

令和 7 (2025) 年度
学習院大学大学院
自然科学研究科・化学専攻
博士前期課程
試験区分 (一般・秋季)
入学試験問題

9:00～12:00	
化学	

令和 7 年度 (2025 年度)

学習院大学大学院

自然科学研究科 化学専攻 博士前期課程

一般入学試験問題

(秋季募集)

化 学

注意事項

1. この問題冊子には，無機化学・有機化学・物理化学の 3 分野の問題がまとめられています。表紙を含めて 7 ページあります。印刷等が不鮮明な箇所があったら，早めに申し出なさい。
2. 3 分野すべてに解答しなさい。解答用紙は 1 分野毎に 1 枚とし，分野名・問題番号等も明記しなさい。解答用紙が不足した場合は，裏面を使用しなさい。
3. 試験中に机の上に置けるものは，鉛筆・シャープペンシル・ボールペン（いずれも黒または青のみ）と，消しゴム，計時機能のみの時計，受験票です。通信機能付きの時計やスマートフォン等の通信機器は電源を切って鞆の中にしまってください。これらの通信機器は時計として使用することもできません。

無機化学

問1 以下の問いに答えなさい。

- (a) 1.0×10^{-7} mol/L の塩酸の pH を求めなさい。ただし、水のイオン積を 1.0×10^{-14} , $\log 2 = 0.3$ とする。
- (b) 溶液中のナトリウム濃度を分析する方法として、原子吸光分析法や原子発光分析法などがある。原子吸光分析法と原子発光分析法の原理を、それぞれ説明しなさい。
- (c) 半減期 1600 年のラジウム 226 の壊変定数 λ を求めなさい。ただし、 $\ln 2 = 0.69$ とする。また、太陽系ができてからの時間に対し、ラジウム 226 の半減期は短い。なぜ自然界にラジウム 226 が存在するのか、その理由を答えなさい。

問2 三ハロゲン化ホウ素 BX_3 ($X = F, Cl, Br$) に関する以下の問いに答えなさい。

- (a) 三ハロゲン化ホウ素 BX_3 のルイス構造と分子構造を描きなさい。
- (b) 三ハロゲン化ホウ素 BX_3 ($X = F, Cl, Br$) とトリメチルアミン $N(CH_3)_3$ との反応により図 1 のような化合物が生成し、化合物の安定性の順序は、 $F < Cl < Br$ である。このことから、三ハロゲン化ホウ素のルイス酸性が増加する順に並べ、その理由を「電気陰性度」および「 π 結合」という言葉を用いて説明しなさい。

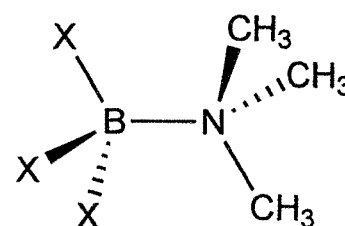


図 1

- (c) 図 1 に示した化合物では、 BX_3 と $N(CH_3)_3$ は B-N 結合に対して互いに 60° ねじれた関係にあるとする。また、 CH_3 基の H の位置は考慮しなくてよいとする。この分子に対称要素として存在する回転軸、鏡映面の種類を、シェーンフリースの記号を用いてすべて答え、それらがどこにあるか図示しなさい。

問3 塩化銀 AgCl は、標準状態において塩化ナトリウム型結晶構造をとり、その格子定数は $a = 5.546 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$)である (図2)。この結晶の格子エンタルピーに関する以下の問いに答えなさい。なお、標準状態で固体が気体状態のイオンに解離する反応のエンタルピーを格子エンタルピーとする。

