

2022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) アルゴンが完全気体であると仮定する。300 K、101 kPa の圧力で容積 1.0 dm<sup>3</sup> の容器に入っているアルゴンを、同じ温度にて 2.0 dm<sup>3</sup> まで膨張させたときのエントロピー変化を計算し、有効数字二桁でしるせ。必要であれば次の数値を用いよ。

気体定数  $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $\log_e 2 = 0.693$ 、 $\log_e 3 = 1.10$ 、 $\log_e 5 = 1.61$

- (2) 原子 X および Y からなる二原子分子 XY の振動エネルギーは、調和振動子モデルにより次式で表される。

$$E_v = \frac{h}{2\pi} \left( \frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad \text{ここで } v = 0, 1, 2 \dots$$

$h$  はプランク定数、 $\mu$  は換算質量、 $k$  は力の定数である。原子 X および Y の質量をそれぞれ  $m_X$  および  $m_Y$  とする。次の問 i・ii に答えよ。

- i.  $\mu$  を  $m_X$  および  $m_Y$  を用いてしるせ。
- ii. 二原子分子 XY は、絶対零度においても振動エネルギーを持つ。そのエネルギーを  $h$  および  $\mu$ 、 $k$  でしるせ。

- (3) 次の素反応からなる化学反応について考える。ただし I は反応中間体である。



次の問 i・ii に答えよ。

- i. 素反応(1)において、A の初濃度を  $[A]_0$ 、I の初濃度を 0 としたとき、時刻  $t$  における A の濃度  $[A]$  を表す式を  $[A]_0$ 、 $t$ 、 $k_1$  でしるせ。
- ii. 反応中間体 I について定常状態近似を適用し、時刻  $t$  における P の濃度  $[P]$  を表す式を  $[A]_0$ 、 $t$ 、 $k_1$  でしるせ。

## 基礎問題（必答）

問 2. 以下の設問 (1) ~ (3) に答えよ。

(1) 次の文章を読み、(あ) ~ (か) にあてはまる用語または数字を答えよ。

硫化亜鉛鉱物の結晶には、閃亜鉛鉱型構造とウルツ型構造という多形が存在する。閃亜鉛鉱型構造では  $S^{2-}$  が (あ) 構造を形成し、その (い) 間隙の  $1/2$  に  $Zn^{2+}$  が存在する。一方、ウルツ型構造では  $S^{2-}$  が (う) 構造を形成し、その (い) 間隙の  $1/2$  に  $Zn^{2+}$  が存在する。いずれの構造でも  $Zn^{2+}$  の配位数は (え) である。一つの単位格子に含まれる  $Zn^{2+}$  は、閃亜鉛鉱型構造では (お) 個であるのに対し、ウルツ型では (か) 個である。

(2) 亜塩素酸  $HClO_2$  に関する次の問 i ~ iii に答えよ。

i. 亜塩素酸イオンの立体構造を、原子価殻電子対反発 (VSEPR) モデルの考え方に基づいて説明せよ。

ii. 酸性水溶液中での亜塩素酸イオンの平衡電極電位から、亜塩素酸イオンが自発的に不均化するか否か、その理由と共に答えよ。



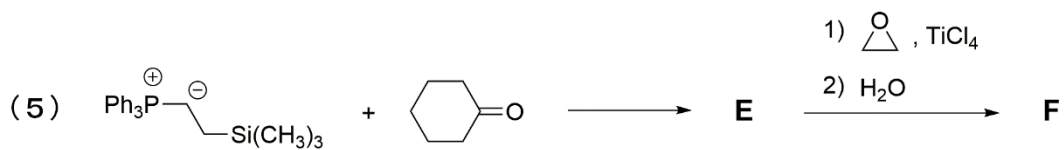
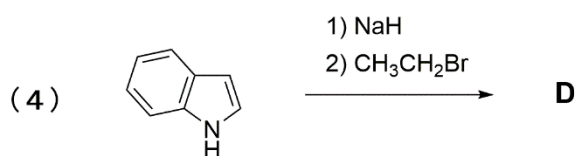
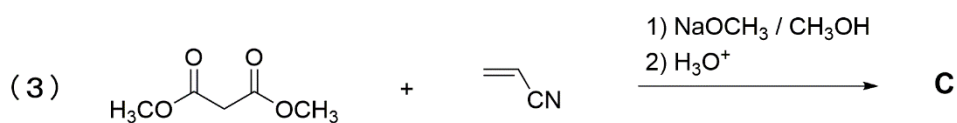
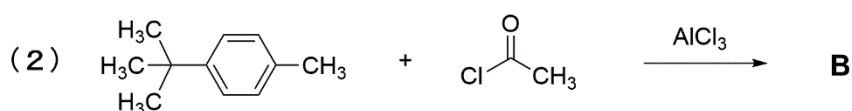
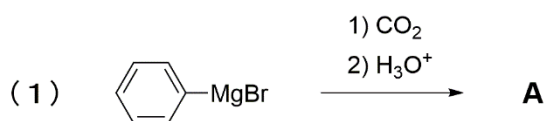
iii. ポーリングの規則に基づいて、亜塩素酸の  $pK_a$  を推定せよ。

