

2027 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）

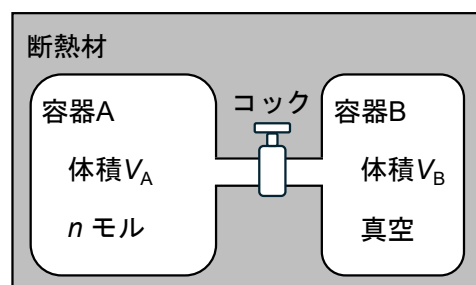
〔注意〕 ＊合図があるまでこのページをめくらないこと。

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、必答）に加えて、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）右図に示すように、体積 V_A の容器 A に n モルの完全気体が入っている。これにコックを介して、真空の体積 V_B の容器 B が接続されている。容器全体



は断熱材で覆われており、外部との熱の出入りはないものとする。初期状態における容器 A の気体の温度を T 、気体定数を R とする。コックを開いて十分に時間が経って平衡状態に達した後の、エントロピー変化 ΔS を求めよ。ただし、エントロピーの定義 $dS = \frac{dQ}{T}$ と完全気体の状態方程式 $pV = nRT$ を用いて、導出過程を記述すること。

- （2）塩化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、 μ は換算質量である。水素原子を軽水素から重水素へと同位体置換したとき、隣接するエネルギー準位間の遷移にともない吸収される光の波長が「短くなる」か「長くなる」かを、理由とともに答えよ。

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \frac{h}{2\pi} \omega \quad (v = 0, 1, 2 \dots)$$

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

（次ページに続く）

(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 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 R , T_1 , T_2 , N 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）硫酸水素イオンの pK_a は 2.0 である。硫酸水素イオンの共役酸の pK_a を、ポーリングの規則に基づき推定せよ。ポーリングの規則も説明すること。

（2）LiH 分子に関する次の問い①～③に答えよ。

①LiH 分子の分子軌道のエネルギー準位図を記せ。

ただし、LiH 分子の分子軌道には Li の 1s 軌道は関与しないものとする。

また、図には、Li の原子軌道と H の原子軌道のエネルギー準位も記し、各原子軌道、分子軌道のエネルギーの高低の関係を表現すること。さらに電子スピンを矢印で表現し電子配置も示すこと。

②（2）①で解答した分子軌道のエネルギー準位図に基づき、結合性軌道の電子対が、H 原子と Li 原子のどちらに引き寄せられているか説明せよ。

③もし LiH 分子から電子を 1 つ取り去って $[\text{LiH}]^+$ イオンにした場合、Li—H 結合は、強くなるか弱くなるか説明せよ。

（次ページに続く）

(3) 水素原子に関する次の問いに答えよ。

水素原子の原子軌道エネルギー E_n は、次式で示され、水素原子の 1s 軌道の軌道エネルギーは -13.6 eV である。

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{32\pi^2 \hbar^2 \epsilon_0^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

水素原子の発光スペクトル（輝線スペクトル）のバルマー系列（ $n \geq 3$ より $n=2$ への遷移）のうち、最も長波長側に現れる輝線スペクトルの波長を、有効数字 3 桁で求めよ。1240 nm の波長の光のエネルギーは 1 eV である。

(4) 閃亜鉛鉱型構造とウルツ鉱型構造に関する次の問い①～③に答えよ。

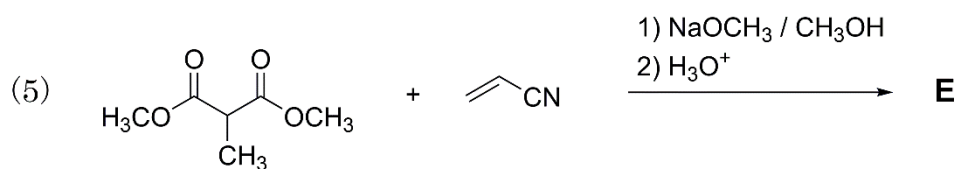
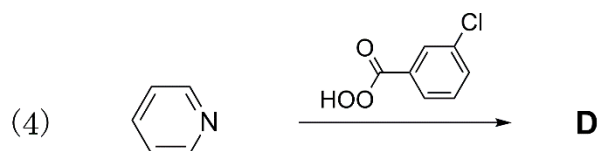
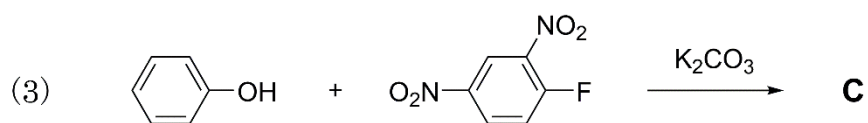
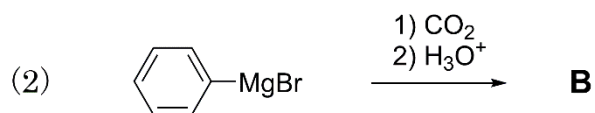
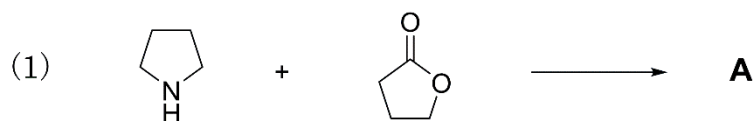
①各構造の陽イオンまわりについて、配位数と配位構造を答えよ。

