

2024年 2月 19日実施

2024年度（春季）  
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）

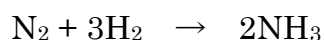
〔注意〕 ＊合図があるまでこのページをめくらないこと。

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5～8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) いずれも完全気体である  $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{NH}_3$  の分圧がそれぞれ  $p_{\text{N}_2}$ 、 $p_{\text{H}_2}$ 、 $p_{\text{NH}_3}$  のとき、以下の反応の 298.15 K における反応ギブズエネルギーを求めよ。



ただし、298.15 K における  $\text{NH}_3$  の標準生成ギブズエネルギーを  $\Delta_f G^\circ$ 、気体定数を  $R$  とする。

- (2) 水素分子の振動エネルギーは、次式で与えられる。ただし、 $h$  はプランク定数、 $k_f$  は結合の力の定数、 $\mu$  は換算質量である。軽水素 (H) と重水素 (D) の質量をそれぞれ  $m_{\text{H}}$ 、 $m_{\text{D}}$  としたとき、 $\text{H}_2$  の隣接する振動エネルギー準位間の差 ( $\Delta E_{\text{H}_2}$ ) に対する、 $\text{D}_2$  の隣接する振動エネルギー準位間の差 ( $\Delta E_{\text{D}_2}$ ) の比を答えよ。なお、 $\text{H}_2$  と  $\text{D}_2$  の  $k_f$  は同じであるとする。

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \frac{h}{2\pi} \omega$$

$$\omega = \sqrt{\frac{k_f}{\mu}}$$

$$v = 0, 1, 2 \dots$$

- (3) 気相中での物質 A から物質 B への反応は 2 次反応とする。反応物 A の初期濃度を 3 倍にしたとき、反応の初速度は何倍となるか答えよ。ただし、生成物 B の初期濃度は 0 とする。

### 基礎問題（必答）

問 2. 以下の設問 (1) ~ (4) に答えよ。

(1)  $O_2$  が常磁性の分子であることを、分子軌道のエネルギー準位図を用いて説明せよ。

(2) ホスホン酸  $H_3PO_3$  の  $pK_a$  が 1.8 であることから、ホスホン酸の構造を予測し、その構造式を記せ。そのように考えた理由を、ポーリングの規則に基づいて説明せよ。

(3) 次の文章の (ア) ~ (エ) に相応しい用語を記せ。

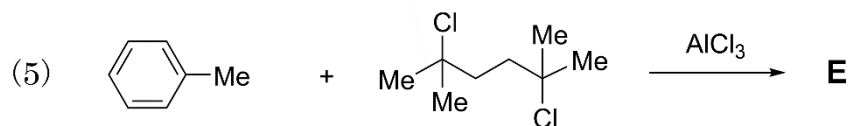
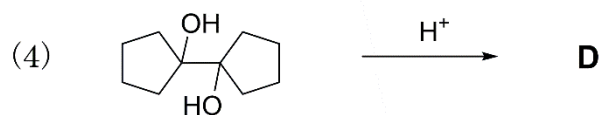
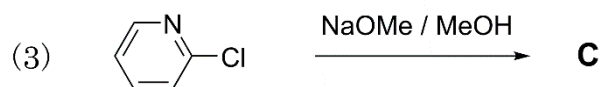
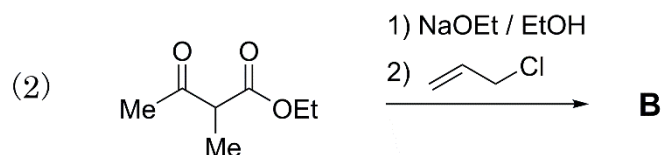
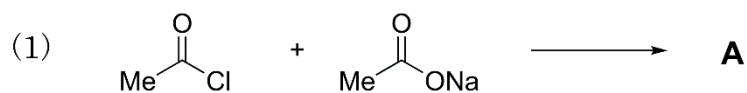
閃亜鉛鉱型構造の  $ZnS$  は、 $S^{2-}$  が (ア) を引き延ばした格子をとり、その (イ) の半分のサイトに  $Zn^{2+}$  が存在している。各イオンは、隣接する (ウ) 個の対イオンと隣接しており、単位格子に含まれる  $ZnS$  は (エ) 個である。

(4) アルカリ金属の水素化物  $M$  は、水と反応し水素を発生する。下表に示すポーリングの電気陰性度から、 $LiH$ 、 $NaH$ 、 $KH$  のうち水と最も穏やかに反応する水素化物はどれか、予想せよ。また、その様に予想した理由を記せ。