(3) 下表に 6 族元素の電子配置と原子半径を示す。Cr から Mo になると原子半径が著しく大きくなるのに対して、Mo と W の原子半径の差はわずかに  $1 \text{ pm}$  である。このように、同族で高周期になるときに予想よりも原子半径が小さくなる現象の名称と、そのような現象が生じる理由を説明せよ。

元素	電子配置	原子半径/pm
${}_{24}\text{Cr}$	$[\text{Ar}](3d)^5(4s)^1$	129
${}_{42}\text{Mo}$	$[\text{Kr}](4d)^5(5s)^1$	140
${}_{74}\text{W}$	$[\text{Xe}](4f)^{14}(5d)^4(6s)^2$	141

### 基礎問題（必答）

問 3. 以下の反応 (1) ~ (5) における主生成物 **A**~**F** の構造式を示せ。また、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) 銀(I)イオンに 2 分子のエチルアミン (EA) が段階的に配位する際の逐次生成定数を  $K_{f1} = 3.1 \times 10^3$ 、 $K_{f2} = 1.0 \times 10^4$  とする。以下の設問 i ~ iii に答えよ。

i. 全生成定数  $\beta$  を求めよ。

ii.  $0.50 \text{ mol L}^{-1}$  EA 溶液に、銀(I)イオンを全濃度が  $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  となるように加えた。 $\text{Ag}^+$ 、 $[\text{Ag}(\text{EA})]^+$ 、 $[\text{Ag}(\text{EA})_2]^+$  の平衡濃度をそれぞれ求めよ。

iii. 上記②の計算で、錯生成に伴う  $[\text{EA}]$  の減少を無視して計算できる理由を定量的に説明せよ。

(2) 定量分析における「検出限界」と「定量下限」についてそれぞれ説明せよ。さらに、検出対象を含まないブランク溶液、および検量線作成用の一連の標準溶液を用い、検出限界および定量下限を求める手順を説明せよ。

## 選択問題

問 5. 以下の文章を読み、設問 (1) ~ (4) に答えよ。

純物質の固体-液体の平衡に関する熱力学を考える。

ある物質が圧力  $p$ 、温度  $T$  の条件下で固体と液体の相状態の平衡にあるとき、融解エントロピー変化を  $\Delta_{\text{fus}}S$ 、融解のときのモル体積の変化を  $\Delta_{\text{fus}}V$  とすると、次のクラペイロンの式：

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}}S}{\Delta_{\text{fus}}V} \quad \text{— 式①}$$