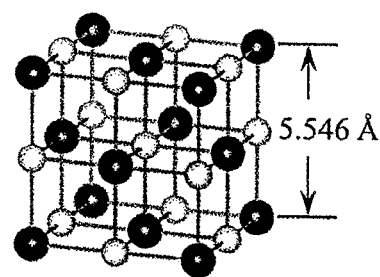


図2

- (a) AgCl に関するボルン・ハーバーサイクルを作成し、それを利用して格子エンタルピーを求めなさい。サイクル図には、各エネルギー準位の横に物質の状態を、さらにエネルギー準位間にエンタルピー値および反応の向きを示す矢印も書きなさい。Ag(s)の昇華エネルギー：251 kJ/mol, Ag(g)の第1イオン化エネルギー：731 kJ/mol, $\text{Cl}_2(\text{g})$ の解離エネルギー：240 kJ/mol, Cl(g)の電子取得エンタルピー：-349 kJ/mol, AgCl(s)の標準生成エンタルピー：-127 kJ/mol とする。なお、(s)は固体、(g)は気体であることを表す。
- (b) イオン結合のみを考慮した格子エンタルピー $\Delta_L H$ は、マーデルング定数 M を含むボルン・マイヤーの式：

$$\Delta_L H = -\frac{N_A z^+ z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} M \left(1 - \frac{3.45 \times 10^{-11}}{r_0} \right) \quad (1)$$

を用いた計算により推定できる。ここで、 N_A はアボガドロ定数、 e は電気素量、 ϵ_0 は真空中の誘電率、 z^+ と z^- はそれぞれ陽イオンと陰イオンの価数、 r_0 は最近接原子間距離 (単位は m) である。式(1)を用いて塩化ナトリウム型 AgCl の格子エンタルピーを計算しなさい。ただし、塩化ナトリウム型構造のマーデルング定数を M_{NaCl} とすると、 $N_A e^2 M_{\text{NaCl}} / (4\pi\epsilon_0) = 2.43 \times 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{m/mol}$ となる。この値を用いてよい。

- (c) (a)と(b)で求めた格子エンタルピーを比較し、塩化ナトリウム型 AgCl 結晶の結合について考えられることを書きなさい。

有機化学

問1 つぎの(a), (b)それぞれについて, 2つの用語の違いを, 図や具体的な反応例を示した上で説明しなさい。

(a) エナンチオマー ジアステレオマー

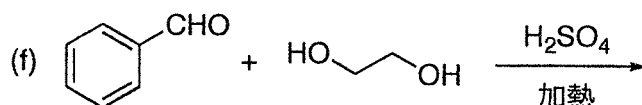
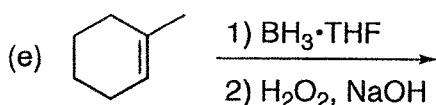
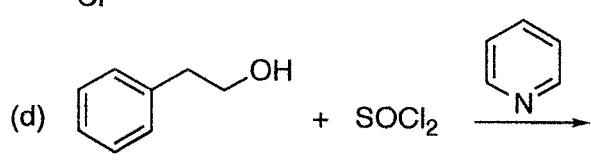
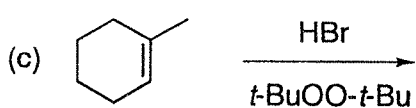
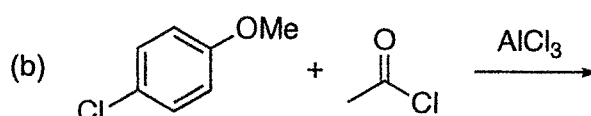
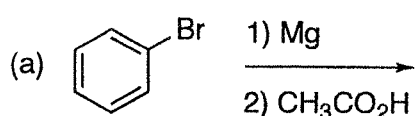
(b) 反応中間体 遷移状態

問2 つぎの問いに答えなさい。

(a) S_N2 反応では, 置換を受ける炭素の立体配置が反応の前後で完全に反転する。その理由を分子軌道を用いて説明しなさい。

(b) (*R*)-2-ブタノールを(*S*)-2-ブタノールに変換したい。適切な合成ルートを考案し, 各段階で用いる反応剤および生成物の構造式を書きなさい。なお, 生成物の構造式は立体化学もわかるように書くこと。

