

2023年 7月 16日実施

2024年度（夏季）

立教大学大学院理学研究科博士課程前期課程

化学専攻入学試験問題

（化 学）

〔注意〕 ＊合図があるまでこのページをめくらないこと。

1. 解答用紙が5枚配られていることを確認せよ。そうでない場合は挙手して試験監督者に伝えよ。
2. 配られたすべての解答用紙に受験番号を記入せよ。
3. 解答はすべて解答用紙に記入し、問題ごとに解答用紙1枚を使用せよ。
4. 問1～4の基礎問題（4問）と、問5～9の選択問題の中から1問を選び、合計5問について解答せよ。ただし、6問以上答えてはならない。
5. 解答用紙の左上に、選択した問題の番号を記入すること。たとえば問1を選択した場合には、「1」ではなく「問1」と記入すること。
6. 質問がある場合は挙手して試験監督者に伝えよ。

基礎問題（必答）

問 1. 以下の設問 (1) ~ (3) に答えよ。

(1) 1.50 mol の完全気体に定圧条件下で 109 J のエネルギーを熱として供給すると、温度が 3.50 K 上昇する。気体のモル定容熱容量とモル定圧熱容量を求めよ。ただし、気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。

(2) 水素原子の 3s 軌道の波動関数は、次式で与えられる。ただし、 N は定数、 a_0 はボーア半径、 $\rho = \left(\frac{2}{3a_0}\right)r$ 、 r は原点からの距離である。波動関数が 0 となる位置 r を a_0 を用いて表せ。

$$\psi_{3s} = N \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} (6 - 6\rho + \rho^2) e^{-\frac{\rho}{2}}$$

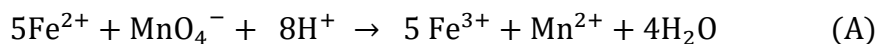
(3) 気相中での物質 A の反応の初速度 (v_0) の濃度依存性を以下に示した。反応次数と速度定数を求めよ。ただし、反応物 A の初濃度を $[A]_0$ 、生成物の初濃度を 0 とする。

$[A]_0 / (\text{mmol dm}^{-3})$	2.5	15
$v_0 / (10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1})$	0.9	32

基礎問題（必答）

問 2. 以下の設問 (1) ~ (4) に答えよ。

- (1) 電気陰性度の「ポーリングの定義」と「マリケンの定義」の違いを説明せよ。
- (2) BF_3 は、 BCl_3 よりも弱いLewis酸であることが知られている。これは、ハロゲンの電気陰性度からの予想とは異なる。その理由を説明せよ
- (3) 下表の標準電極電位 E° を用いて、酸化還元反応 A のギブズエネルギー変化 ΔG° を求め、反応 A が自発的に進行するか、否か、論じよ。ただし、ファラデー定数は、 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ とする。



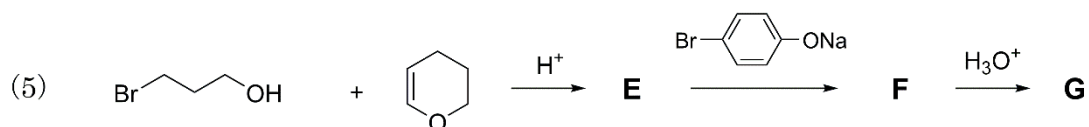
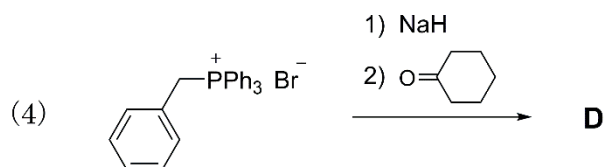
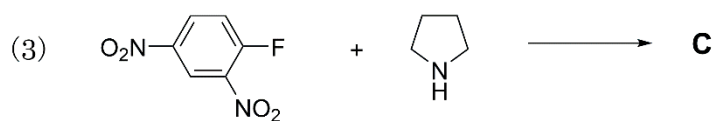
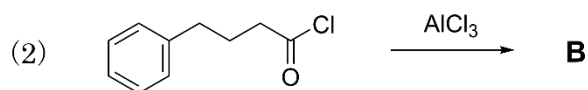
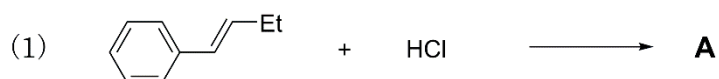
酸化還元反応	標準電極電位 E° / V
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0.77
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.51