が成り立つ。また、図に水の状態図（相図）の概形を示す。

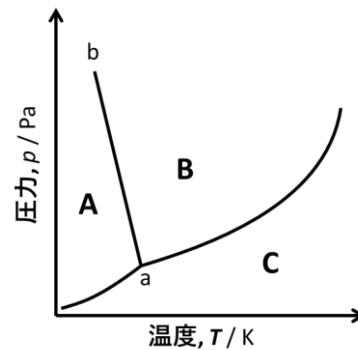


図. 水の状態図（概形）

- (1) 融解は温度  $T$  で起こり、モル転移エンタルピー  $\Delta_{\text{fus}}H$  を伴う。式①の  $\frac{dp}{dT}$  を  $\Delta_{\text{fus}}H$  を用いて表せ。
- (2)  $\Delta_{\text{fus}}H$  と  $\Delta_{\text{fus}}V$  が  $T$  と  $p$  に依存しない定数とみなして、設問(1)で求めた  $\frac{dp}{dT}$  を積分せよ。ただし、圧力が  $p^*$  のときの融点を  $T^*$ 、圧力が  $p$  のときの融点を  $T$  とせよ。
- (3) 図に水の状態図（相図）の概形を示す。図中の領域 A、B、C における物質の状態の名称をそれぞれ記せ。
- (4) 図中の点 a と点 b を結んだ境界線が水では負の傾きとなる理由を説明せよ。

## 選択問題

問 6.  $\pi$  電子系に対するヒュッケル近似に関する下記の設問 (1) ~ (6) に答えよ。

(1)  $x = (\alpha - E)/\beta$  としたときの 1,3-ブタジエンの永年方程式を示せ。ここで、 $\alpha$ 、 $\beta$  はそれぞれクーロン積分、共鳴積分であり、 $E$  は求められるエネルギーを表す。

(2) 設問(1)の方程式を解くとエネルギーの低い順に  $E_1 = \alpha + \beta(\sqrt{5}+1)/2$ 、 $E_2 = \alpha + \beta(\sqrt{5}-1)/2$ 、 $E_3 = \alpha - \beta(\sqrt{5}-1)/2$ 、 $E_4 = \alpha - \beta(\sqrt{5}+1)/2$  が得られる。これらのエネルギーに対応する軌道  $\psi_1$ 、 $\psi_2$ 、 $\psi_3$ 、 $\psi_4$  のエネルギーダイアグラムに 4 つ  $\pi$  電子の占有状態をスピンの含めて図示せよ。なお、図 1 にエネルギーダイアグラムの例を示す。回答は、図 1 にならって示すこと。また、全エネルギーを  $\alpha$  と  $\beta$  を使って記せ。

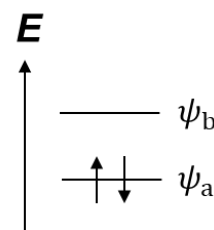


図 1. エネルギーダイアグラムの例

(3) エチレンのエネルギーは  $2\alpha + 2\beta$  である。エチレン 2 個のエネルギーと比較したときの 1,3-ブタジエン共鳴安定化エネルギーを記せ。

(4) 設問(1)と同じく  $x$  を用いて、シクロブタジエン (図 2) の永年方程式を示せ。なお、2 重結合は形式的に 1-2 と 3-4 の炭素原子間にあるとする。

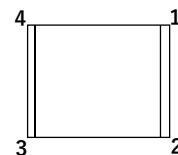


図 2. シクロブタジエン

(5) 設問(4)の方程式を解くとエネルギーの低い順に  $E_1 = \alpha + 2\beta$ 、 $E_2 = E_3 = \alpha$ 、 $E_4 = \alpha - 2\beta$  が得られる。これらのエネルギーに対応する軌道  $\psi_1$ 、 $\psi_2$ 、 $\psi_3$ 、 $\psi_4$  のエネルギーダイアグラムに 4 つ  $\pi$  電子の占有状態をスピンの含めて図示せよ。解答は、図 1 のエネルギーダイアグラムの例にならって示すこと。また、全エネルギーを  $\alpha$  と  $\beta$  を使って記せ。

