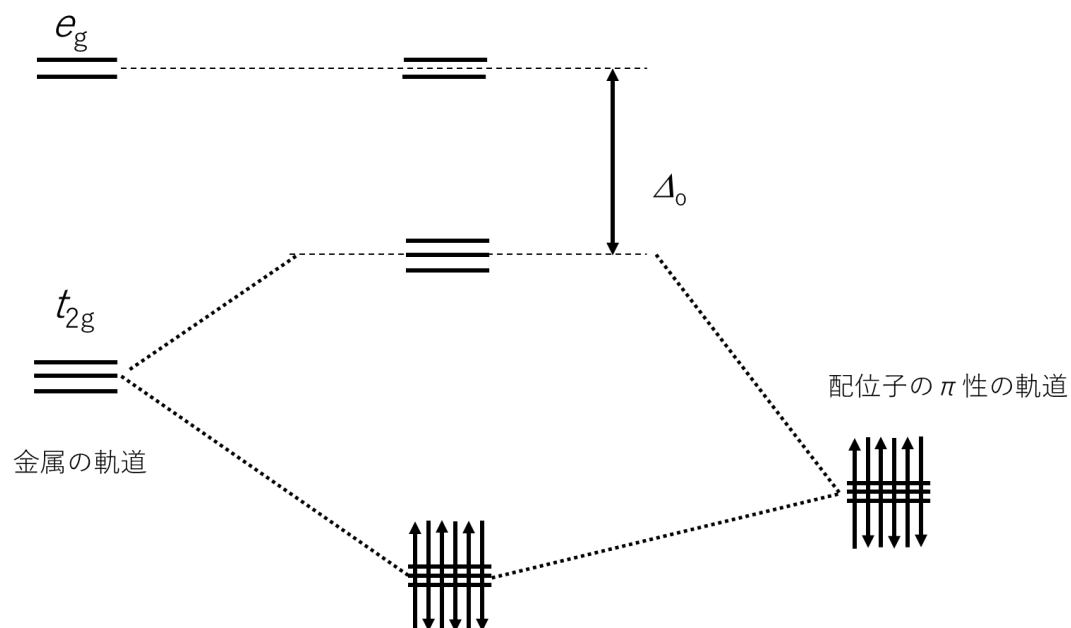
- (c) B が大きくなるとスピン分極が大きくなる． Dq が t_{2g} のスピン分極による分裂よりも大きい場合に低スピンとなるので， Dq/B がより大きいのは低スピン状態．

[3]

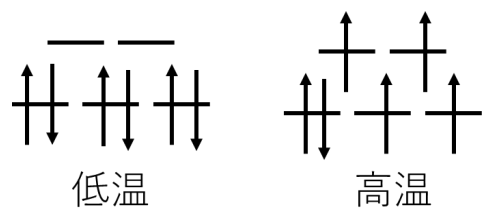
- (a) Cu^{2+} の6配位錯体は軸方向に配位結合が伸びることで，図のようにd軌道のエネルギーが分裂する．その際，不安定化する $d_{x^2-y^2}$ 軌道には電子が一つしか入らないのに対して，安定化する d_{z^2} 軌道には2つの電子が入るため，全体としては歪んだ構造の方が安定化される．このため， Cu^{2+} の6配位錯体は歪んだ構造を形成する．



- (b) π 供与性配位子は金属の d 軌道よりもエネルギーの低い π 性の軌道を有し，その軌道は電子で占有されている．配位子の π 性の軌道は t_{2g} 軌道は金属の t_{2g} 軌道と相互作用し，図に示すように金属周りの軌道は反結合性軌道となる．その結果，金属の t_{2g} 軌道のエネルギー準位を押し上げ，d 軌道の分裂幅が減少し， $d-d$ 遷移は長波長側にシフトすることになる．



(c) 図の通り，低温では低スピン状態を，高温では高スピン状態を取る



【II】

[1]

(a) 18

(b) $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2 + 4\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$

[2]

(a) $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$

(b) $(2p)^2$ における 15 通りの電子配置について, L の z 成分 M_L および S の z 成分 M_S を求め, 状態数を表にまとめると,

		1D		
		1		
2				
1	1	2	1	3P
0	1	3	1	
-1	1	2	1	1S
-2		1		
	-1	0	1	
		M_S		

この表より, 生じる多重項は $^3P, ^1D, ^1S$

(c) フントの規則より, スピン多重度が最大の 3P が基底状態となる.

