

平成22年10月入学，平成23年4月入学
大学院自然科学研究科 博士前期課程 分子科学専攻

<一般選抜>

専 門 科 目

化 学

注 意

- 1 解答はじめの合図があるまでは，注意を読むだけで，問題冊子や解答用紙等に触れてはいけません。
- 2 問題冊子は1冊，解答用紙は14枚，下書用紙は1枚です。
- 3 全ての解答用紙に受験番号を記入してください。
- 4 各問題の解答は，それぞれ指定された解答用紙に記入してください。
- 5 問題用紙には，大問I，II，III，IV，V，VIが記されている。これらの中から，4問を選んで解答せよ。ただし，大問は，IまたはII，IIIまたはIV，VまたはVIからそれぞれ1問ずつ選べ。あと1問は残った問題のいずれを選んでもよい。合計四つの大問を所定の用紙に解答せよ。
- 6 解答用紙は，ホッチキスを外さないでください。
- 7 試験終了後，問題冊子と下書用紙は必ず持ち帰ってください。

平成22年10月入学, 平成23年4月入学
大学院自然科学研究科 博士前期課程 分子科学専攻
＜一般選抜＞ 入学試験問題

【試験科目 専門科目 化学】

I 次の問題1, 2に答えよ。解答はそれぞれ所定の用紙に書け。

問題1 単原子分子からなる気体1モルの系の状態変化について、以下の問1～問5に答えよ。
ただし、 U, V, S, P, T はそれぞれ系の内部エネルギー、体積、エントロピー、圧力、温度を表す。また気体定数を R とする。

- 問1 理想気体である場合に、状態 (T_1, V_1, P_1) から等温可逆の過程で状態 (T_1, V_2, P_2) に変化するとき、二つの状態における V と P の間に成り立つ関係を記せ。
- 問2 問1における内部エネルギー変化 ΔU とエントロピー変化 ΔS を計算せよ。ただし、理想気体の内部エネルギーは温度に依存するが、体積には依存しないことに注意せよ。
- 問3 理想気体である場合に、状態 (T_1, V_1, P_1) から断熱可逆の過程で状態 (T_2, V_2, P_2) に変化するとき、二つの状態における T と V の間に成り立つ関係を記せ。ただし、理想気体の定容熱容量を C_V (定数) とせよ。
- 問4 問3における内部エネルギー変化 ΔU とエントロピー変化 ΔS を計算せよ。
- 問5 状態方程式 $P(V-b) = RT$ であらわされる気体の場合に、状態 (T_1, V_1, P_1) から断熱可逆の過程で状態 (T_2, V_2, P_2) に変化するとき、二つの状態における T と V の間に成り立つ関係を記せ。ここで、この気体の定容熱容量を C_V (定数) とし、気体の内部エネルギーは温度に依存するが、体積には依存しないことに注意せよ。

問題2 水素原子の1s軌道の波動関数は、極座標表示 (r, θ, ϕ) で表すと、
 $\psi_{1s} = (1/\pi)^{1/2} (1/a_0)^{3/2} \exp(-r/a_0)$ で与えられる。 a_0 は Bohr 半径、 r は電子と原子核間の距離とする。以下の問1~問5に答えよ。なお、解答は途中の計算過程も記載すること。

- 問1 1s軌道が規格化されていることを示せ。
 問2 電子を原子核から a_0 までの範囲に見いだす確率を有効数字3桁の数値で示せ。
 問3 1s軌道の r の期待値を求めよ。
 問4 電子を原子核から1s軌道の r の期待値までの範囲に見いだす確率を有効数字3桁の数値で示せ。
 問5 水素原子を均一な電場の中に置いたとする。ここで電場 F は z 方向に印加されているとする。これを摂動項 $H' = -eFz$ として取り扱い、一次の摂動論を使って解いたときに、水素の1sの基底状態のエネルギーはどのように変化するか。ここで、 e は電気素量である。

必要なら下記の公式を使え。

$$\int_0^{\infty} x^n \exp(-\beta x) dx = \frac{n!}{\beta^{n+1}} \quad (n \text{ は正の整数, } \beta > 0)$$

$$\int_0^u x^n \exp(-\beta x) dx = \frac{n!}{\beta^{n+1}} - \exp(-u\beta) \sum_{k=0}^n \frac{n!}{k!} \frac{u^k}{\beta^{n-k+1}}$$