- (4) 次の値から、 SiO_2 の昇華のエンタルピー変化 ΔH° を求めよ。

	エンタルピー変化 / kJ mol^{-1}
$\text{SiO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Si}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$	911
$\text{Si}(\text{s}) \rightarrow \text{Si}(\text{g})$	452
$\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{O}(\text{g})$	498
$\text{SiO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Si}(\text{g}) + 2\text{O}(\text{g})$	1272

基礎問題（必答）

問 3. 以下の反応 (1) ~ (5) の反応機構を、巻き矢印（電子の流れを示す曲がった矢印）を用いて示し、主生成物 **A~G** の構造式を示せ。ただし、それぞれの反応は最適な反応条件および反応後処理を適用したものとする。



基礎問題（必答）

問4. ある弱酸（一塩基酸）HAの水溶液（濃度 0.10 mol L^{-1} ）50 mLをビーカーに採り、水酸化ナトリウム水溶液（濃度 0.10 mol L^{-1} ）で滴定した。以下の設問（1）～（4）に答えよ。なお、HAの酸解離定数を $10^{-5.0}$ とする。必要があれば次の数値を用いよ。

$$\log 2.0 = 0.30, \log 3.0 = 0.48, \log 5.0 = 0.70, \log 7.0 = 0.85,$$

$$\log 11.0 = 1.04$$

$$\sqrt{2.0} = 1.41, \sqrt{3.0} = 1.73, \sqrt{5.0} = 2.24, \sqrt{7.0} = 2.65,$$

$$\sqrt{10} = 3.16, \sqrt{11} = 3.32$$

- (1) 滴定率 0%におけるビーカー内の水溶液の pH を求めよ。
- (2) 滴定率 100%におけるビーカー内の水溶液の pH を求めよ。
- (3) 滴定率 80%におけるビーカー内の水溶液の pH を求めよ。
- (4) 滴定率 80%におけるビーカー内の水溶液の緩衝能を求めよ。

選択問題

問 5. 設問 (1) ~ (3) に答えよ。

- (1) 一酸化炭素分子 ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}$) の換算質量 μ を、 ^{12}C と ^{16}O の質量 (それぞれ m_{C} と m_{O} とする) を用いて表せ。
- (2) 一酸化炭素分子 ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}$) の振動運動の結合の力の定数を k_{f} [N m^{-1}] としたとき、その吸収波数 $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] を記せよ。ただし、一酸化炭素分子 ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}$) の換算質量を μ [kg]、光速を c [m s^{-1}]、円周率を π とする。
- (3) 一酸化炭素分子 (CO) はミオグロビンたんぱく質のヘム鉄(Fe^{2+})に強く結合することが知られている。 C と O のどちらの原子がたんぱく質に結合しているかを確認するための、分光学的実験について考えて、分かりやすく説明せよ。ただし、説明文中で、(1) (2) の答えに記した換算質量 μ と吸収波数 $\tilde{\nu}$ について言及すること。また、同位体置換した 4 種類の一酸化炭素分子 ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 、 $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ 、 $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ 、 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$) を使えるものとして、同位体置換による結合の力の定数の変化はないと仮定する。なお、たんぱく質は C 原子や O 原子よりも無限に重く、ヘム鉄に結合した原子は動けないものとする。