②各構造を最密充填構造から誘導して記述せよ。

③BeO と BeS は互いに異なる構造で、閃亜鉛鉱型構造とウルツ鉱型構造のどちらかの構造をとる。BeO と BeS はそれぞれどちらの構造をとるか考えて答えよ。必ずそう答えた理由とともに記すこと。

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。必要であれば次の数値を用いよ。

気体定数 (R) = $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, ファラデー定数 (F) = 96500 C mol^{-1} ,

$\log 2.0 = 0.30$, $\log 3.0 = 0.48$, $\log 3.3 = 0.52$, $\log 5.0 = 0.70$, $\log 7.0 = 0.85$,

$\log 11.0 = 1.04$, $\sqrt{2.0} = 1.41$, $\sqrt{3.0} = 1.73$, $\sqrt{5.0} = 2.24$, $\sqrt{7.0} = 2.65$,

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

(1) ビーカーに濃度 $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ の炭酸ナトリウム水溶液 50.0 mL を採り、濃度 $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ の塩酸を用いて滴定した。炭酸の酸解離定数を $\text{p}K_{\text{a}1} = 6.4$, $\text{p}K_{\text{a}2} = 10.3$ とする。また、温度条件は $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ であった。

(i) 滴定開始前のビーカー内の水溶液の pH を小数点第一位まで求めよ。

(ii) 第一当量点における塩酸の滴下量は 50.0 mL である。第一当量点におけるビーカー内の水溶液の pH を小数点第一位まで求めよ。また、第一当量点を判定する際に使用可能な指示薬の名称および色変化を一例のみ記せ。

(iii) 第二当量点における塩酸の滴下量は 100 mL である。第二当量点におけるビーカー内の水溶液の pH を小数点第一位まで求めよ。また、第二当量点を判定する際に使用可能な指示薬の名称および色変化を一例のみ記せ。

(2) 分析化学分野で利用される各種の分析法は様々な観点から分類される。一例として、分析の原理に基づく分類では「化学分析（古典的分析）」と「機器分析」に分類される場合がある。この両者の特徴や長所・短所を比較し、それらの位置付け等について概要を説明せよ。

選択問題

問 5. 以下の設問 (1) ～ (3) に答えよ。

水素原子の 1s 軌道の波動関数は、次式で与えられる。

$$\psi_{1s} = 2 \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}} \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

ただし、 a_0 はボーア半径である。

- (1) $r = 0$ における電子の確率密度を求めよ。
- (2) 次式で与えられる水素原子の 1s 軌道の動径分布関数を導出する過程を記述せよ。また、その関数のグラフの概形を描け。

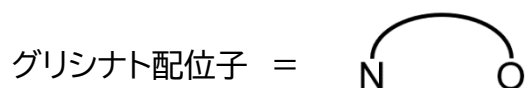
$$P(r) = \frac{4}{a_0^3} r^2 e^{-2r/a_0}$$

- (3) 水素原子の 1s 軌道の動径分布関数の最大値となる半径 r が a_0 であることを示せ。

選択問題

問 6. 以下の設問 (1) ～ (3) に答えよ。

- (1) 金属錯体 $[\text{PtCl}_2(\text{gly})_2]$ について、すべての異性体を図示せよ。gly はグリシンから水素イオンが解離したグリシナト配位子を示している。グリシナト配位子は下記の図のように簡略化して記せ。



- (2) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ は、 $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ ($\equiv [\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$) とシアニド配位子 (CN^-) との錯形成反応



により生成する。シアニド配位子は HCN ($\text{p}K_{\text{a}} = 9.1$) から水素イオンが解離した配位子である。 $\text{pH } 0$ の水溶液中、 $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ ($\equiv [\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$) と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ では、どちらの錯体種がより低い電極電位 (酸化還元電位) で酸化することができると論ぜよ。