問3 つぎの反応の主生成物および反応機構を書きなさい。なお, (b)については, その化合物が主生成物となる理由を説明し, (e)については立体化学を示すこと。

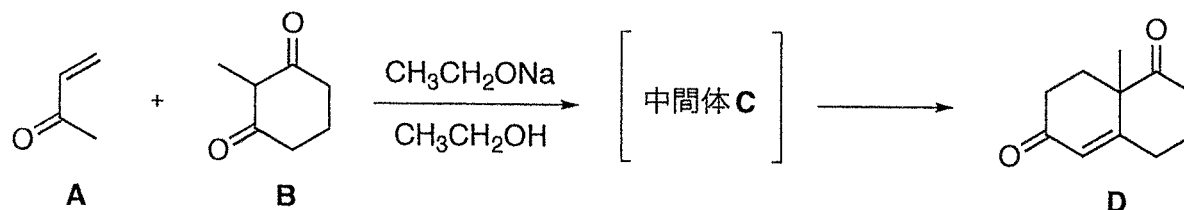


問4 下の反応に関するつぎの問いに答えなさい。

(a) 化合物 **A** および **B** に含まれるすべての水素のなかで, 最も酸性の高い水素はどれか。理由とともに答えなさい。

(b) 化合物 **A** と **B** の混合物に $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$ を作用させたところ, Michael 付加反応 (共役付加反応) が進行して中間体 **C** (分子式 $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$) が生じた。中間体 **C** の構造式, ならびに, この反応の機構を書きなさい。

(c) 中間体 **C** は $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$ の存在下でさらに反応を起こし, 二環性化合物 **D** を与えた。この反応の機構を書きなさい。



物理化学

問 1 n モルの理想気体を用いたカルノーサイクル (図 1) がある。サイクルは $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$ の順に可逆的に運転するものとする。図の①③は等温線, ②④は断熱線, A 点の温度は T_1 , D 点の温度は T_2 , $A \sim D$ 点の圧力はそれぞれ P_1, P_2, P_3, P_4 , $A \sim D$ 点の体積はそれぞれ V_1, V_2, V_3, V_4 である。気体定数を R として以下の問いに答えなさい。

- (a) B 点と C 点の温度をそれぞれ答えなさい。
- (b) 過程①について, 気体が外界からされた仕事, 吸収した熱量, 内部エネルギー変化をそれぞれ n, R, V_1, V_2, T_1, T_2 を用いて表しなさい。
- (c) 過程②について, 下の文の ア イ ウ エ オ に当てはまる数値または式を書きなさい。

過程②は断熱過程であるため気体が吸収した熱量は ア である。一方で, 気体が外界からされた仕事 w は圧力を P とすると $w = -\int_{V_2}^{V_3} P dV$ で求められる。断熱過程であるから, Poisson の式 $PV^\gamma = c$ (c は定数, $\gamma = C_p/C_v$, C_p と C_v はそれぞれ定圧モル熱容量と定積モル熱容量) が成り立つので, P を γ と c と V を用いて書くと イ となる。イ式の P を w の式に代入して積分を実行すると ウ となる。ここで, $c = P_2 V_2^\gamma = P_3 V_3^\gamma$ であるから, ウ式は $w = \frac{-1}{1-\gamma} (P_3 V_3 - P_2 V_2)$ のように簡略化される。Mayer の式 $C_p - C_v = nR$ を用いて γ を消去し, 理想気体の状態方程式を用いると, w は C_v と T_1, T_2 を用いて エ のようにあらわすことができる。同様に, 過程④において気体がされた仕事は オ であることがわかる。