(6) 設問(3)と同様、エチレン 2 個のエネルギーと比較したときのシクロブタジエン共鳴安定化エネルギーを記せ。

## 選択問題

問 7. 以下の設問 (1) ~ (5) に答えよ。

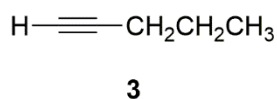
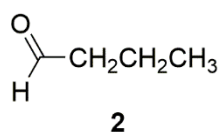
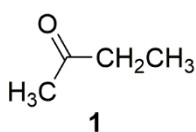
- (1) 塩化クロム(Ⅲ)六水和物は、実際には  $trans-[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$  で表される構造をもつ、緑色の結晶である。 $trans-[CrCl_2(H_2O)_4]Cl$  の構造式と IUPAC 名称 (日本語) を記せ。
- (2) 塩化クロム(Ⅲ)六水和物を水に溶かすと緑色の水溶液になるが、ゆっくりと濃い紫色へ変化し、 $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$  が生成する。このように、クロム(Ⅲ)錯体の配位子置換の反応速度が遅い理由を説明せよ。
- (3)  $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$  と  $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$  の水溶液の、可視領域におけるモル吸光係数  $\epsilon$  を比較すると、 $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$  は、 $\epsilon = \sim 20 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  であるのに対して、 $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$  は、 $\epsilon < 1 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  と非常に小さい。両者のモル吸光係数が大きく異なる理由を説明せよ。
- (4) クロム(Ⅱ)錯体  $[Cr(OH_2)_6]^{2+}$  はヤーン・テラー歪み (正方歪み) を示す。六配位正八面体型の場合とヤーン・テラー歪みを生じた場合の、 $[Cr(OH_2)_6]^{2+}$  の d 軌道のエネルギー準位図にそれぞれ電子配置を示し、 $[Cr(OH_2)_6]^{2+}$  がヤーン・テラー歪みを示す理由を説明せよ。
- (5) クロム(0)のカルボニル錯体  $Cr(CO)_6$  は六配位八面体型構造をとるが、鉄(0)のカルボニル錯体  $Fe(CO)_5$  は五配位三方両錐型構造である。両者の配位数が異なる理由を説明せよ。



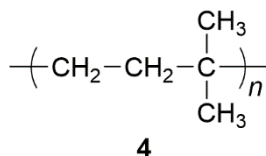
## 選択問題

問 8. 以下の設問 (1) ~ (3) に答えよ。

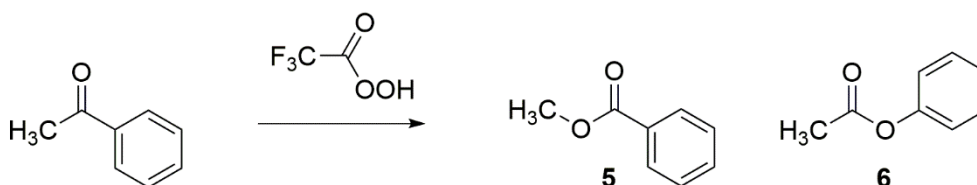
- (1) 次の化合物 **1**~**3** の  $^1\text{H NMR}$  スペクトルにおいて観測されるシグナル (化学シフト、積分強度比、分裂パターン) をそれぞれ予想し、**1**~**3** の構造が  $^1\text{H NMR}$  スペクトルによりどのように区別されるか説明せよ。



- (2)  $-130^\circ\text{C}$ において 3-メチル-1-ブテン (3-methyl-1-butene) のカチオン重合 (開始剤:  $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3$ ) を行うと、次の高分子化合物 **4** が得られる。反応機構を示し、**4** が得られる理由を説明せよ。



- (3) 次の反応 (Baeyer-Villiger 酸化) において、化合物 **5** と化合物 **6** のどちらが優先的に生成するか答えよ。また、反応機構を示し、その化合物が優先的に生成する理由を説明せよ。



### 選択問題

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

$$\sqrt{10} = 3.16, \log_{10} 2 = 0.30, \log_{10} 3 = 0.48, \log_{10} 11 = 1.04$$

- (1) いずれも濃度が  $0.200 \text{ mol L}^{-1}$  の酢酸水溶液  $200 \text{ mL}$  と酢酸ナトリウム水溶液  $300 \text{ mL}$  を混合した緩衝液の pH を求めよ。また、この緩衝液に濃度  $1.00 \text{ mol L}^{-1}$  の塩酸を  $5.00 \text{ mL}$  加えたときの pH を求めよ。ただし、酢酸の  $\text{p}K_{\text{a}} = 4.56$  とし、酢酸の電離度は十分小さいものとする。
- (2) 吸光光度計を用いてある試料の透過率を測定したところ 10%であった。この試料を 2 倍希釈して同様に測定した時の透過率は何%か、整数値で求めよ。
- (3) サイズ排除クロマトグラフィーの原理を説明せよ。「浸透限界」および「排除限界」の語を必ず用いること。必要あれば図を用いても良い。