(n は正の整数, $\beta > 0, u > 0$)

II 次の問題 1, 2 に答えよ。解答はそれぞれ所定の用紙に書け。

問題 1 水素分子イオン H_2^+ は二つの陽子（核 A と B とする）と一つの電子からなる系であるが、その分子軌道をそれぞれ核 A と B を中心とする 1s 水素原子軌道、 χ_A と χ_B の一次結合によって表すと、結合性軌道 ψ_b と反結合性軌道 ψ_a はそれぞれ

$$\psi_b = c_b(\chi_A + \chi_B)$$

$$\psi_a = c_a(\chi_A - \chi_B)$$

となる。ここで c_b と c_a は規格化定数である。

水素分子 H_2 は二つの陽子と二つの電子からなる系であるが、二つの電子を 1, 2 と番号付けし、その基底状態を上記の ψ_b とスレーター行列式を用いて表すと、

$$\Psi_0 = C_0 \begin{vmatrix} \psi_b(1)\alpha(1) & \psi_b(1)\beta(1) \\ \psi_b(2)\alpha(2) & \psi_b(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

となる。ここで、 α と β はスピン固有関数であり、 C_0 は規格化定数である。 ψ_b と ψ_a にそれぞれ電子が一個ずつ入った励起状態についても同様のスレーター行列式で表すことができる。ただし、

$$\Psi_1 = C_1 \begin{vmatrix} \psi_b(1)\alpha(1) & \psi_a(1)\beta(1) \\ \psi_b(2)\alpha(2) & \psi_a(2)\beta(2) \end{vmatrix} \quad \text{と} \quad \Psi_2 = C_2 \begin{vmatrix} \psi_b(1)\beta(1) & \psi_a(1)\alpha(1) \\ \psi_b(2)\beta(2) & \psi_a(2)\alpha(2) \end{vmatrix}$$

については電子が識別不能であるため、独立の状態と考えることは出来ず、励起状態を表すためにはさらにその一次結合を取る必要がある。以下の問 1～問 5 に答えよ。

- 問 1 規格化定数 c_b と c_a を求めよ。ただし、重なり積分 $\int \chi_A^* \chi_B d\tau$ を S とし、 χ_A と χ_B は規格化されているとせよ。
- 問 2 規格化定数 C_0 を求めよ。
- 問 3 Ψ_0 で表される状態の全軌道角運動量と全スピン角運動量の値を求めよ。
- 問 4 Ψ_0 が電子の交換に対して反対称であることを示せ。
- 問 5 上述した励起状態は四つの状態からなっている。これらを全てスレーター行列式で表し、それらの状態にどのような違いがあるかを説明せよ。

必要ならば、以下のスピン演算子 (\hat{S}^2 , \hat{S}_x , \hat{S}_y , \hat{S}_z) とスピン固有関数の関係を用いよ (s はスピン角運動量量子数)。

$$\hat{S}^2 \alpha = \hbar^2 s(s+1)\alpha \quad \hat{S}^2 \beta = \hbar^2 s(s+1)\beta$$

$$\hat{S}_x \alpha = (\hbar/2)\beta \quad \hat{S}_x \beta = (\hbar/2)\alpha$$

$$\hat{S}_y \alpha = (i\hbar/2)\beta \quad \hat{S}_y \beta = (-i\hbar/2)\alpha$$

$$\hat{S}_z \alpha = (\hbar/2)\alpha \quad \hat{S}_z \beta = (-\hbar/2)\beta$$

問題2 2成分系を考える。この系の内部エネルギー $U(S, V, n_1, n_2)$ の無限小変化は、

$$dU = TdS - pdV + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 T は温度、 S はエントロピー、 p は圧力、 V は体積、 μ_1 、 μ_2 は成分1, 2の化学ポテンシャル、 n_1, n_2 は成分1, 2のモル数である。また、ギブズ自由エネルギーを $G = U - TS + pV$ 、エントロピー密度を $\eta = S/V$ 、成分1, 2の密度を $\rho_1 = n_1/V$ 、 $\rho_2 = n_2/V$ とする。以下の問1～問3に答えよ。

