

2022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5～9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。なお、必要であれば $\log_e 2 = 0.693$ 、 $\log_e 3 = 1.10$ 、 $\log_e 5 = 1.61$ 、気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を用いよ。

(1) 300 K、101 kPa にて、1.00 mol のアルゴンと 1.00 mol の窒素を混合したときの混合ギブズエネルギーを計算し、その値を有効数字二桁でしるせ。また、導出過程もしるすこと。

(2) 水素原子の 1s オービタルの関数は、

$$\psi_{1s} = N_{1s} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

である。ここで、 N_{1s} は規格化定数、 a_0 はボーア半径である。この関数を規格化し、 N_{1s} を a_0 を用いてしるせ。必要であれば、次の公式を用いよ。

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \quad (n \text{ は正の整数}) \quad \int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \left(\frac{\pi}{4a}\right)^{\frac{1}{2}}$$

(3) 反応速度定数 $k = 0.050 \text{ s}^{-1}$ の一次反応における半減期 $t_{1/2}$ および時定数 τ を求め、その値を有効数字二桁でしるせ。

基礎問題（必答）

問 2. 以下の設問 (1) ~ (3) に答えよ。

(1) CaF_2 に関する下記の設問 ① ~ ③ に答えよ。

① CaF_2 の結晶構造の名称を記せ。また、この結晶構造における Ca^{2+} まわりと F^- まわりのそれぞれの配位数を答えよ。

② 下記の表の値を用いて、 CaF_2 の格子エンタルピーを求めよ。

CaF_2 の生成	$-1228 \text{ kJ mol}^{-1}$	Ca(g) から $\text{Ca}^+(\text{g})$ へのイオン化	590 kJ mol^{-1}
Ca(s) の昇華	178 kJ mol^{-1}	$\text{Ca}^+(\text{g})$ から $\text{Ca}^{2+}(\text{g})$ へのイオン化	1145 kJ mol^{-1}
F_2 の結合解離	158 kJ mol^{-1}	F(g) への電子付加	-328 kJ mol^{-1}

③ CaF_2 は工業的なフッ素源として用いられている。 CaF_2 と H_2SO_4 の化学反応式を記せ。

(2) 酸塩基に関する下記の設問 ① ~ ③ に答えよ。

① 全てのブレンステッド塩基はルイス塩基でもあることを説明せよ。

② HBr と HI の $\text{p}K_a$ はそれぞれ-9と-11である。しかし、水に溶解した場合には、その酸性度を比較することが出来ない。その理由を説明せよ。

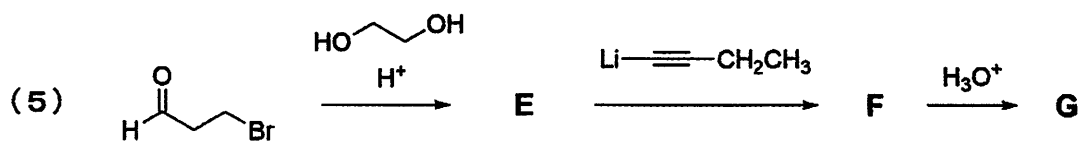
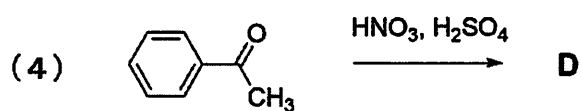
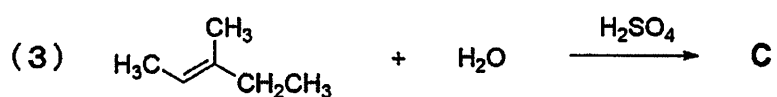
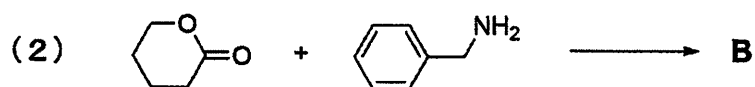
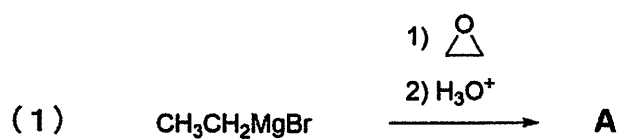
③ H_3BO_3 の水溶液中における酸塩基平衡の化学反応式を記せ。立体構造が分かるように構造式を用いて、化学反応式を書くこと。

(3) 18族元素は反応性に乏しいが、 Xe は F_2 と直接反応して、 XeF_2 や XeF_4 などの化合物をつくる。原子価殻電子対反発 (VSEPR) モデルの考え方に基づいて、 XeF_2 と XeF_4 の構造を説明せよ。必ず立体構造が分かるように構造式を用い、非共有電子対を書いて説明すること。

