

2022年 7月 17日実施

2023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) 気体の化学種である A と B の 298 K での標準生成ギブズエネルギーは、それぞれ $-5.35 \text{ kJ mol}^{-1}$ と $-10.30 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。このとき、気相での反応 $A(\text{g}) \rightarrow B(\text{g})$ の標準反応ギブズエネルギー $\Delta_r G$ と平衡定数 K を求めよ。ただし、気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、自然対数の底 $e = 2.72$ 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粒子の波動関数 $\psi_n(x)$ とエネルギー E_n 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、 n は量子数である。以下の設問 i と ii に答えよ。

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad (n = 1, 2, 3 \dots)$$
$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad (n = 1, 2, 3 \dots)$$

i. 一次元のシュレーディンガー方程式と上記の $\psi_n(x)$ から、 E_n を導出せよ。ただし、その導出過程も示すこと。

ii. 長さ $L = 10 \text{ nm}$ の一次元の箱に閉じ込められた電子の、 $n = 2$ と $n = 1$ の準位間のエネルギー間隔を計算せよ。ただし、電子の質量 $m = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 、プランク定数 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ 、 $\pi = 3.141$ とする。

(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。ただし、 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。

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

ある反応系の温度を T_1 から T_2 に上昇させたところ、反応速度が N 倍となった。このとき、この反応の E_a を k_r , A , R , T_1 , T_2 , N のうち必要な文字を用いて表せ。

基礎問題（必答）

問 2. 以下の設問 (1) ~ (4) に答えよ。

- (1) 周期表の第 2 周期にある元素の第一イオン化エネルギーを図 1 に示す。全体として、原子番号が増加するに従って第一イオン化エネルギーは増加する傾向にあるが、窒素よりも酸素の第一イオン化エネルギーは小さい。その理由を説明せよ。

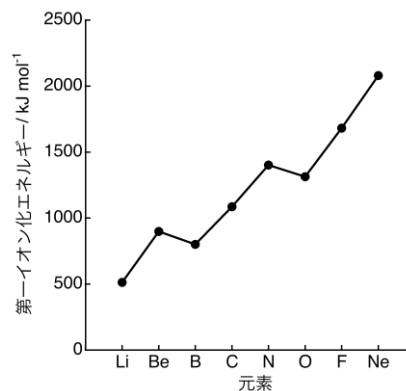


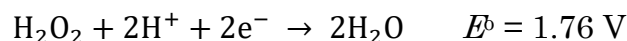
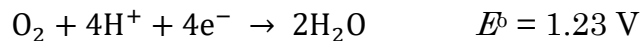
図 1. 第 2 周期元素の第一イオン化エネルギー

- (2) 酸素分子 O_2 が常磁性であることを、分子軌道のエネルギー準位図に電子配置を示して説明せよ。
- (3) Si、P、S、Cl のオキシ酸の pK_a を表 1 に示す。酸性度が、 $H_4SiO_4 < H_3PO_4 < H_2SO_4 < HClO_4$ の順に大きくなる理由を説明せよ。

表 1. オキシ酸の酸性度

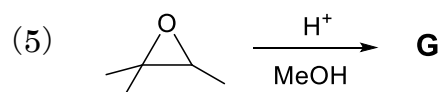
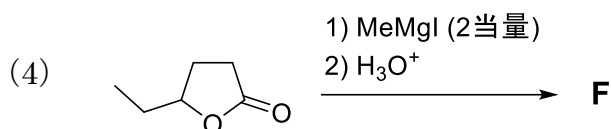
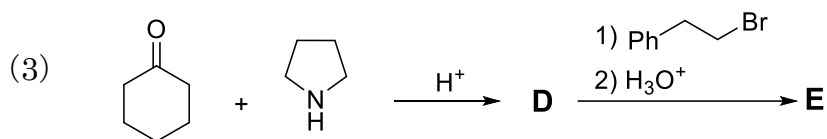
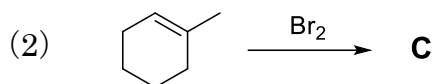
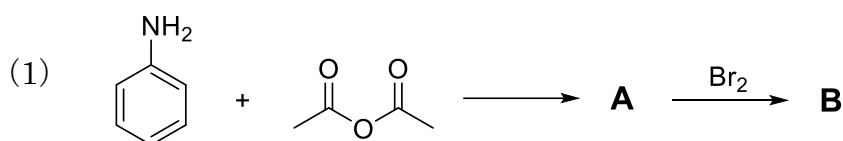
オキシ酸	H_4SiO_4	H_3PO_4	H_2SO_4	$HClO_4$
pK_a	10	2.1	-1.9	-10