選択問題

問 6. 下記の設問 (1) ~ (5) に答えよ。

- (1) 窒素原子の 2s 軌道と 2p 軌道のエネルギー準位を図示せよ。また、構成原理とフントの規則より導かれる、両軌道における基底状態での電子の占有状態についても記入せよ。電子はスピン状態を矢印で区別し、 \uparrow や \downarrow を用いて記入せよ。
- (2) 炭素原子の電子親和力は 1.26 eV であり、窒素原子の電子親和力が負の値 (-0.07 eV) になるのに対して正で大きい。その理由を簡潔に説明せよ。
- (3) 窒素分子ではイオン化すると結合距離が伸びる。一方、酸素分子の場合はイオン化すると距離が短くなる。その理由を簡潔に説明せよ。
- (4) β -カロテンの光吸収は、ブタジエンの場合より長波長側に観測される。井戸型ポテンシャルのモデルを元に、その理由を簡潔に説明せよ。
- (5) 原子価結合法に基づいて水素分子の共有結合を表す波動関数 Ψ_{VB} を書け。各水素原子の 1s 軌道の関数を ϕ_A と ϕ_B とし、共有される電子は 1、2 とラベルして、たとえば電子 1 が ϕ_A を占有する場合は $\phi_A(1)$ のように表わせ。なお、規格化定数は N としてよい。

選択問題

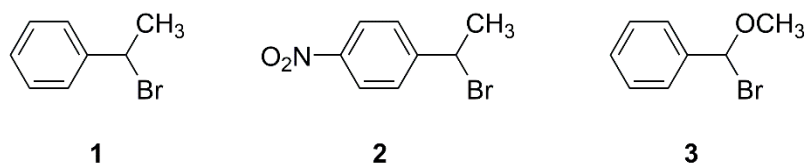
問 7. 第 9 族であるコバルトの錯体に関する下記の設問 (1) ~ (5) に答えよ。

- (1) $K_3[Co(ox)_3]$ の日本語名称と構造式をしるせ。ox はオキサラト配位子 (シュウ酸イオン) である。名称は必ずコバルトの酸化数が分かるように記述すること。異性体が存在する場合は、全ての異性体の構造式と日本語名称を記述すること。
- (2) $K_3[Co(ox)_3]$ と $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ のうち、d-d 遷移に由来する光吸収がより長波長側に観測される錯体はどちらか。その理由と共に答えよ。
- (3) $[Co(OH_2)_6]^{2+}$ と $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ は、いずれか一方が低スピン型、他方が高スピン型である。 $[Co(OH_2)_6]^{2+}$ と $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ のうち、高スピン型をとる錯体はどちらか。また、高スピン型をとる錯体の、3d 軌道の電子配置をエネルギー準位図に示せ。
- (4) 正八面体型の $[Co(OH_2)_6]^{2+}$ は、 $\lambda_{max} = 510 \text{ nm}$ にモル吸光係数 $\epsilon = 5.0 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ の弱い光吸収を示す。一方、正四面体型 $[Co(OH_2)_4]^{2+}$ は、 698 nm に $\epsilon = 570 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ の比較的強い光吸収を示す。これらは、いずれも d-d 遷移に由来すると帰属されている。
- (a) $[Co(OH_2)_6]^{2+}$ に比べて、 $[Co(OH_2)_4]^{2+}$ が長波長側に光吸収を示す理由を説明せよ。
- (b) $[Co(OH_2)_6]^{2+}$ に比べて、 $[Co(OH_2)_4]^{2+}$ が ϵ の大きな光吸収を示す理由説明せよ。
- (5) 298 K における水溶液中の配位水交換反応の速度定数 k は、 $[Co(OH_2)_6]^{2+}$ が $k = 2.2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ であるのに対して、 $[Co(NH_3)_5(OH_2)]^{3+}$ は $k = 5.9 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ である。 $[Co(OH_2)_6]^{2+}$ に比べて、 $[Co(NH_3)_5(OH_2)]^{3+}$ が著しく置換不活性である理由を説明せよ。

