

2026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、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) 1 気圧、100 °C における水と水蒸気の平衡を考える。水のモル蒸発エンタルピーは、 $\Delta_{\text{vap}}H = 40.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。モル蒸発エントロピー（蒸発に伴うエントロピー変化） $\Delta_{\text{vap}}S$  を求めよ。必ず単位を記すこと。

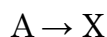
(2) 炭素原子では、互いに直交する 4 個の原子軌道  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  の線形（1 次）結合によって、以下に示す 4 つ  $sp^3$  混成軌道が作られる。

$$\psi_1 = (s + p_x + p_y + p_z)/2 \quad \psi_2 = (s + p_x - p_y - p_z)/2$$

$$\psi_3 = (s - p_x + p_y - p_z)/2 \quad \psi_4 = (s - p_x - p_y + p_z)/2$$

ここで、 $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  はそれぞれ  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  の波動関数を表す。 $sp^3$  混成軌道が互いに直交することを示せ。

(3) 1 次反応



の速度式は、時間  $t$ 、反応の速度定数  $k$  および  $A$  の濃度  $[A]$  を用いて、

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

と表される。この式を積分すると、 $t = 0$  における  $[A]$  を  $[A]_0$  として、

$$[A] = (\text{ア})$$

が得られる。 $[A]$  が  $[A]_0$  の  $1/2$  になる反応時間  $t_{1/2}$ （半減期）は、

$$t_{1/2} = (\text{イ})$$

である。 $k$ ,  $t$ ,  $[A]_0$  の中から必要なものを用いて、(ア) および (イ) に当てはまる数式を答えよ。

## 基礎問題（必答）

問 2. 以下の設問（1）～（3）に答えよ。

- (1) 水素原子、ならびに、水素様原子イオン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  $-13.6 \text{ eV}$  である。

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

- ① 水素原子の 2p 軌道の軌道エネルギーを求めよ。
- ②  $\text{He}^+$  イオンの 1s 軌道の軌道エネルギーを求めよ。
- ③  $\text{He}$  の 1s 軌道の軌道エネルギーは  $-39.3 \text{ eV}$  である。 $\text{He}^+$  イオンの 1s 軌道の軌道エネルギーと  $\text{He}$  の 1s 軌道の軌道エネルギーの差について論じよ。

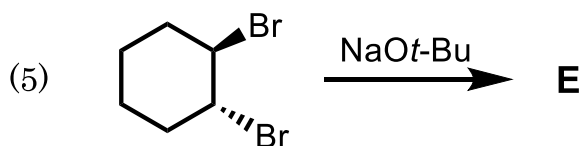
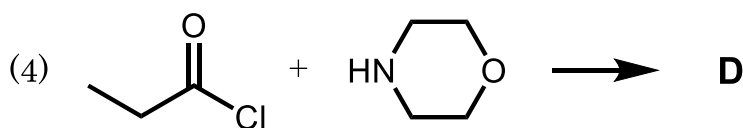
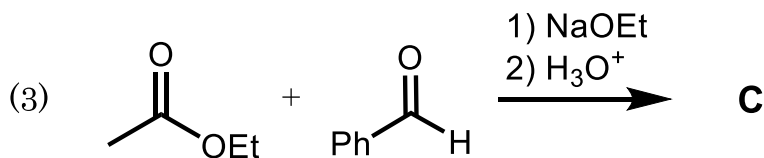
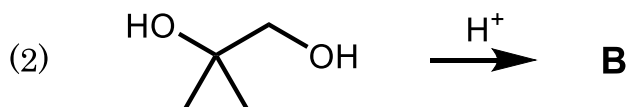
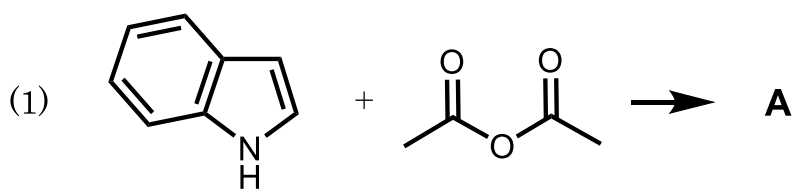
(2)  $\text{XeF}_4$  について、次の問いに答えよ。

- ①  $\text{XeF}_4$  のルイス構造（ルイス・ダイアグラム）を記せ。
- ② 原子価殻電子対反発（VSEPR）モデルの考え方に基づいて、 $\text{XeF}_4$  の構造を予測し、立体構造が明らかになるように構造式を記せ。また、その様に予測した理由も説明せよ。