問1 (a) 式(1)に対応する $G(T, p, n_1, n_2)$ の無限小変化を与える式を記せ。

(b) μ_1 を U の偏微分および G の偏微分の二通りの表現で記せ。ただし、各偏微分で固定される変数は全て明示すること。

問2 (a) オイラーの定理^(注)を $U(S, V, n_1, n_2)$ に適用すると、

$$U = TS - pV + \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 \quad (2)$$

となることを説明せよ。また、 $G(T, p, n_1, n_2)$ にオイラーの定理を適用して得られる式を示せ。その結果は、(2)と矛盾しないかどうか理由とともに述べよ。

(b) 式(1), (2)より、

$$dp = \eta dT + \rho_1 d\mu_1 + \rho_2 d\mu_2 \quad (3)$$

を導け。

(注) オイラーの定理とは、 $f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_n) = \lambda f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ なる性質を持つ

関数 f に対して、 $f(x_1, x_2, \dots, x_n) = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)x_1 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right)x_2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n}\right)x_n$ が

成り立つことを指す。

問3 (a) 水を成分1、フェノールを成分2とする。水+フェノール混合溶液が2相に分離しているとき、2相で等しい値をとる熱力学量を

$U, T, S, p, V, \eta, \mu_1, \mu_2, \rho_1, \rho_2$ からすべて選べ。

(b) 濃度の異なるシヨ糖水溶液が壁で仕切られた系を考える。ただし、壁は水のみを透過させるとする。水を成分1、シヨ糖を成分2とし、高濃度側と低濃度側で等しい値をとる熱力学量を $U, T, S, p, V, \eta, \mu_1, \mu_2, \rho_1, \rho_2$ からすべて選べ。

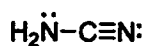
(c) 2成分理想溶液では

$$G = n_1 \mu_1^\circ + n_2 \mu_2^\circ + RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (4)$$

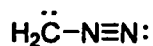
である。ここで、 μ_1°, μ_2° は同じ温度、圧力における純粋な成分1、成分2の液体の化学ポテンシャル、 x_1, x_2 は成分1, 2のモル分率である。これより、理想溶液の μ_1 を導け。

III 次の問題 1～3 に答えよ。解答はそれぞれ所定の用紙に書け。

問題 1 以下の A～H は、 CH_2N_2 の分子式をもつ異性体のケクレ構造式である。ただし、形式電荷（原子上の電荷）は省略している。以下の問 1～3 に答えよ。



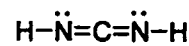
A



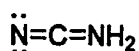
B



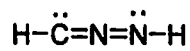
C



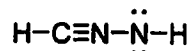
D



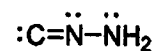
E



F



G



H

問 1 形式電荷が存在しない構造はどれか記号で答えよ。該当するものがない場合には「なし」と書け。

問 2 炭素原子に正の形式電荷をもつ構造はどれか記号で答えよ。該当するものがない場合には「なし」と書け。

問 3 上記以外に考えられる CH_2N_2 の分子式をもつケクレ構造式をできるだけ多く、形式電荷および非共有電子対とともに書け。ただし、一つの原子上に存在する電荷は正電荷、負電荷のいずれか一つまでとする。