- (3) NaCl 型構造をとる鉄の酸化物は、同じ NaCl 型構造をとる MgO とは異なり、不定比化合物であり Fe_{1-x}O の組成で表される。このように Fe が欠損した化合物となる理由を説明せよ。

選択問題

問 7. 以下の設問 (1) と (2) に答えよ。必要であれば次の数値を用いよ。

気体定数 (R) = $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, ファラデー定数 (F) = 96500 C mol^{-1} ,

$\log 2.0 = 0.30$, $\log 2.2 = 0.34$, $\log 3.0 = 0.48$, $\log 5.0 = 0.70$, $\log 5.5 = 0.74$,

$\log 6.9 = 0.84$, $\log 7.0 = 0.85$, $\log 7.94 = 0.90$, $\log 11.0 = 1.04$, $\sqrt{2.0} = 1.41$,

$\sqrt{3.0} = 1.73$, $\sqrt{4.26} = 2.06$, $\sqrt{5.0} = 2.24$, $\sqrt{7.0} = 2.65$, $\sqrt{10} = 3.16$,

$\sqrt{11} = 3.32$

(1) pH7.0 の条件下において、濃度 $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ の Mg^{2+} と $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$

の EDTA (H_4Y と表記する) を反応させた。pH7.0 における遊離の Mg^{2+}

濃度を求めよ。なお、マグネシウムの EDTA 錯体 (MgY^{2-}) の生成定数は

4.9×10^8 である。また、EDTA の酸解離定数は各々、 $K_{a1} = 1.0 \times 10^{-2}$ 、 $K_{a2} = 2.2 \times 10^{-3}$ 、 $K_{a3} = 6.9 \times 10^{-7}$ 、および $K_{a4} = 5.5 \times 10^{-11}$ である。

(2) 濃度 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ のアンモニア水溶液中における塩化銀のモル溶

解度を求めよ。なお、塩化銀の溶解度積は 1.0×10^{-10} である。また、銀(I)

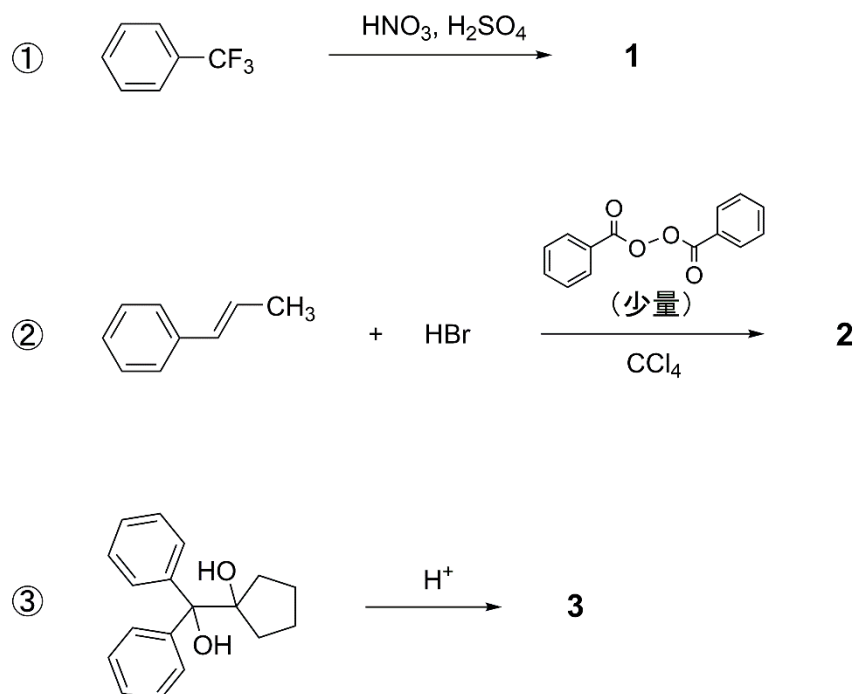
イオンとアンモニアとの錯体生成に関する逐次生成定数は $K_{f1} = 2.5 \times 10^3$ 、

$K_{f2} = 1.0 \times 10^4$ である。

選択問題

問 8. 以下の設問 (1) および (2) に答えよ。

- (1) 次の反応①～③における主生成物**1**～**3**の構造式をそれぞれ示せ。また、それらの生成物が得られる理由について、反応機構や中間体などを示しながら、反応の選択性の観点から説明せよ。



- (2) 次の化合物**4**～**6**を、塩基性が強い順番に並べよ。また、その順番になる理由を説明せよ。

