

2023年 2月 20日実施

2023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。

(1) 気体水素の圧力が 300 K において等温的に 1.0 atm から 10.0 atm まで増えるときの、モルギブズエネルギーの変化を計算せよ。ただし、気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $\ln 10 = 2.30$ とする。

(2) 長さ L ($0 \leq x \leq L$) の一次元の箱の中に閉じ込められた質量 m の粒子の波動関数 $\psi_n(x)$ は、次式で与えられる。

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

ここで、 n は量子数である。次の設問 i と ii に答えよ。ただし、箱の中の粒子のポテンシャルエネルギーは 0 とする。

i. $n = 1$ および $n = 2$ のときの、 $x = \frac{L}{2}$ の位置における粒子の存在確率密度をそれぞれ求めよ。

ii. 粒子の運動エネルギーの零点エネルギーを求めよ。ただし、その導出過程も示すこと。

(3) 多くの反応において、反応速度定数 k_r と絶対温度 T の間には、次のアレニウスの式が成り立つ。

$$\ln k_r = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

ここで、 R は気体定数、 A はアレニウスパラメーター、 E_a は反応の活性化エネルギーである。

ある反応系の温度を 25.0 °C から 50.0 °C に上昇させたところ、反応速度が 4 倍となった。このとき、この反応の E_a (J mol^{-1}) を求めよ。ただし、この反応の $A = 4.00 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ であり、気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $\ln 2 = 0.693$ とする。

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）～（こ）にあてはまる用語または数字を答えよ。

二元系イオン結晶には、陰イオンが最密充填構造を広げた構造をとり、その間隙に陽イオンが存在する構造がある。例えば、塩化ナトリウム型構造における Cl^- は、（あ）最密充填構造と見なすことができ、その全ての（い）間隙を Na^+ が占めている。閃亜鉛鉱型構造も、同じく（あ）最密充填構造を広げた構造を S^{2-} がとり、（う）間隙の半分を Zn^{2+} が占めている。ヒ化ニッケル構造では、 As^{2-} は（え）最密充填構造をとっていると見なすことができ、その（お）間隙を Ni^{2+} が占めている。一方、塩化セシウム型構造は、最密充填構造ではない（か）格子の頂点を Cl^- が占め、その（き）間隙を Cs^+ が占めている。陽イオンと陰イオンのイオン半径比 γ が、 $\gamma = 0.732 \sim 1$ のときは（く）型構造、 $\gamma = 0.414 \sim 0.732$ のときは（け）型構造、 $\gamma = 0.225 \sim 0.414$ のときは（こ）型構造をとる。

（2）酸・塩基に関する下記の設問（a）～（c）に答えよ。

（a）四ハロゲン化ケイ素 (SiX_4) は、さらに二つのハロゲン化物イオン (X^-) と反応し、 $[\text{SiX}_6]^{2-}$ を形成する。 SiX_4 のルイス酸性度とハロゲンの種類との関係を説明せよ。

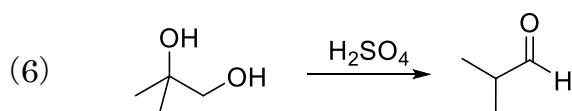
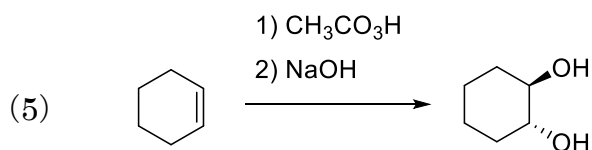
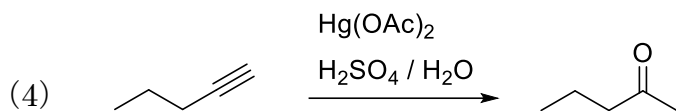
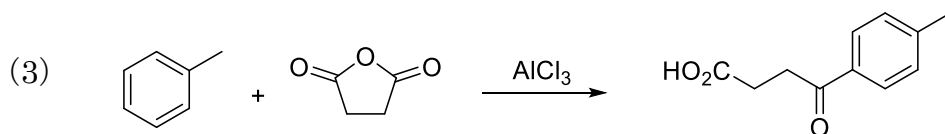
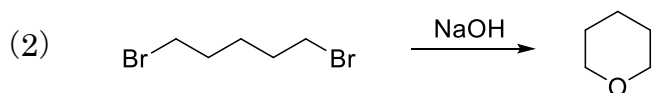
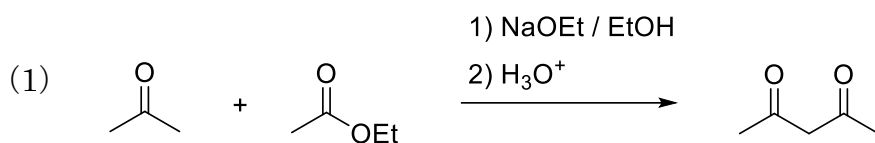
（b） $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ と $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ を比較すると、どちらがより強い酸性を示すか。その理由とともに答えよ。