(d) (b) の表より

(1) S は M_S の最大値に等しいので, $S=1$

(2) $M_S = -1, 0, 1$ の 3 通りなので, スピン多重度は 3

(3) L は M_L の最大値に等しいので, $L=1$

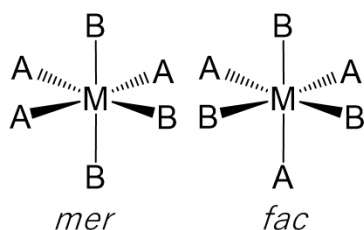
化学専攻 2025 年度一次 専門科目 解答例

(4) $M_L = -1, 0, 1$ の 3 通りなので, 軌道縮重度は 3

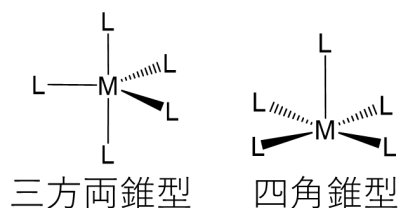
(5) (2), (4) より $3 \times 3 = 9$ なので, 全縮重度は 9

[3]

(a) A と B の 2 種類の配位子が図のように金属イオンに配位した構造



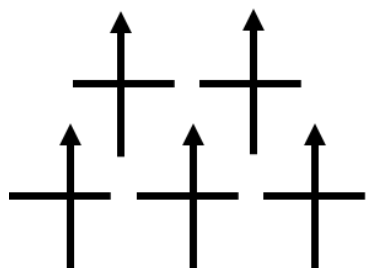
(b) それぞれ, 図に示す構造の総称.



(c)

6 配位正八面体は中心対称性の構造であるため, $d-d$ 遷移はラポルテ選択律から禁制遷移となる. 一方, 正四面体構造は中心対称性の構造ではないため $d-d$ 遷移は許容遷移となり, より強い吸収として観測される.

(d) Mn^{2+} の高スピン 6 配位正八面体形錯体は d 電子を 5 つ有するため, 図のような電子配置を取る. その結果, t_{2g} 軌道から e_g 軌道への $d-d$ 遷移はスピン禁制遷移となり, 吸収がほとんど見られない.



化学専攻 2025 年度一次 専門科目 解答例

【III】

問 1.

- (a) 断熱可逆膨張, 等温可逆圧縮, 断熱可逆圧縮
- (b) 無限の時間をかけて無限に小刻みに変化していく仮想的な過程で, 経路上の点は全て何らかの平衡状態に対応する過程
- (c) 高温熱源から吸収した熱量に対しどれだけを仕事に変えたかで定義される
- (d) 状態 1 から状態 2:

$$\Delta U_1 = 0$$

系がなされる仕事は $w_1 = - \int p dV = - \int_1^2 \frac{nRT_H}{V} dV = -nRT_H \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT_H \ln \frac{p_2}{p_1}$

熱力学第一法則より $\Delta U_1 = q_1 + w_1$

q_1 および系が外界にする仕事 W_1 は

$$W_1 = -w_1 = q_1 = nRT_H \ln \frac{V_2}{V_1}$$

状態 2 から状態 3: (e) の $U = \frac{3}{2}nRT$ を用いると

$$\Delta U_2 = U_3 - U_2 = \frac{3}{2}nRT_L - \frac{3}{2}nRT_H$$

$$= \frac{3}{2}nR(T_L - T_H)$$

断熱過程であるので $q_2 = 0$

$$W_2 = -w_2 = -U_2 = -\frac{3}{2}nR(T_L - T_H)$$

(e) $dU = dq - pdV$ 断熱過程では $dU = -pdV$

化学専攻 2025 年度一次 専門科目 解答例

$$\text{よって } \frac{3}{2}nRdT = -\frac{nRT}{V}dV \quad \text{ゆえに} \quad \frac{3}{2}\frac{dT}{T} = -\frac{dV}{V}$$