原子	H	Li	Na	K
ポーリングの電気陰性度	2.20	0.98	0.93	0.82

### 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~E** 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. 以下の設問 (1) と (2) に答えよ。必要があれば次の数値を用いよ。

$$\text{気体定数 } (R) = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{ファラデー定数 } (F) = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$$

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

$$\log 11.0 = 1.04,$$

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

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

(1) リン酸水素二ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、式量 142) とリン酸二水素カリウム ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、式量 136) を使用して、イオン強度 0.10、pH7.60 の緩衝液を 500 mL 調製する。リン酸二水素カリウムの必要量は何 g か求めよ。なお、リン酸の酸解離定数を各々  $\text{p}K_{\text{a}1} = 1.96$ 、 $\text{p}K_{\text{a}2} = 7.12$  および  $\text{p}K_{\text{a}3} = 12.3$  とする。

(2) 吸光光度法に関する以下の問に答えよ。

(i) ランバート・ベールの法則を説明せよ。

(ii) 吸光光度法により分析実験を行う場合の注意点を説明せよ。

## 選択問題

問 5. 次の文を読み、設問 (1) ~ (4) に答えよ。

一次元 ( $x$ 軸上) で自由に並進運動をしている粒子のシュレーディンガー方程式と、その一般解 $\psi(x)$ は、それぞれ次式で与えられる。ただし、 $h$ はプランク定数、 $m$ は粒子の質量、 $k = \frac{2\pi}{h}\sqrt{2mE}$ である。

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + E\psi(x) = 0$$

$$\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx$$

ここで、長さ  $L$  ( $0 \leq x \leq L$ ) の一次元の箱の中に閉じ込められた粒子の波動関数を考える。すなわち、 $0 \leq x \leq L$ 以外の領域ではポテンシャルエネルギーが無限大であり、粒子が存在できない。このとき、粒子の波動関数 $\psi_n(x)$ は次式で与えられる。 $n$ は量子数である。

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad (n = 1, 2, 3 \dots)$$

- (1)  $\psi_n(x)$ を求めよ。また、その導出過程も記せ。
- (2) (i)  $n=1$  と (ii)  $n=2$  のとき、 $x = \frac{L}{2}$  の位置に粒子が存在する確率密度をそれぞれ求めよ
- (3) 一次元の箱の中に閉じ込められた粒子のエネルギーを求めよ。また、その導出過程も記せ。
- (4) 量子数 $n$ が大きくなるにつれて、 $n$ と  $n+1$  に相当する準位のエネルギー差は、大きくなるか小さくなるか、理由とともに答えよ。

## 選択問題

問 6. 第 10 族であるニッケルの錯体に関する下記の設問 (1) ~ (4) に答えよ。

(1)  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$  の日本語名称と構造式を記せ。en はエチレンジアミン (1,2-エタンジアミン) を示す。日本語名称はニッケルの酸化数が分かるように記すこと。また、構造異性体が存在する場合は、その違いが分かるように全ての構造式を書き、その立体構造を示す記号を記せ。

(2)  $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  の水溶液に徐々にエチレンジアミン (en) を加えていくと、溶液は緑色から薄青色、青紫色、赤紫色の順に変化する。その反応は 1~3 の逐次反応式で表される。それぞれの平衡定数を  $K_1$ 、 $K_2$ 、 $K_3$ 、逐次錯生成 (安定度) 定数を  $\beta_1$ 、 $\beta_2$ 、全錯生成 (安定度) 定数  $\beta_3$  とする。 $\log \beta_1 = 7.6$ 、 $\log \beta_2 = 14.0$ 、 $\log \beta_3 = 18.3$  のとき  $K_2$  と  $K_3$  を求めよ。