- (4) 次の反応の標準電極電位から、過酸化水素の不均化反応が自発的に進行することを示せ。



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. 以下の設問（1）～（4）に答えよ。

- (1) 「機器分析法」を利用する際に留意すべき点を説明せよ。様々な各種機器分析法各々の個別の特徴ではなく、「機器分析法」全般に対する一般的な指摘事項等を踏まえて解答せよ。
- (2) 「分子量」の測定法について、その名称、測定機構、特徴や注意点等を説明せよ。様々な分子量測定法の中から 2 種類の測定法を選択し、それらについて解答せよ。なお、解答する際に必要であれば図等を利用して差し支えない。
- (3) 化学分野において、「TMS」は二つの異なる化学的意味や化学物質を表わす略号として使用される。その異なる二つの内容を説明せよ。また同様に、「ppm」は二つの異なる単位として使用される。その異なる二つの内容や定義を説明せよ。
- (4) クロマトグラフィー理論では、カラム内における分離挙動を表現するために様々な「無次元パラメータ（単位のないパラメータ）」を利用する。それらの中から 2 種類の無次元パラメータについて、その名称、定義や内容等を説明せよ。

選択問題

問 5. 以下の文章を読み、設問 (1) ~ (3) に答えよ。

図に示すような、断熱壁で囲まれた管の両側にピストンを取り付け、中央には多孔質の隔壁を設けた装置を考える (隔壁の体積は無視する)。管は 2 つの部屋に分けられており、ピストンの操作でそれぞれの部屋の気体の圧力を別々に調整できる。いま、状態 1 では、部屋 1 に気体を封入して、圧力 p_1 、体積 V_1 、温度 T_1 とし、このときピストン 2 は、隔壁に接した状態とする。次に、ピストン 1 を押し、ピストン 2 を引くことで、状態 2 に示すピストン 1 が隔壁に接し、圧力 p_2 、体積 V_2 、温度 T_2 の状態となるまで部屋 2 に気体を断熱膨張 ($p_1 > p_2$) させる。この変

化の過程で、圧力 p_1 および p_2 は一定に保つ。この過程は等エンタルピー変化であり、 T_1 および T_2 は一定値をとる。この過程において、ジュールトムソン係数 μ は、気体の圧力変化 $\Delta p = p_2 - p_1$ の変化に対する温度変化 $\Delta T = T_2 - T_1$ の比であり、

$$\mu = \frac{\Delta T}{\Delta p} \quad \text{または} \quad \text{微分を用いて} \quad \mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

と定義される。

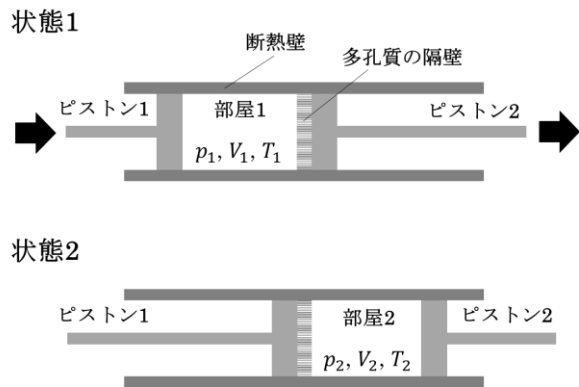


図. 断熱された管とピストンの装置

- (1) エンタルピー H は、圧力 p と温度 T の関数である。 H の p と T の全微分を示し、 μ を定圧熱容量 C_p を用いて表せ。その導出過程も示せ。
- (2) 状態 1 から状態 2 への変化の過程が、等エンタルピー変化であることを示せ。ただし、部屋 1 および部屋 2 の内部エネルギーをそれぞれ U_1 および U_2 とする。
- (3) 管の中の気体が完全気体であるときの μ の値を求めよ。その導出過程も示せ。