微分方程式を解いて

$$T^{\frac{3}{2}}V = \text{const.} \quad \text{よって} \quad \frac{T_L}{T_H} = \left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{\frac{2}{3}}$$

$$(f) \quad \eta = \frac{-w}{q_1} = \frac{q_1 + q_3}{q_1}$$

$$(g) \quad (e) \text{より} \quad \left(\frac{T_L}{T_H}\right)^{\frac{3}{2}} = \frac{V_2}{V_3} \quad \left(\frac{T_H}{T_L}\right)^{\frac{3}{2}} = \frac{V_4}{V_1} \quad \text{なので} \quad \frac{V_2}{V_3} = \frac{V_1}{V_4} \quad \text{ゆえに} \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

$$\eta = \frac{q_1 + q_3}{q_1} = 1 + \frac{q_3}{q_1} = 1 + \frac{nRT_L \ln \frac{V_4}{V_3}}{nRT_H \ln \frac{V_2}{V_1}} = 1 - \frac{T_L}{T_H} = \frac{T_H - T_L}{T_H}$$

(h)

$$G = H - TS, \quad dG = TdS - pdV + pdV + Vdp - TdS - SdT = Vdp - SdT$$

$$A = U - TS, \quad dA = dU - TdS - SdT = TdS - pdV - TdS - SdT = -pdV - SdT$$

(i) 状態 3 から状態 4

$$dU = TdS - pdV \quad \text{より}$$

$$\frac{3}{2}nRdT = TdS - \frac{nRT}{V}dV \quad \therefore dS = \frac{3}{2}nR\frac{dT}{T} + \frac{nR}{V}dV$$

$$A \text{ と } B \text{ の区間で積分して} \quad \Delta S = nR \left[\frac{3}{2} \ln \frac{T_B}{T_A} + \ln \frac{V_B}{V_A} \right] \quad \text{となるので}$$

$$\text{状態 3 から状態 4 の区間は等温なので, } \Delta S_3 = nR \ln \frac{V_4}{V_3}$$

状態 4 から状態 1

$$\text{断熱過程なので, } \Delta S_4 = 0$$

$$(j) \quad \Delta G_3 = \int Vdp = nRT_L \int \frac{1}{p} dp = nRT_L \ln \frac{p_4}{p_3}$$

$$\Delta A_3 = -\int_3^4 pdV = -nRT_L \int_3^4 \frac{1}{V} dV = nRT_L \ln \frac{V_3}{V_4}$$

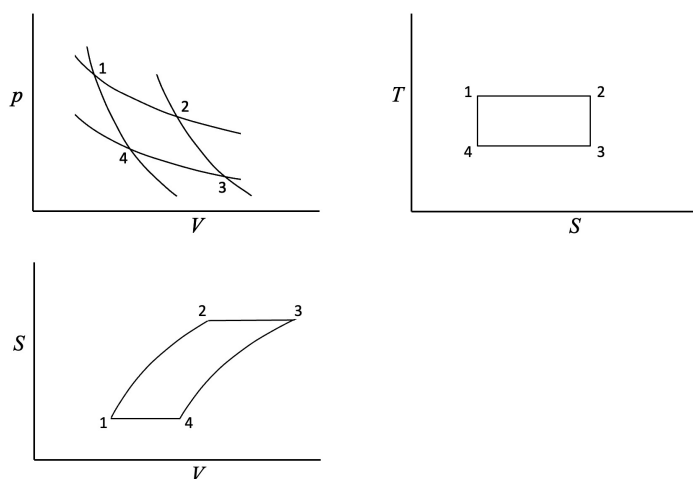
化学専攻 2025 年度一次 専門科目 解答例

$$p_3 V_3 = nRT_L, p_4 V_4 = nRT_L \text{ より } p_3 V_3 = p_4 V_4$$

$$\text{ゆえに } RT_L \ln \frac{V_3}{V_4} = RT_L \ln \frac{p_4}{p_3} \text{ よって } \Delta G_3 = \Delta A_3$$