（c）水溶液中では HBr と HI の酸性の強弱を比較することが出来ない。しかし、ギ酸を溶媒にすると、それらを比較することが可能になる。その理由を説明せよ。

（3）不純物半導体である p 型半導体と n 型半導体の、電気伝導の仕組みの違いを説明せよ。

基礎問題（必答）

問 3. 以下の反応 (1) ~ (6) 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) ~ (3) に答えよ。必要があれば以下の数値を用いよ。

$\log 2.0 = 0.30$, $\log 3.0 = 0.48$, $\log 5.0 = 0.70$, $\log 7.0 = 0.85$, $\log 11.0 = 1.04$
 $\sqrt{2.0} = 1.41$, $\sqrt{3.0} = 1.73$, $\sqrt{5.0} = 2.24$, $\sqrt{7.0} = 2.65$, $\sqrt{10} = 3.16$

- (1) 三塩基酸 H_3A の塩 KH_2A (式量 119.0) と Na_2HA (式量 125.0) を使用してイオン強度 0.13、pH 7.40 の緩衝溶液を 1 L 調製する場合を想定する。 Na_2HA の必要量を求めよ。なお、 H_3A の第二酸解離定数は $10^{-6.80}$ である。
- (2) 弱電解質 AB は水に溶解し、その一部は A^+ と B^- に解離する。この解離反応の平衡定数は 1.0×10^{-8} である。まず、純水に AB を溶解して溶液①を調製した (AB の濃度 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$)。次に、 B^- のナトリウム塩 (NaB) の水溶液 (NaB の濃度 0.010 mol L^{-1}) に AB を溶解して溶液②を調製した (AB の濃度 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$)。溶液①と溶液②に含まれる A^+ の濃度を定量的に比較せよ。なお、AB の溶解に伴う溶液の体積変化は無視できると仮定する。
- (3) 容量分析を行う際には一次標準物質を使用する。一次標準物質が備えるべき (保有すべき) 特徴を説明せよ。

選択問題

問 5. 次の文章を読み、以下の設問 (1) ~ (5) に答えよ。必要があれば以下の数値を用いよ。

気体定数 $R = 8.31 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

$\ln(2.0) = 0.693$ 、 $\ln(3.0) = 1.10$ 、 $\ln(4.0) = 1.39$

完全気体の等温可逆膨張を考える。気体が圧力 p に逆らって微小体積 dV だけ膨張したときに系になされた仕事 w は、 $dw = -pdV$ である。この気体が体積 V_1 から体積 V_2 まで膨張した場合、膨張に際して系になされた仕事 w は、

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} p dV \quad \text{①}$$

となる。また、エントロピーの微小変化を dS 、系が吸収した熱量を dq_{rev} とすると、 $dS = dq_{\text{rev}} / T$ (T は系の温度) である。よって、この過程のエントロピー変化 ΔS は、これを積分して、 $\Delta S = q_{\text{rev}} / T$ となる。

- (1) 完全気体が、温度 T で V_1 から V_2 まで等温可逆膨張するときの内部エネルギー変化 ΔU をしるせ。
- (2) 式①と完全気体の状態方程式から等温可逆膨張の仕事 w_{rev} をしるせ。その導出過程もしるせ。
- (3) 等温可逆膨張のエントロピー変化 ΔS をしるせ。その導出過程もしるせ。
- (4) 温度を一定に保ったまま完全気体 1.0 mol が膨張し、体積が 10 dm^3 から 30 dm^3 となった。この過程のエントロピー変化 ΔS を有効数字二桁でしるせ。
- (5) 温度を一定に保ったまま完全気体 1.0 mol が圧縮され、圧力が 1.0 bar から 2.0 bar となった。この過程のエントロピー変化 ΔS を有効数字二桁でしるせ。