選択問題

問 6. 以下の文章を読み、設問 (1) ~ (3) に答えよ。

極性結合は、式①のかたちであらわされる結合性分子軌道関数にある、2つの電子により形成される。結合における原子軌道 ψ_A の占有率は $|C_A|^2$ で、原子軌道 ψ_B の占有率は $|C_B|^2$ である。

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

(1) 現代の分子構造計算の基礎となっている「変分原理」について、以下の説明文の () に適した語句を記せよ。

変分原理：任意の波動関数を使ってエネルギーを計算すると、その計算値は真のエネルギーよりも決して () はならない。

(2) 式①であらわされる規格化されていない波動関数のエネルギーが、式②になることを示せ。ただし、 $\alpha_A = \int \psi_A \hat{H} \psi_A d\tau$ 、 $\alpha_B = \int \psi_B \hat{H} \psi_B d\tau$ 、 $\beta = \int \psi_A \hat{H} \psi_B d\tau = \int \psi_B \hat{H} \psi_A d\tau$ 、 $S = \int \psi_A \psi_B d\tau$ である。また、 $\int \psi_A^* \psi_A d\tau = \int \psi_B^* \psi_B d\tau = 1$ である。

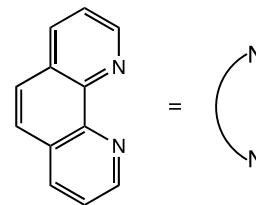
$$E = \frac{C_A^2 \alpha_A + C_B^2 \alpha_B + 2C_A C_B \beta}{C_A^2 + C_B^2 + 2C_A C_B S} \quad \text{式②}$$

(3) 式②の最小値は、二つの係数 C_A と C_B に関する微分を 0 とおくことにより見つけることができる。ここから永年方程式が導かれるが、重なり 0 の近似($S = 0$)が成り立つ異核二原子分子に対する永年方程式の解が、式③になることを示せ。

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}(\alpha_A + \alpha_B) \pm \frac{1}{2}(\alpha_A - \alpha_B) \left\{ 1 + \left(\frac{2\beta}{\alpha_A - \alpha_B} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \text{式③}$$

選択問題

問 7. 第 8 族元素である鉄の錯体 $K_3[Fe(CN)_6]$ 、 $K_3[FeF_6]$ 、および $[Fe(phen)_3]Cl_2$ に関する以下の設問 (1) ~ (4) に答えよ。phen は 1,10-フェナントロリンの略号である。また、解答ではフェナントロリンは右図のように省略して記述すること。

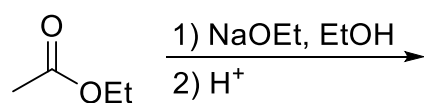


- (1) IUPAC の規則に従い $K_3[Fe(CN)_6]$ と $[Fe(phen)_3]Cl_2$ の日本語名称と構造式をしるせ。名称は必ず鉄の酸化数が分かるように記述すること。異性体が存在する場合は、全ての異性体の構造式と日本語名称を記述すること。
- (2) $K_3[Fe(CN)_6]$ と $K_3[FeF_6]$ のうち一方の磁化率を測定したところ、磁気モーメントは $5.9 \mu_B$ であった。磁化率を測定した錯体はどちらか。その様に判断した理由を、3d 軌道のエネルギー準位図に電子配置を示して説明せよ。
- (3) $K_3[Fe(CN)_6]$ と $K_3[FeF_6]$ のうち、可視領域にモル吸光係数がより大きな d-d 遷移に由来する光吸収を示す錯体はどちらか。その様に判断した理由を、3d 軌道のエネルギー準位図に、光吸収による電子遷移を図示して説明せよ。
- (4) $[Fe(phen)_3]Cl_2$ は 508 nm に $\epsilon = 1.1 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ もの強い光吸収を示す。この光吸収は、どのような電子遷移に由来するのか。また、この様に大きなモル吸光係数となる理由を説明せよ。