$$(k) \Delta G_{\text{all}} = 0, \Delta A_{\text{all}} = 0$$

(l)



問 2. (解答では計算過程も求めるが, ここでは省略する.)

(a) 反応次数 $n = 1.5$, 反応速度定数 $k = 1.0 \times 10^{-1} \text{ dm}^{1.5} \text{ mol}^{-0.5} \text{ s}^{-1}$

(b) 反応速度定数 $k = 5.0 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$, 反応の半減期 30 s

(c)

① $v = k[A][B]$

② $v = \frac{1}{2} k[A]^2$

③ $v = \frac{1}{2} k[A]^2[B]$

化学専攻 2025 年度一次 専門科目 解答例

【IV】

問 1. (解答では導出過程も求めるが, ここでは省略する.)

(a) $(n,l,m)=(2,0,0)$

(b) 波動関数の形から考える. $r = 2a_0$

(c) $(n,l,m)=(2,1,0)$

(d) $B = \sqrt{\frac{1}{32\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}$

(e) 動径分布関数の極大値を求める. $r = 4a_0$

(f) 期待値を求める. $r = 5a_0$

問 2.

ア. 横

イ. 赤外

ウ. 7.5×10^{14}

エ. 2.5×10^4

オ. アインシュタイン

カ. $h\nu$

キ. photon

ク. 6.1×10^{19}

ケ. 1.10

コ. 5.5×10^4

サ. 誘導

シ. 自然

ス. 反転分布

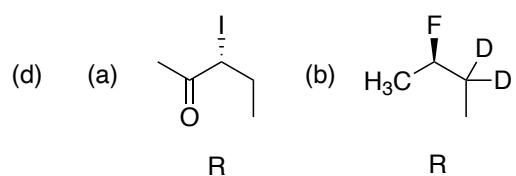
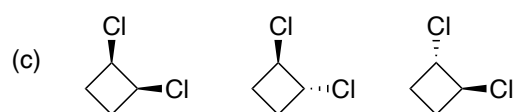
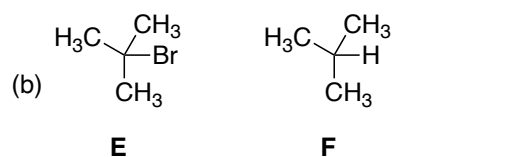
化学専攻 2025 年度一次 専門科目 解答例

【V】

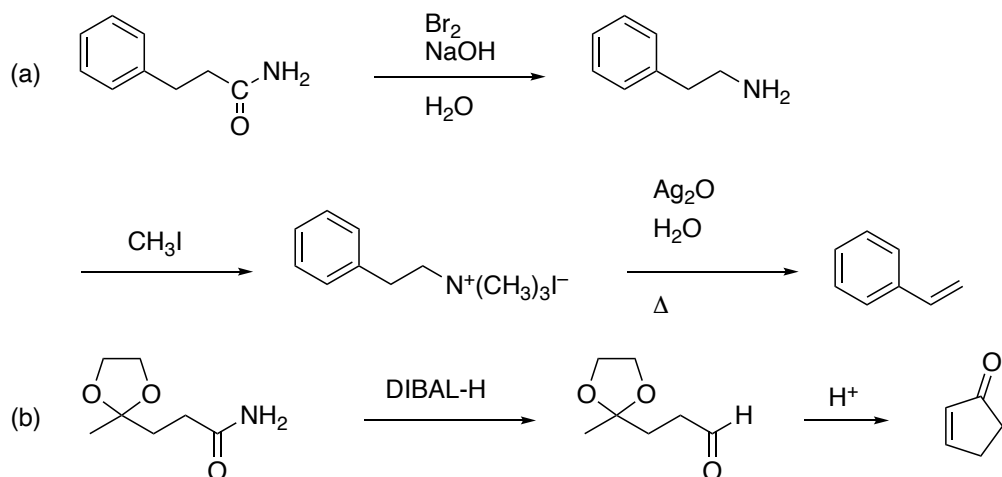
問 1.