問題 2 次の問 1～5 の各々の記述について適切な用語や図を用いて解説せよ。

問 1 シクロヘキサンアミンとアニリンではシクロヘキサンアミンの方が塩基性が強い。

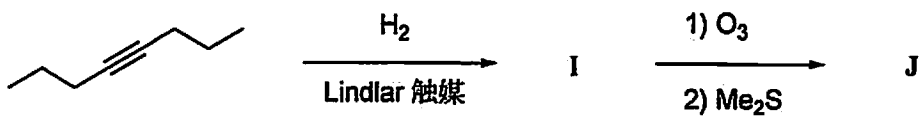
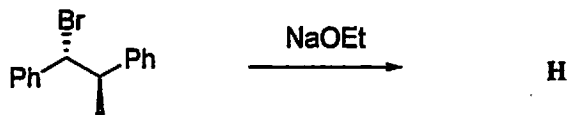
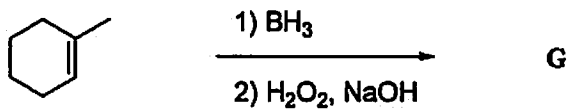
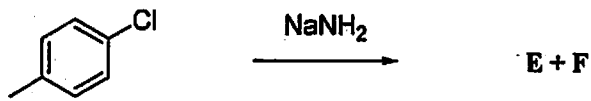
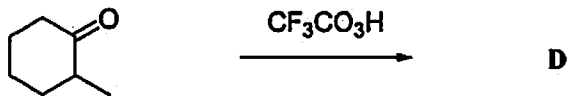
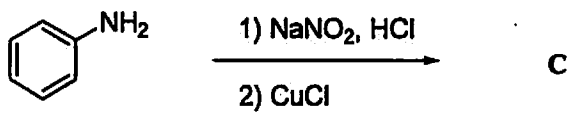
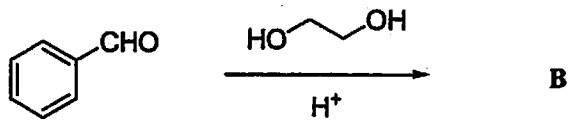
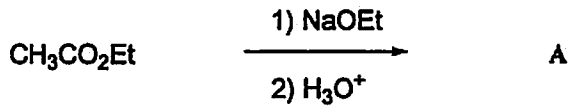
問 2 $(\text{CH})_n$ の分子式をもつ環状不飽和分子のなかで $n=6$ のものは安定に存在するが、 $n=4$ のものは極めて不安定である。

問 3 ペンタン-2,3-ジオンはほとんどがケト型で存在するがペンタン-2,4-ジオンは 80% がエノール型で存在する。

問 4 *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) 中でのヨードメタンの塩化物イオンによる $\text{S}_\text{N}2$ 反応の速度はメタノール中に比べて 10^6 倍以上速い。

問 5 赤外線吸収スペクトルにおいて、第 1 級アミンでは 2 本、第 2 級アミンでは 1 本の N-H 伸縮振動ピークが観測される。

問題3 以下の反応において、予想される有機化合物 A ~ J の構造を書け。必要なら立体化学も示せ。



IV 次の問題 1～3 に答えよ。解答はそれぞれ所定の用紙に書け。

問題 1 チオフェン (A) およびフラン (B) とアセチレンジカルボン酸ジメチルエステル (C) との反応をエーテル中、加熱条件下で行った。化合物 A と C の反応においては原料回収となったが、化合物 B と C の反応では生成物 D を与えた。次の問 1～4 に答えよ。