基礎問題（必答）

問 3. 以下の反応（1）～（5）における主生成物 **A**～**G** の構造式を示せ。

また、反応（1）～（5）の生成物にいたる反応機構を、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) ~ (2) に答えよ。

(1) 25 °Cにおいて、 Cu^{2+} を0.050 g含む濃度 0.30 mol L^{-1} の塩酸1.00 Lに硫化水素を飽和させる。次の①、②に答えよ。

- ① 硫化水素が水溶液中で硫化物イオンと水素イオンに解離する反応のモル濃度平衡定数 K を、硫化水素、硫化物イオン、水素イオンのモル濃度を用いて表せ。
- ② 硫化水素を飽和させたとき、溶液中に溶けている Cu^{2+} は何 g か。上記①の K を $1.20 \times 10^{-21} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ 、硫化水素の飽和濃度を 0.10 mol L^{-1} 、銅のモル質量を 63.55 g mol^{-1} 、硫化銅の溶解度積を $6.0 \times 10^{-36} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ とする。

(2) 機器分析に関する以下の文①~⑤を読み、下線部の記述が正しければ○を、誤っていれば正しい記述を解答用紙に記せ。

- ① 紫外可視分光光度計で重水素放電管は紫外域の光源として用いられる。
- ② 蛍光光度計の測光部は励起光の光軸上に配置される。
- ③ 核磁気共鳴スペクトルにおいて化学シフトはピークの分裂を引き起こす。
- ④ 質量分析法における電子イオン化は固体試料に適したイオン化法である。
- ⑤ 逆相液体クロマトグラフィーでは移動相よりも固定相の方が高極性である。

選択問題

問 5. 以下の文章を読み、設問 (1) ~ (4) に答えよ。

1 分子反応 $A \rightarrow P$ がリンデマン・ヒンシェルウッド機構に従う場合、次の①~③の素反応で進行する。



反応物質を A、生成物質を P、エネルギー的に励起された状態の分子を A^* とする。また、物質 A、P、 A^* の濃度はそれぞれ $[A]$ 、 $[P]$ 、 $[A^*]$ である。

- (1) ①~③の各素反応において、 A^* の生成速度 $d[A^*]/dt$ をしるせ。
- (2) A^* の生成速度に定常状態近似を適用して、P の生成速度 $d[P]/dt$ を $[A]$ および k_1 、 k_1' 、 k_2 を用いてしるせ。
- (3) A がきわめて高濃度となる条件で反応次数を見積もったところ、この反応は 1 次の速度式にしたがった。このときの反応速度定数を求めよ。
- (4) A がきわめて低濃度となる条件で反応次数を見積もったところ、この反応は 2 次の速度式にしたがった。このときの反応速度定数を求めよ。

選択問題

問 6. 分子の量子化学計算に関する下記の設問 (1) ~ (5) に答えよ。

- (1) ハートリー・フォック (HF) 計算から得られる占有軌道エネルギーの符号を反転した値は、イオン化エネルギーの良い近似値として用いられることがある (クーブマンズの定理)。他方、仮想 (非占有) 軌道エネルギーは、電子親和力の良い近似値にはまったくならない。この HF 計算から得られるイオン化エネルギーと電子親和力の違いを、軌道緩和と電子相関の 2 つの観点から簡潔に述べよ。
- (2) GAUSSIAN などのプログラムを用いると、分子の構造最適化計算が容易に行える。こうして得られる安定構造および遷移状態構造は、ポテンシャルエネルギー曲面上ではどのような形状として示されるか簡潔に述べよ。また、安定構造および遷移状態構造の振動数の違いについて簡潔に述べよ。
- (3) 密度汎関数理論 (DFT) では、汎関数として B3LYP が標準的に用いられている。しかし、B3LYP+D3 がベンゼン環のスタッキングの記述に、一方、CAM-B3LYP が電荷移動励起エネルギーの算定に使われるなど、B3LYP の補正版が選択される例がある。B3LYP+D3、CAM-B3LYP の各々について、どのような補正が加えられているかを簡潔に述べよ。
- (4) 溶媒効果を含める手法に連続誘電体モデル (PCM) がある。
 $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{F}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{F} + \text{Cl}^-$ の $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応は、気相条件での計算では反応前錯体と反応後錯体が生じる。しかし、PCM による水和条件では、気相反応で見られた錯体を経ずに、遷移状態を超えて反応が起こる。その理由を簡潔に述べよ。
- (5) 励起状態の計算においては、6-31G*基底よりも diffuse (拡散) 関数を補った 6-31+G*基底の方が実験値に近い算定値を与えることが多い。その理由を簡潔に述べよ。