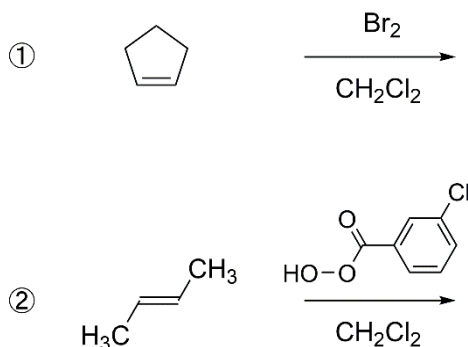
選択問題

問 8. 以下の設問 (1) ~ (3) に答えよ。

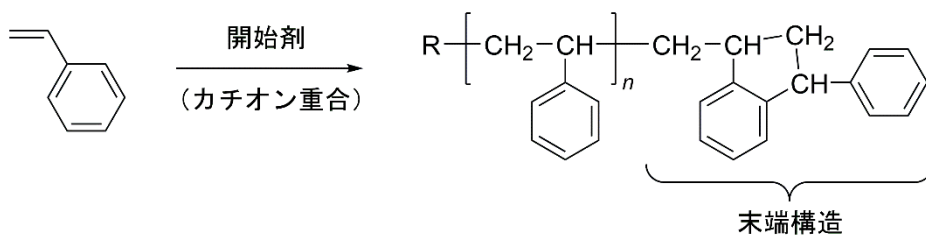
(1) 次の化合物 **1**~**3** を、 S_N1 反応における反応性が高い順番に並べよ。また、その順番になる理由を説明せよ。



(2) 次の反応①および②における主生成物の構造式を、それらの立体化学が分かるように示し、その立体化学になる理由を反応機構に基づき説明せよ。反応によりエナンチオマーも同時に生成する場合はその構造式も示せ。



(3) スチレンのカチオン重合においては、連鎖移動により以下に示す末端構造を有する高分子鎖が生成し得る。この末端構造を与える反応について、反応機構を示しながら説明せよ。



選択問題

問 9. 以下の設問 (1) ~ (3) に答えよ。必要があれば次の数値を用いよ。

$$\log 2.0 = 0.30, \log 3.0 = 0.48, \log 5.0 = 0.70, \log 7.0 = 0.85,$$

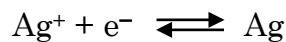
$$\log 11.0 = 1.04$$

$$\sqrt{2.0} = 1.41, \sqrt{3.0} = 1.73, \sqrt{5.0} = 2.24, \sqrt{7.0} = 2.65,$$

$$\sqrt{10} = 3.16, \sqrt{11} = 3.32$$

(1) Fe^{2+} 水溶液 (濃度 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) から水酸化物沈殿 ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) が生成する pH を求めよ。空気酸化等による Fe^{2+} の Fe^{3+} への変化はないものと仮定し、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ のみが水酸化物沈殿として生成するものと仮定する。なお、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の溶解度積は $K_{\text{sp}} = 8.0 \times 10^{-16}$ である。

(2) アンモニア水溶液 (濃度 0.10 mol L^{-1}) における見掛け電位 $E^{\text{v}}(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ を求める。銀イオンの還元反応と標準酸化還元電位 $E^{\text{v}}(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ は次の通りである。



$$E^{\text{v}}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.799 \text{ V}$$

(i) Ag の全濃度に対する遊離 Ag^+ の分率 (α_0) を求めよ。なお、銀アンミン錯体の逐次生成定数は $K_{\text{f1}} = 2.5 \times 10^3$ 、 $K_{\text{f2}} = 1.0 \times 10^4$ である。

(ii) 見掛け電位 $E^{\text{v}}(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ を求めよ。

(3) 均一沈殿法について説明せよ。