A



B

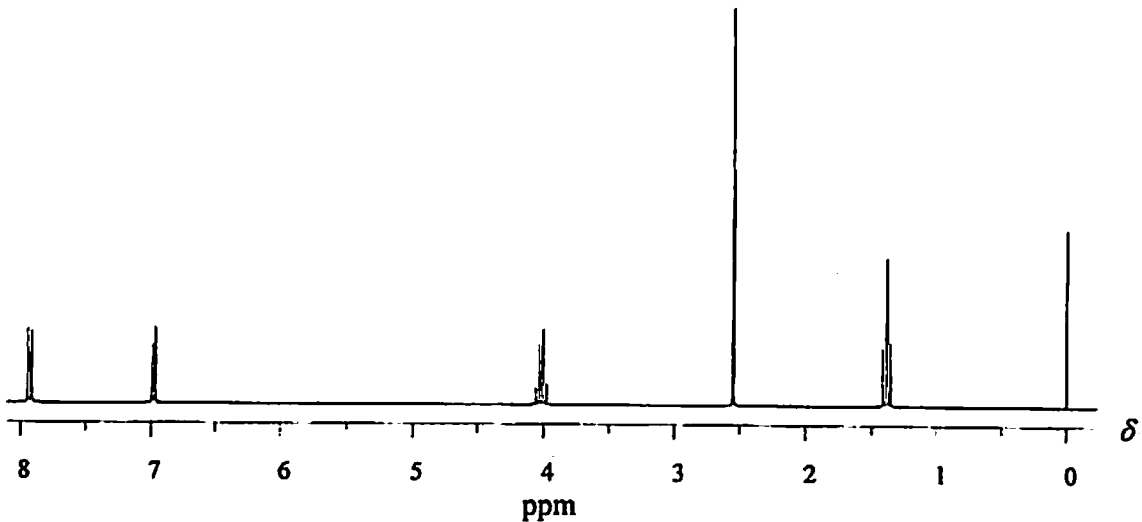
問 1 生成物 D の構造を示せ。

問 2 生成物 D を与える反応は人名反応である。反応名を書け。

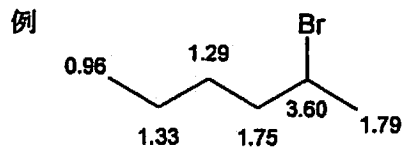
問 3 問 2 で答えた人名反応において反応速度を向上させる手段を簡条書きにせよ。
(B と C の反応に限らず、問 2 で答えた反応の一般的な場合について答えよ。)

問 4 チオフェン (A) とフラン (B) で観測された反応性の違いについて考察せよ。

問題2 下図は、 $C_{10}H_{12}O_2$ の分子式をもつ有機化合物 A の 1H NMR スペクトルチャートである。以下の問1～4に答えよ。

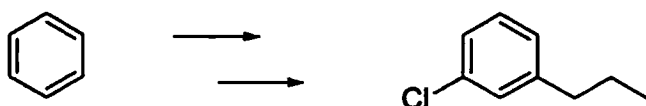


- 問1 0 ppm に観測されるシグナルは、通常、化学シフトの基準として用いられる化合物のものである。この物質の名称を答えよ。
- 問2 問1の化合物が内部標準物質として常用される理由を二つ書け。
- 問3 このスペクトルにおいて最も高磁場側に観測されるシグナルの多重度を答えよ。
(但し、0 ppm に観測されるシグナルを除く)
- 問4 7.90 ppm, 6.95 ppm, 4.07 ppm, 2.52 ppm, 1.42 ppm に観測されているシグナルの積分比は 2:2:2:3:3 であった。この有機化合物 A の構造式を書き、全てのシグナルを下記の例にならって帰属せよ。ただし、この化合物 A は、 $Ph_3P=CH_2$ と反応して、 $C_{11}H_{14}O$ の分子式をもつ有機化合物 B を与えるものとする。

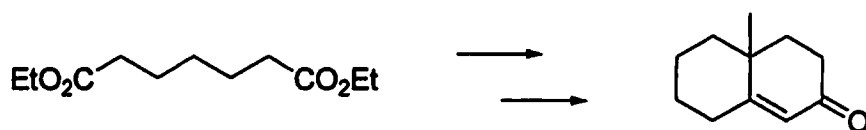


問題3 問1～問3に示した変換には、全て2段階以上の反応が必要である。それぞれについて、具体的な合成ルートを示せ。試薬類や反応条件は下の枠の中から選び、各段階での生成物の構造も示せ。同じものを何度用いても良い。反応機構は示さなくて良い。

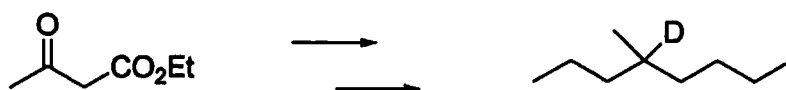
問1



問2



問3



EtOH, Et₂O, CH₃I, CH₃CH₂CH₂Br, CH₃CH₂COCl, CH₃COCH=CH₂, HCHO,
 Ph₃P=CH₂, H₂NNH₂, Cl₂, HCl, HBr, H₃O⁺, D₃O⁺, NaOEt, NaOH, NaOD,
 LiAlH₄, LiAlD₄, BH₃, H₂O₂, O₃, Mg, Zn(Hg), NaH, FeCl₃, AlCl₃, heat