- (d) カルノーサイクルの熱効率は, 外界にした仕事の総和を, 高温熱源から吸収した熱量(過程①の熱量)で割ったものである。このカルノーサイクルの熱効率を T_1 と T_2 を用いて表しなさい。必要なら $\frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1}$ を用いてもよい。

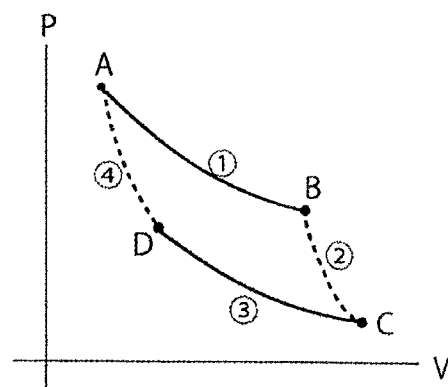
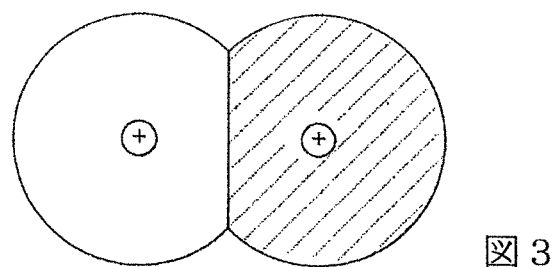
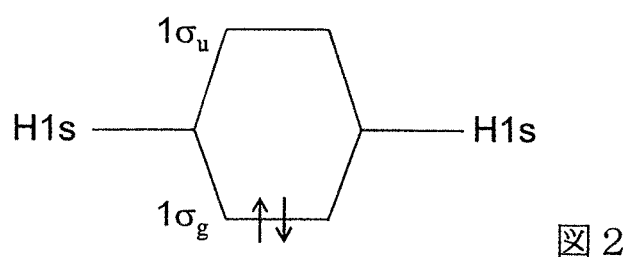


図 1

問2 等核2原子分子のオービタルについて以下の問いに答えなさい。ただし、2つの原子核を結ぶ直線を z 軸、2つの原子核の中点を原点とする。

- (a) 分子オービタルは、 $1\sigma_g$, $2\pi_u$ などの記号であらわす。この記号における、 σ , π , g , u , および数字1, 2の意味をそれぞれ説明しなさい。
- (b) 図2にならって、窒素分子と酸素分子の電子配置を記しなさい。分子軌道の記号も書くこと。
- (c) 窒素分子, 酸素分子の結合次数をそれぞれ示しなさい。
- (d) 窒素分子, 酸素分子の最もエネルギーの高い占有オービタルの記号を示し, それぞれのオービタルの yz 平面による断面を図3にならって図示しなさい。



問3 気相の HCl の赤外吸収スペクトル (図 4) について以下の問いに答えなさい。
数値で答える問題には計算の過程を書き、有効数字 2 桁で答えなさい。

- (a) 吸光度の最大値が 1.0 の吸収線があったとき、この吸収線の透過率の最小値を答えなさい。
- (b) HCl 分子には振動の自由度が何個あるか答えなさい。
- (c) 観測された赤外吸収遷移は、振動準位に関してすべて共通の始状態と終状態をもつ。始状態と終状態での振動の量子数をそれぞれ答えなさい。
- (d) 波数 2865 cm^{-1} の赤外吸収遷移の始状態および終状態の回転の量子数をそれぞれ答えなさい。
- (e) 波数 2945 cm^{-1} の赤外吸収遷移の始状態および終状態の回転の量子数をそれぞれ答えなさい。
- (f) 観測された 20 本の吸収線は、すべて大きな吸収線と小さな吸収線の対になっている。大きな吸収線と小さな吸収線がそれぞれ何を示すか答えなさい。
- (g) HCl 分子の 2906 cm^{-1} に対応する吸収線が DCl 分子の赤外吸収スペクトルではどこに観測されるかを予想してその波数を答えなさい。ただし、Cl 原子の質量は H 原子の質量よりも十分に大きいと近似してよい。