(3)  $\text{NaCl}$  と  $\text{MgO}$  はともに岩塩型結晶構造をとる。両者は陽イオンと陰イオン間の距離が同程度であることをふまえて、どちらの融点が高いか考察せよ。（記憶している融点の高低を問うているのではない。融点の高低をどう推定したかを問うている。）

### 基礎問題（必答）

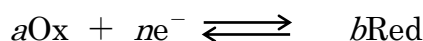
問 3. 以下の反応 (1) ~ (5) について、主生成物 **A~E** に至る反応機構を、巻き矢印（電子の流れを示す曲がった矢印）を用いて示し、また **A~E** の構造式を示せ。ただし、それぞれの反応は最適な反応条件および反応後処理を適用したものとする。ただし、(5) については適切な立体配座を示し、主生成物に至る理由が分かるようにすること。



## 基礎問題（必答）

問 4. 次の文章を読み、以下の設問（1）～（4）に答えよ。

ある物質の酸化体を Ox、還元体を Red で表す。半反応



が平衡状態にあるとき、この反応の電極電位  $E$  は、酸化体と還元体の活量係数が 1 とみなせる時は、それらのモル濃度  $[\text{Ox}]$ 、 $[\text{Red}]$  を用いて以下のよう  
に表すことができる。

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{Ox}]^a}$$

ここで  $E^\circ$  は標準酸化還元電位、 $R$  は気体定数、 $T$  は熱力学的温度、 $n$  は反応に関与する電子数、 $F$  はファラデー定数、 $\ln$  は自然対数である。

鉄(II)イオンを含む未知試料 10.00 mL をホールピペットでビーカーにとり、そこに硫酸と純水を加えて硫酸酸性とし、 $0.005 \text{ mol L}^{-1}$  過マンガン酸カリウム水溶液（ファクター 0.997）で滴定した。ビーカー内の溶液の色変化で終点を判断したところ、滴下量 12.24 mL で終点を迎えた。この際、酸化還元電位（ORP）測定用電極を用い、電極電位の変化を記録しながら滴定した。

- (1) 本実験条件における鉄(II)イオンと過マンガン酸イオンの半反応式をそれぞれ示せ。
- (2) 溶液の色変化で判断した終点を基に、未知試料中の鉄(II)イオンの濃度を求めよ。なお、過マンガン酸カリウム水溶液と反応する未知試料中の成分は鉄(II)イオンのみとする。
- (3) ORP 測定用電極ではポテンシオメトリーによって電極電位を測定している。ポテンシオメトリーとはどのような分析法か、測定に用いる電極の名称や、電流・電位の制御・測定法に触れながら説明せよ。
- (4) この滴定における還元剤と酸化剤の標準酸化還元電位をそれぞれ  $E_1^\circ$ 、 $E_2^\circ$  とする。これらを用い、当量点における電極電位を見積もり、式で表せ。

## 選択問題

問 5. 以下の設問 (1) と (2) に答えよ。

- (1) ヒュッケル近似を用いて、エチレンの  $\pi$  電子のエネルギー  $E$  を求める。  $\pi$  電子の波動関数  $\psi$  を、

$$\psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2$$

とおく。ここで、 $\chi_1, \chi_2$  は各炭素原子の  $p$  軌道の波動関数、 $c_1, c_2$  は係数である。クーロン積分を  $\alpha$  ( $< 0$ )、隣り合った原子間の共鳴積分を  $\beta$  ( $< 0$ )、それ以外の共鳴積分を  $0$ 、重なり積分を  $0$  とする。変分原理から導かれる連立一次方程式を行列で表すと、

$$\begin{bmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} = 0 \quad (1)$$

となる。これより、次の永年方程式が導かれる。

$$\begin{vmatrix} \text{(ア)} & \text{(イ)} \\ \text{(ウ)} & \text{(エ)} \end{vmatrix} = 0 \quad (2)$$

となる。これを解くと、結合性  $\pi$  軌道のエネルギー  $E = E_1 = \text{(オ)}$ 、反結合性  $\pi$  軌道のエネルギー  $E = E_2 = \text{(カ)}$  が得られ、エチレンには  $\pi$  電子が (キ) 個あるため、全  $\pi$  電子のエネルギーは  $E_{\text{total}} = \text{(ク)}$  となる。