V 次の問題1と2に答えよ。解答はそれぞれ所定の用紙に書け。

問題1 無機固体物質について、次の問1～問3に答えよ。

問1 固体のNaClを例にとり、格子エンタルピーを実験および計算によって求める方法を説明せよ。

問2 イオン性固体であるMgCO₃, CaCO₃, SrCO₃, およびBaCO₃の熱分解に関するデータは表に与えられるとおりである。これらのイオン性固体の熱分解温度について、格子エンタルピーなどのデータを考慮し、その傾向を説明せよ。

イオン半径 / pm, () 内の数字は配位数

陽イオン	イオン半径	陰イオン	イオン半径
Mg ²⁺	86 (6)	CO ₃ ²⁻	185
Ca ²⁺	114 (6)	O ²⁻	126
Sr ²⁺	132 (6)		
Ba ²⁺	149 (6)		

炭酸塩の分解に関するデータ: θ_{decom} 分解温度

	MgCO ₃	CaCO ₃	SrCO ₃	BaCO ₃
$\Delta G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	+48.3	+130.4	+183.8	+218.1
$\Delta H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	+100.6	+178.3	+234.6	+269.3
$\Delta S^\circ / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$	+175.0	+160.6	+171.0	+172.1
$\theta_{\text{decom}} / ^\circ\text{C}$	300	840	1100	1300

問3 CuとZnは周期表では隣同士の元素であるが、電池として働く原動力としてのイオン化傾向には大きな差がある。この違いを説明せよ。なお、以下に与えるデータの中から必要なデータを用いて説明せよ。

	Cu	Zn
結晶構造	立方最密充填 (ccp)	六方最密充填 (hcp)
単原子生成エンタルピー / kJ mol^{-1}	337	129
第一イオン化エネルギー / kJ mol^{-1}	745.5	906.4
第二イオン化エネルギー / kJ mol^{-1}	1957.9	1733.3
電子親和力 / kJ mol^{-1}	118.5	~ 0
イオンの水和エンタルピー / kJ mol^{-1}	-2172	-2118
融点 / K	1357.6	692.5
沸点 / K	2172	2118
電気陰性度	1.9	1.65

問題2 クロムは原子番号 24 で 6 族元素である。このクロム錯体に関する以下の問いに答えよ。

問1 エチレンジアミン ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$: en と略記) がキレート配位した Cr^{III} 錯体, $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ について以下の問いに答えよ。

- (1) この化合物中の錯陽イオンに対して、考えられる一対の立体異性体をその構造の違いがわかるように図示せよ。
- (2) (1) の異性体のどちらか一方を選択的に合成できた場合、どちらの異性体であるかを判別するためにはどのような測定を行えばよいか。単結晶 X 線構造解析以外の方法を 1 つ記せ。

問2 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$ 水溶液の吸収スペクトル (図 1) には、その黄橙色の原因である吸収帯 I ($\lambda_{\text{max}} = 465 \text{ nm}$, $\epsilon = 41.3 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$) と紫外部に観測されるほぼ同強度の吸収帯 II ($\lambda_{\text{max}} = 353 \text{ nm}$, $\epsilon = 34.2 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$) の他に、長波長 ($\lambda = 620 \sim 670 \text{ nm}$) 領域に強度が非常に弱く ($\epsilon = 0.2 \sim 0.3 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$) 鋭い数本の吸収帯 A が観測される。これらの吸収帯に関する以下の問いに答えよ。