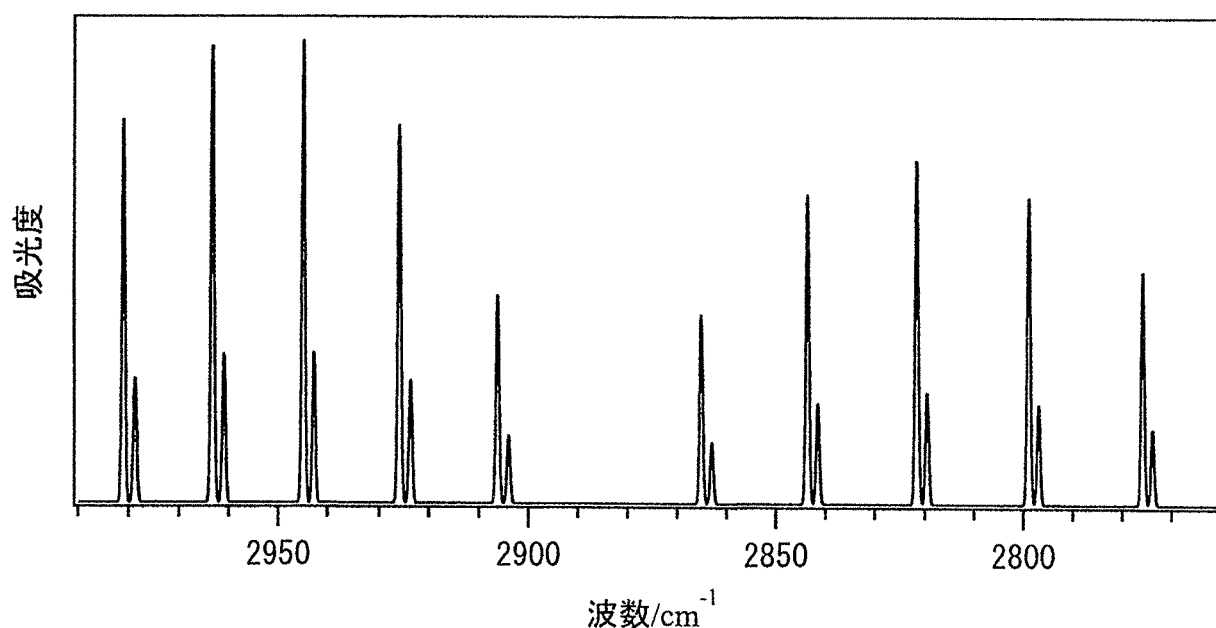