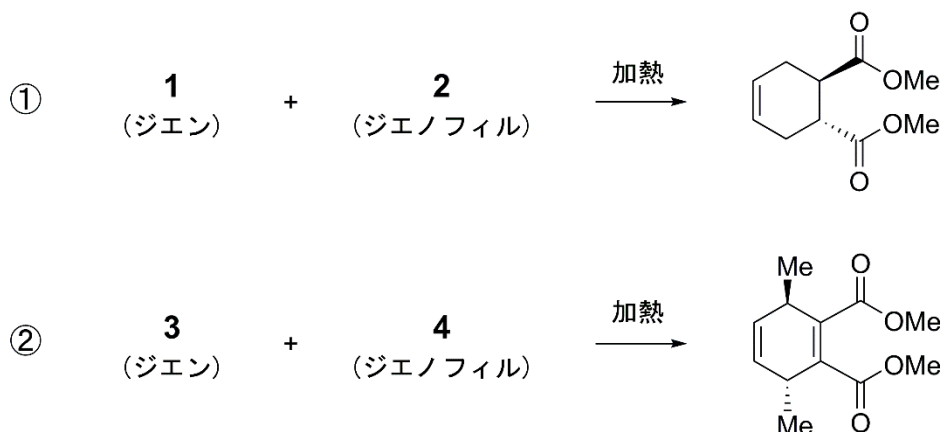
(3) 四配位錯体は平面正方形構造もしくは四面体型構造をとる。 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  が平面正方形構造をとる理由を、配位子場安定化エネルギーの観点から説明せよ。

(4)  $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (bpy = 2,2'-ビピリジン) は、 $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$  にモル吸光係数  $\varepsilon = 2.0 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  の強い光吸収を示す。この光吸収が大きなモル吸光係数を示す理由を説明せよ。

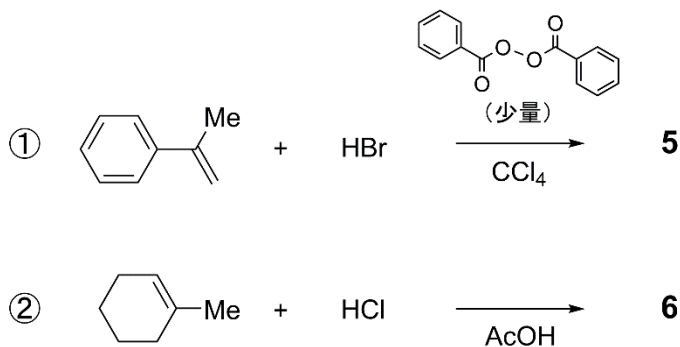
## 選択問題

問 7. 以下の設問 (1) ~ (3) に答えよ。

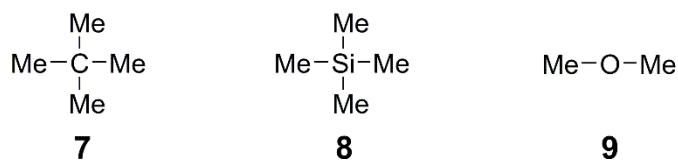
(1) 次の Diels-Alder 反応①および②における反応物 (ジエン **1**, **3**, およびジエノフィル **2**, **4**) の構造式を、それらの立体化学が明確になるように示せ。



(2) 次の反応①および②における主生成物 **5** および **6** の構造式を示せ。また、それらの生成物が得られる理由を、反応機構および反応の選択性の観点から説明せよ。



(3) 次の化合物 **7** ~ **9** を、400 MHz  $^1\text{H}$  NMR スペクトル (溶媒:  $\text{CDCl}_3$ , 温度: 300 K) において高周波数側 (低磁場側) に共鳴ピークを示す順に並べよ。また、その順になる理由を説明せよ。





## 選択問題

問 8. 以下の設問 (1) と (2) に答えよ。必要があれば次の数値を用いよ。

$$\text{気体定数 } (R) = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{ファラデー定数 } (F) = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$$

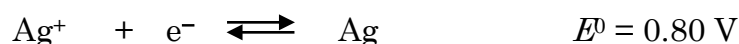
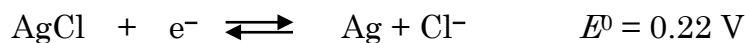
$$\log 2.0 = 0.30, \log 3.0 = 0.48, \log 5.0 = 0.70, \log 7.0 = 0.85,$$

$$\log 11.0 = 1.04,$$

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

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

(1) 次の 2 つの半反応の標準酸化還元電位 (25 °C) から AgCl の溶解度積を有効数字 2 桁で求めよ。



(2) 質量分析 (MS) 法に関する以下の間に答えよ。

(i) 質量分析装置は大まかには「イオン化部」、「質量分離部」および「検出部」から構成される。「質量分離部」で使用されている 3 種類の形式の名称を記せ。また、そのうちの 1 種類について質量分離の原理や機構を説明せよ。

(ii) 液体クロマトグラフィー (LC) と MS をオンライン結合し、MS を検出器として使用する LC-MS を開発する際の問題点について説明せよ。

(iii) 上記(ii)の問題点に対応し、LC-MS で主に使用されている 2 種類のイオン化法の名称を記せ。