選択問題

問 7. Ni(II)錯体は四配位平面正方形、四配位四面体型、六配位八面体型などの多様な配位構造をとることが出来る。Ni(II)錯体に関する以下の設問(1)～(4)に答えよ。

- (1) $[\text{Ni}(\text{tmen})(\text{acac})]^+$ と $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ の配位構造が明らかになるように構造式を記せ。立体異性体が存在する場合には、全ての異性体の構造式を記し、その構造を示す記号を書くこと。tmen は *N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン、acac はアセチルアセトナト、en はエチレンジアミンの略号である。

- (2) Ni(II)錯体の平面正方形構造、正四面体型構造、正八面体型構造のうち、反磁性を示す構造の 3d 軌道のエネルギー準位図を書き、電子配置を記せ。

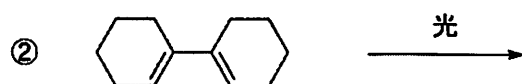
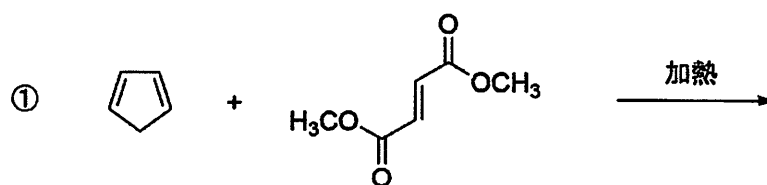
- (3) $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ と $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ のうち、d-d 遷移に由来する光吸収をより長波長側に示す錯体はどちらか。その理由とともに答えよ。

- (4) $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ は四面体型、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ は平面正方形構造をとる。両者の配位構造の違いを、配位子の分光化学系列を用いて説明せよ。

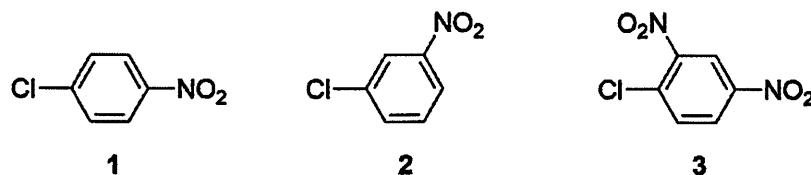
選択問題

問 8. 以下の設問 (1) ~ (3) に答えよ。

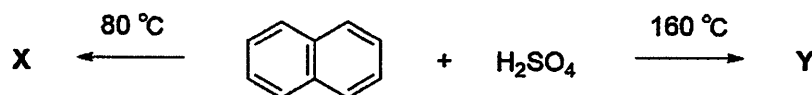
- (1) 次の反応① (Diels-Alder 反応) および② (電子環状反応) における主生成物の構造式を、それらの立体化学が分かるように示せ。反応によりエナンチオマーも同時に生成する場合はその構造式も示せ。



- (2) 次の化合物 1~3 を、メタノール中でのナトリウムメトキシドによる求核置換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。



- (3) 次に示すように、ナフタレンのスルホン化においては、反応温度の違いにより異なる生成物が得られる。80 °C における主生成物 X および 160 °C における主生成物 Y の構造式を示せ。また、それらの異なる化合物が得られる理由を説明せよ。



選択問題

問 9. 以下の設問 (1) ~ (2) に答えよ。

(1) 25 °C において、フタル酸水溶液 (濃度 0.10 mol L^{-1}) を同濃度の水酸化ナトリウム水溶液で滴定する。次の①、②に答えよ。

フタル酸、およびその解離体は H_2A 、 HA^- 、 A^{2-} のように略記せよ。フタル酸の $\text{p}K_{\text{a}1} = 2.92$ 、 $\text{p}K_{\text{a}2} = 5.41$ 、水のイオン積 $K_{\text{w}} = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ とする。解答にあたっては、モル濃度平衡定数、物質収支および電荷均衡をそれぞれ式で示し、適切な仮定を導入して pH を求めること。

① 滴定前のフタル酸水溶液の pH を求めよ。

② 第一当量点における pH を求めよ。フタル酸は全て HA^- として存在するとしてよい。

(2) ダブルビーム型紫外可視分光光度計の概要を述べよ。特に、装置構成、吸光度の算出方法、並びに吸収スペクトルの取得方法について述べること。必要あれば図を用いても良い。