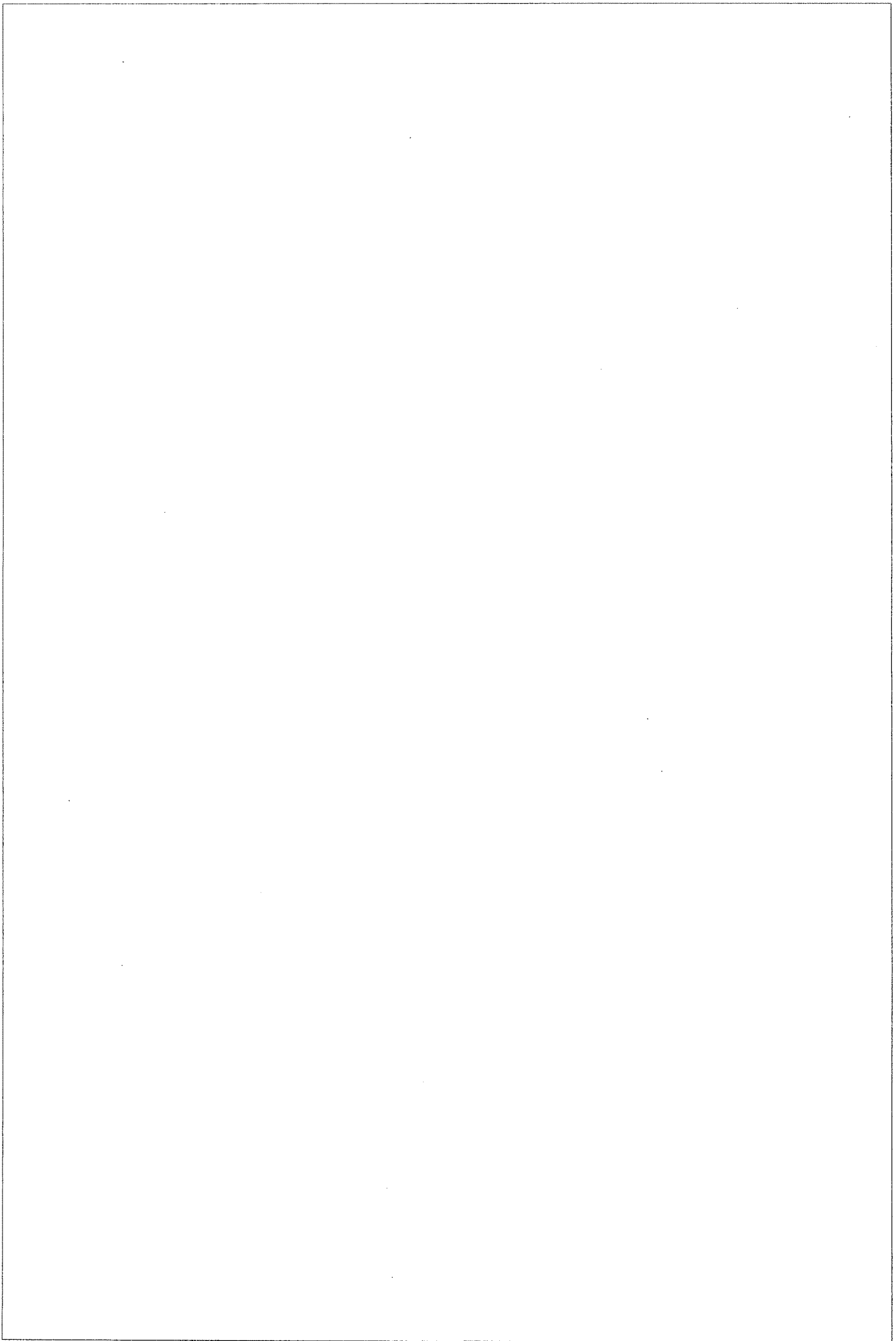