(a) ラジカルの安定性が最も高いもの **D**

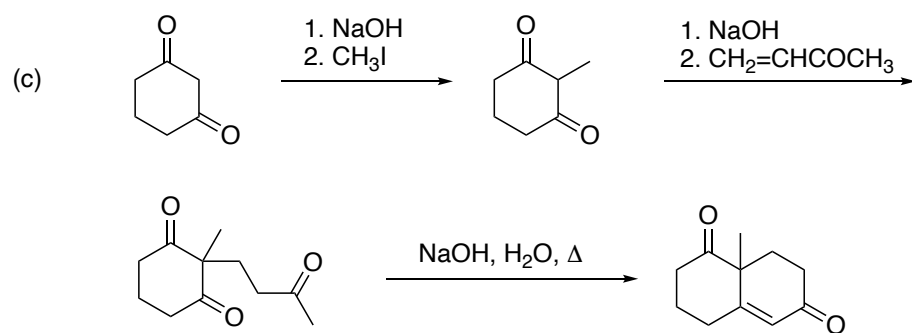
ラジカルの安定性が最も低いもの **B**



問 2.



化学専攻 2025 年度一次 専門科目 解答例

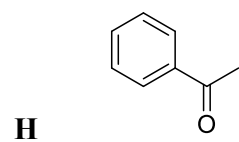
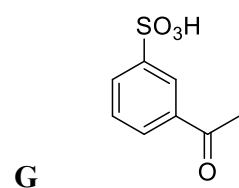


問 3.

(a)

- A**
- B**
- C**
- D**
- E**
- F**

化学専攻 2025 年度一次 専門科目 解答例



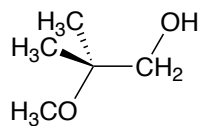
(b) **I** (解答では説明も求めるが，ここでは省略する.)

化学専攻 2025 年度一次 専門科目 解答例

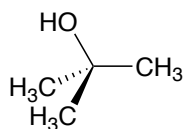
【VI】

問 1.

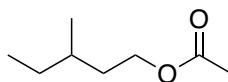
A



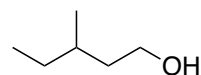
B



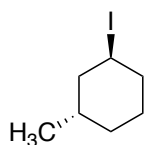
C



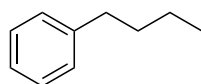
D



E



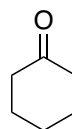
F



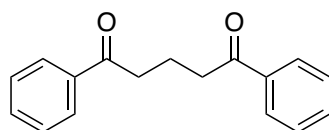
G



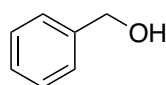
H



I



J

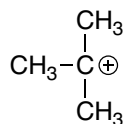


問 2.

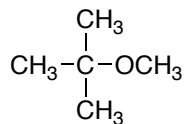
(a) **K:** エ, **M:** ウ

(b) **L** $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$

N



O



(c) $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応ではプロトン性溶媒が求核剤に溶媒和することで求核性を下げるため.

(d) $\text{S}_{\text{N}}1$ 反応の律速段階はハロアルカンがカルボカチオンと臭化物イオンに解離する段階であり, 求核剤が関与しないため.

化学専攻 2025 年度一次 専門科目 解答例

問 3.

(a)