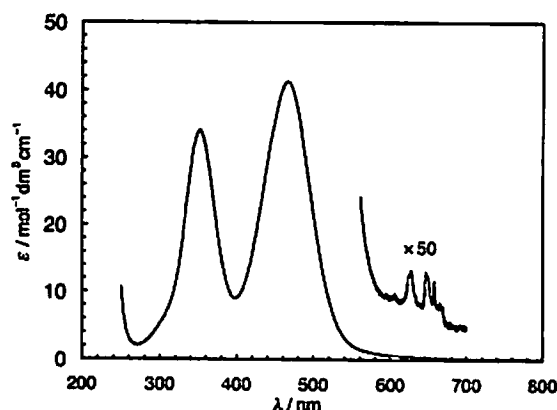


図 1 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$ 水溶液の吸収スペクトル

- (1) この吸収帯 I, II と吸収帯 A の吸収強度の違いの理由を、電子遷移の選択則を基に説明せよ。
 - (2) 淡黄色の $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$, 紫色の $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$, および緑色の $(\text{NH}_4)_3[\text{CrF}_6]$ では、 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$ の吸収帯 I に対応する吸収帯が、各々 377 nm, 575 nm, 664 nm に観測される。この事実を基に NH_3 , CN^- , H_2O , F^- を配位子場強度が強い順に並べよ。また、 CN^- と F^- の配位子場強度が NH_3 と比べて上記の順になる主たる理由を配位子場理論を用いて説明せよ (図やスキームを用いてもよい)。
- 問3 酸性水溶液中で、青色のクロム(II)イオン, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ と紫赤色の Co^{III} 錯体, $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ を反応させると、数分以内に緑色の $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ と $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ が生成した。この反応について以下の問いに答えよ。

- (1) この反応は内圏型電子移動機構で進行する。この機構で生成すると考えられる中間体を、その分子構造がわかるように図示せよ。
- (2) この反応が内圏型電子移動機構で進行することを証明するためには、どのような実験を行えばよいか。予想される結果とともに記せ。

VI 次の問題 1～3 に答えよ。解答はそれぞれ所定の用紙に書け。問題 1 と 2 については、溶存化学種の活量係数はすべて 1 とせよ。

問題 1 濃硫酸を水で希釈し、 $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ の H_2SO_4 溶液を 100 cm^3 調製した (溶液 A)。 H_2SO_4 は水中で完全解離する強酸であり、 HSO_4^- は酸解離定数 $K_a = 1.2 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ を示す弱酸である。以下の問 1～問 4 に答えよ。

問 1 硫酸イオンに関する物質収支式を立てよ。

問 2 電荷収支式 (電気的中性の式) を立てよ。なお、 OH^- は他のイオンと比べて十分微量であり、その量を無視できるものとする。

問 3 溶液 A の pH を求めよ。

問 4 引き続き、溶液 A に $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ の固体 NaOH を徐々に添加した (溶液 B)。溶液 B の pH を求めよ。

問題 2 25°C の条件下、 1.0 mol dm^{-3} H_2SO_4 溶液中で、 Fe^{2+} 標準溶液を用いる Ce^{4+} の酸化還元滴定の実験を行った。 $[\text{Fe}^{2+}] = 0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ の標準溶液 50.0 cm^3 をコニカルビーカーに採取し、ビュレットから濃度未知の Ce^{4+} 溶液を滴下したところ、指示薬フェロインの変色までに滴下量 21.0 cm^3 を要した。 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ の酸化還元反応および標準酸化還元電位 E° は、以下で与えられる。以下の問 1～問 3 に答えよ。



問 1 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ の酸化還元対について、ネルンスト式を書け。

問 2 当量点での電位を計算せよ。ただし、 Ce^{4+} 溶液の滴下による被滴定液の体積変化は考慮しなくてよい。

問 3 Ce^{4+} 溶液の正確な濃度を求めよ。

問題3 BX_3 (X: ハロゲン) は平面構造をとる。一方, BH_3 は単離されておらず, ジボランとして存在する。これらのホウ素化合物について, 次の問1~問5に答えよ。

問1 BH_3 の構造を VSEPR 則から予想して, 根拠と共に示せ。

問2 ジボランの構造を示せ。

問3 ジボランの電子 (結合) 状態について, その特徴を述べ, ジボラン分子中の特異な結合について, 分子軌道の考え方から説明せよ (この分子の特異な結合部のみについてエネルギー準位, 結合の分子軌道図を示せ)。

問4 一方, ホウ素のアルキル化合物 $B(CH_3)_3$ は, BH_3 の場合 (ジボラン形成) とは異なり, 単量体で存在する。この理由として考えられることを述べよ。

次に示すデータを, 考える際の参考とせよ。

- ① Al の場合は $Al_2(CH_3)_6$ として二量体で存在する。
- ② Ga の場合は $Ga(CH_3)_3$ として単量体で存在する。
- ③ アンモニアの分子軌道図およびエネルギー準位は図1のように表される。

問5 BX_3 のルイス酸としての強さは



の順序であり, 電気陰性度を考慮した場合の逆の順序である。このことはどのように説明できるか。定性的に述べよ。