選択問題

問 6. 以下の文章を読み、以下の設問 (1) ~ (2) に答えよ。

(1) 「ヒュッケル近似」について、以下の説明文の (a) ~ (c) に適した語句を答えよ。

- すべての重なり積分を (a) とする
- 隣接しない原子間のすべての共鳴積分を (b) とする。
- 残りのすべての共鳴積分を (c) とする。

(2) H_3 分子の分子軌道は、式①のかたちであらわされる。 ψ_i は各 H 原子の 1s 軌道に相当する。また、結合における原子軌道 ψ_i の占有率は $|C_i|^2$ である。($i = A, B, C$)

$$\psi = C_A\psi_A + C_B\psi_B + C_C\psi_C \quad \text{式①}$$

ヒュッケル近似で (i) 直線 H_3 分子と (ii) 環状 H_3 分子の永年行列式をそれぞれ記せ。ただし、軌道エネルギーを E 、クーロン積分 $\int \psi_i \hat{H} \psi_i d\tau$ ($i = A, B, C$) を α 、隣接する原子間の共鳴積分を β とする。また、 $\int \psi_A^* \psi_A d\tau = \int \psi_B^* \psi_B d\tau = \int \psi_C^* \psi_C d\tau = 1$ である。

選択問題

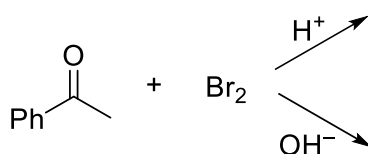
問 7. 8 族の鉄錯体 $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ の水溶液に KCN を加えると、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ が生成する。また、 $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ の水溶液に 1,10-フェナントロリン (phen)を加えると、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ が生成する。これらの鉄錯体に関する以下の設問 (1) ~ (4) に答えよ。

- (1) $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ は 540 nm に $\log \varepsilon = -1.0$ の極めて弱い光吸収しか示さないのに対して、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ は 420 nm に $\log \varepsilon = 3.04$ もの強い光吸収を示す。その理由を、それぞれの錯体の d 軌道のエネルギー準位図に電子配置を示して説明せよ。
- (2) $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ の有効磁気モーメントを、ボーア磁子 μ_B を単位として示せ。ただし、軌道角運動量の影響は無視できるものとし、スピンオンリーの式を用いて計算すること。解答はルートのまま示してよい。
- (3) $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ の水溶液は、510 nm に $\log \varepsilon = 4.05$ もの大きなモル吸光係数をもつ光吸収帯を示す。この光吸収の由来と、非常に大きなモル吸光係数を示す理由を説明せよ。
- (4) $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ に phen を作用させると、段階的に一つずつ phen が Fe^{2+} に配位し、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ が生成する。その逐次生成定数は $\log K_1 = 5.85$ 、 $\log K_2 = 5.30$ 、 $\log K_3 = 9.85$ である。全生成定数 K の対数 $\log K$ を求めよ。また、この反応が大きな生成定数を示す理由を説明せよ。

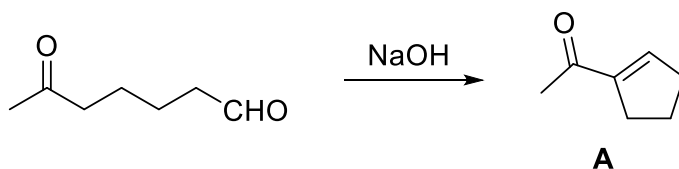
選択問題

問 8. 以下の設問 (1) ~ (4) に答えよ。

- (1) アセトフェノンと過剰の臭素との反応では、酸性条件と塩基性条件で主生成物が異なる。それぞれの条件における反応機構を巻き矢印（電子の流れを示す曲がった矢印）を用いて示し、主生成物の構造式を示せ。



- (2) 上記 (1) の反応について、反応条件によって主生成物が異なる理由について説明せよ。
- (3) 以下の反応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。



- (4) 上記 (3) の反応について、**A** の他に得られる可能性のある生成物の構造式を示し、**A** が主生成物となる理由について説明せよ。

選択問題

問 9. 以下の設問 (1) ~ (3) に答えよ。

- (1) 「液体クロマトグラフィー」と「ガスクロマトグラフィー」を比較し、それらの類似点や相違点等を説明せよ。
- (2) 実験データを解析する際には、その「正確さ」と「精度」について確認・議論しなければならない。実験データの「正確さ」に影響を及ぼす誤差の名称と特徴を記せ。また、その具体例について説明せよ。
- (3) 「絶対定量法」とはどのような定量法かを説明せよ。また、その具体例について、その名称、操作法や特徴等を説明せよ。