$\alpha, \beta$  および  $E$  の中から必要なものを用いて、(ア) から (カ) および (ク) に当てはまる数式を書け。(キ) に当てはまる数値を書け。

- (2) 式(2)を参考にして、ブタジエンの永年方程式を書け。

## 選択問題

問 6. 下記の設問 (1) ~ (3) に答えよ。

必要なら以下の数値を用いて解答せよ。

$$\sqrt{2} = 1.41, \sqrt{3} = 1.73, \sqrt{5} = 2.23, \sqrt{7} = 2.65$$

(1)  $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$  がとりうるすべての構造式と日本語名称を記せ。異性体が存在する場合は、それらの立体構造のちがいが分かるように構造式を描き、異性体を表す記号を日本語名称に付加すること。en はエチレンジアミン配位子を示している。エチレンジアミン配位子の構造は図のように省略して解答しても良い。



(2) 常磁性を示す  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  の 3d 軌道のエネルギー準位図に電子配置を記せ。また、 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  の有効磁気モーメントを、ボーア磁子  $\mu_B$  を単位として求めよ。ただし、軌道角運動量の影響は無視できるものとし、有効数字 3 桁で求めよ。

(3) 表 1 に示した標準酸化還元電位（標準電極電位）に基づき、 $\text{Cu}^+$  が不安定であることを示せ。

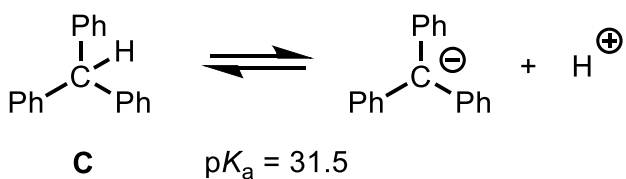
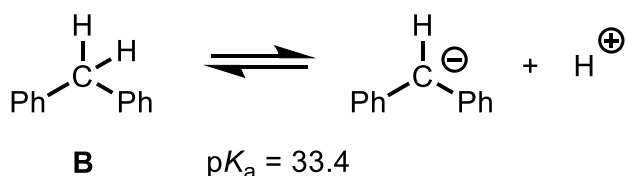
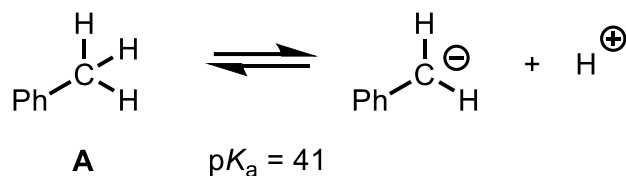
表 1. 標準酸化還元電位（標準電極電位） $E^\circ$

還元半反応	$E^\circ / \text{V}$
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.52
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.34
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$	+0.16

## 選択問題

問 7. 以下の設問 (1) と (2) に答えよ。

- (1) 以下に示す化合物 **A**~**C** において、ベンジル位水素の酸性度は、結合しているフェニル基 (Ph 基) の数が増えるにつれて高くなり、対応する  $pK_a$  値は小さくなることが知られている。しかしながら、**A** から **B** への変化に比べて、**B** から **C** への変化に伴う  $pK_a$  の変化は小さい。この理由を、脱プロトン化後に生じる共役塩基の安定性に着目し、分子構造の観点から説明せよ。



- (2) 有機反応における生成物の立体化学は、反応機構や遷移状態の性質を反映する重要な要素である。特に「立体特異性 (stereospecificity)」および「立体選択性 (stereoselectivity)」は、生成物の立体化学を議論する際に用いられる基本的な概念である。それぞれについて定義を述べるとともに、典型的な反応例について具体的に反応式で示して説明せよ。

## 選択問題

問 8. 以下の設問 (1) ~ (3) に答えよ。

- (1) 定量分析においてはデータの「正確さ」と「精度」が重要である。「精度」とは何か、さらには高い「精度」を得るためにはどうすればよいか、「精度」に影響する誤差の名称を示したうえで説明せよ。
- (2) 標準添加法とは何か、およびどのような時に用いられる手法であることを説明せよ。
- (3) 赤外分光分析 (IR) と、水素原子核を測定対象とする核磁気共鳴分析 ( $^1\text{H}$  NMR) は、どちらも有機化合物の構造決定に利用される。その理由を、それぞれの分析法でどのような情報を得ることができ、それらがどのような共通点を有するかに触れながら説明せよ。