選択問題

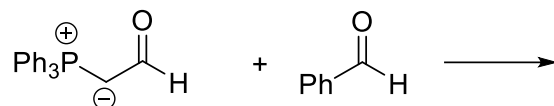
問 8. 以下の設問 (1) ~ (4) に答えよ。

- (1) 次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）を用いて示し、主生成物の構造式を示せ。



- (2) 上記 (1) の反応では、単離操作までの各段階が可逆であるが、反応が進行する理由について説明せよ。

- (3) 次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）を用いて示し、主生成物の構造式を示せ。ただし、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。



- (4) 上記 (3) で得られる主生成物の立体選択性について説明せよ。

選択問題

問 9. 以下の設問 (1) ~ (2) に答えよ。

(1) 一塩基酸である弱酸 (例えば、酢酸) の水溶液のプロトン濃度 $[H^+]$ は、その酸解離定数とモル濃度を各々 K_a と C とすると、最も簡略化できる条件の下では $[H^+] = (CK_a)^{1/2}$ と表わされる。この式は $[H^+]$ が C に依存することを示している。一方、強酸と強塩基の中和反応により生成する塩 (例えば、塩化ナトリウム) の水溶液のプロトン濃度は、その濃度が低濃度である場合には、その濃度に依らず 25 °C では $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ である。また、両性塩の水溶液のプロトン濃度は、例えば炭酸水素ナトリウムの場合には、最も簡略化できる条件の下では $[H^+] = (K_{a1}K_{a2})^{1/2}$ と表わされる。ここで、 K_{a1} と K_{a2} は各々炭酸の第一酸解離定数および第二酸解離定数である。上記の両性塩の場合には、プロトン濃度を表わす式に両性塩の濃度が含まれない。ところで両性塩の他にも同様に、その水溶液のプロトン濃度を表わす式にその濃度が含まれない化学物質がある。以下の設問 i と ii に答えよ。

- i. 上記の文章で下線を付けた化学物質について、具体例を一つ記せ。
- ii. 上記 i で解答した化学物質について、その水溶液のプロトン濃度はどのような式で表わされるか。関連する平衡定数、電荷均衡式や物質収支式等を示し、プロトン濃度を表わす式の導出過程を説明せよ。なお、それを説明する際に必要なパラメータ (例えば、酸解離定数や濃度等) については、内容、意味および定義等を説明した上で使用せよ。また、解答としては定量的な計算結果を必ずしも求めないが、概算値であっても計算結果を解答できる場合には、それを記述しても差し支えない。

(2) 試料水 (金属イオンとしては Ca^{2+} と Mg^{2+} のみを含むものと仮定する) 中の Ca^{2+} と Mg^{2+} をキレート滴定法により定量した。指示薬として EBT を用い pH10 において試料水 100.0 mL を EDTA 溶液 (濃度 $0.0100 \text{ mol L}^{-1}$) により滴定したところ、滴定量は 9.52 mL であった。また、NN 指示薬を用い pH12 で同様に滴定を行ったところ、滴定量は 4.51 mL であった。なお、水素、炭素、酸素、マグネシウムおよびカルシウムの原子量を各々

1.0、12、16、24 および 40 とする。以下の設問 i と ii に答えよ。

i. この試料水中に含まれる Ca^{2+} と Mg^{2+} 各々の濃度を求めよ。

ii. この試料水の全硬度を求めよ。