図 4

(注意) ・答案は必ず提出すること。 ・太線内は必ず記入すること。

学習院大学大学院

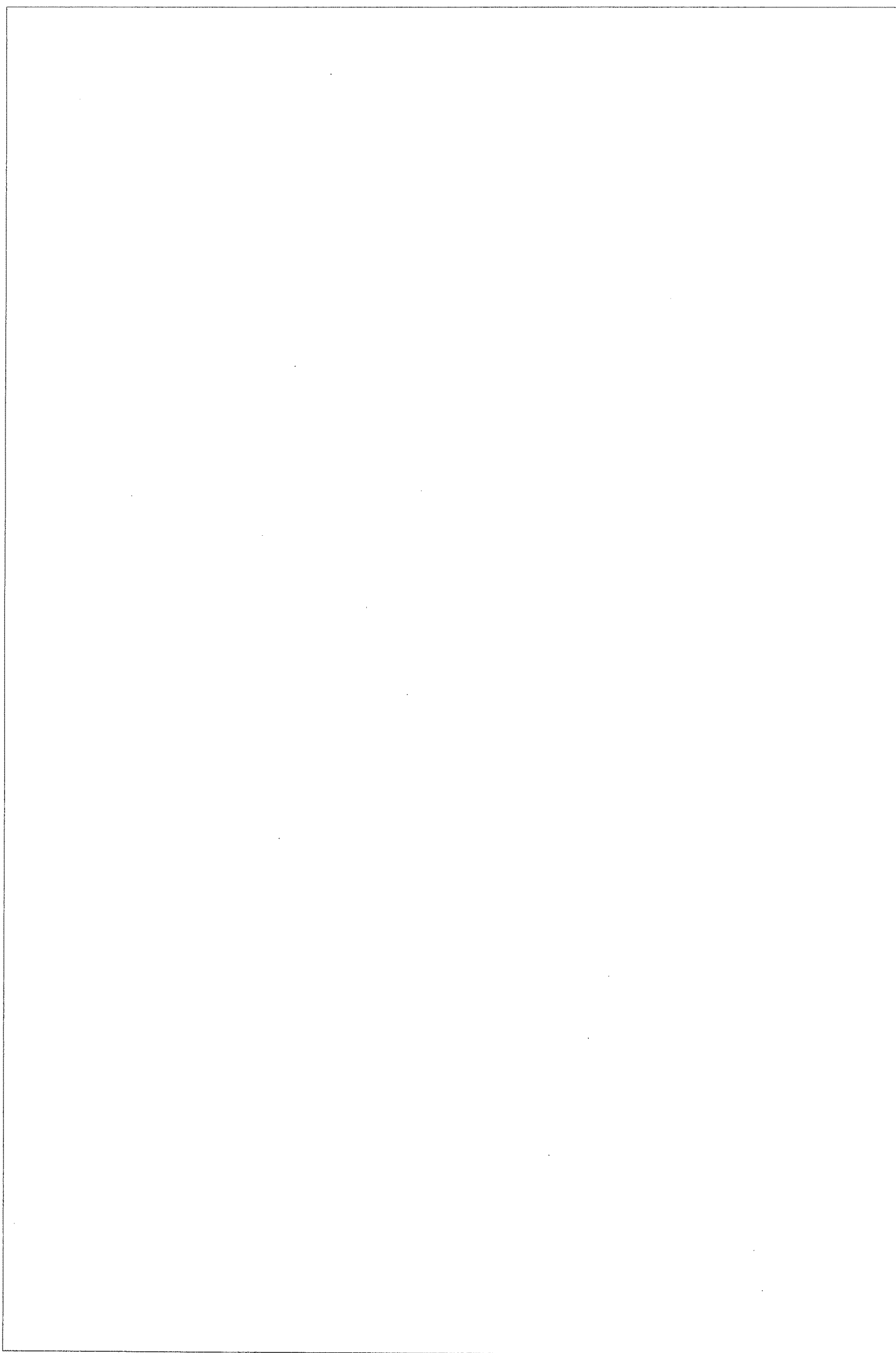
課 程	博士前期課程	研 究 科	自然科学 研究科	専 攻	化学専攻	受験 番号		氏 名	フリ ガナ	
									漢 字	
試験 科目	2025年度 一般入試(秋季募集)			備 考	解 答 用 紙			採 点 欄		
化	学									



(注意)・答案は必ず提出すること。・太線内は必ず記入すること。

学習院大学大学院

課程	博士前期課程	研究科	自然科学研究科	専攻	化学専攻	受験番号		氏名	フリガナ	
									漢字	
試験科目	2025年度 一般入試(秋季募集)			備考	解 答 用 紙			採点欄		
化学										



(注意) ・答案は必ず提出すること。 ・太線内は必ず記入すること。

学習院大学大学院

課 程	博士前期課程	研 究 科	自然科学 研究科	専 攻	化学専攻	受 験 番 号		氏 名	フリ ガナ	
									漢 字	
試 験 科 目	2025年度 一般入試(秋季募集) 化 学			備 考	解 答 用 紙			採 点 欄		

