

2025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) n mol のファンデルワールス気体が体積 V_1 から V_2 まで等温可逆膨張したときに気体がした仕事を記せ。ただし、ファンデルワールス気体は次のファンデルワールスの状態方程式に従うものとする。

$$\left\{ P + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right\} (V - nb) = nRT$$

ここで、 P と V は気体の圧力と体積、 a と b は物質に依存した定数、 R は気体定数、 T は絶対温度である。

- (2) 水素原子の 1s 軌道の波動関数は

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{r}{a_0} \right)$$

である。ここで、 r は原子核からの距離（動径成分）であり、 a_0 はボーア半径である。1s 軌道の r に対する期待値 $\langle r_{1s} \rangle$ を記せ。ただし、極座標での体積素片 $d\tau$ の全空間の積分は次式で与えられる。

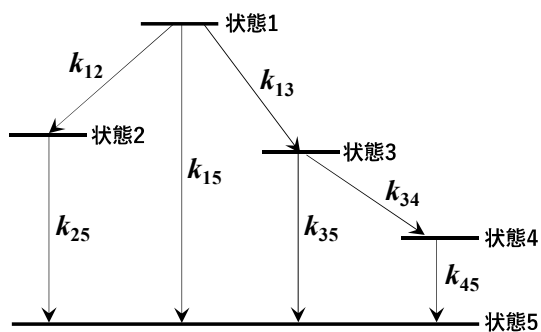
$$\int d\tau \equiv \int_0^\infty r^2 dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi$$

なお、必要あれば、次の公式を用いよ。

$$\int_0^\infty x^n \exp(-ax) dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

- (3) 右図のような 5 準位系を考える。

始状態では全ての分子 M が状態 1 にあり、そこから図のような複数の経路を通じて全ての分子 M が最終的に状態 5 に緩和するものとする。ただし、状態 i から状態 j への遷移速度定数を k_{ij} と表す。このとき、状態 1 → 状態 3 → 状態 5 の経路で緩和する分子の割合 Φ を、図中の遷移速度定数のうち必要なものを使って記せ。



基礎問題（必答）

問2. 以下の設問（1）～（3）に答えよ。必要なら下記の値を用いて解答せよ。

$$\text{プランク定数 } h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

$$\text{真空中の光速 } c = 3.0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

$$\text{ファラデー定数 } F = 9.6 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$$

$$1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$$

(1) 次の文章を読み、（あ）～（く）に入る語句または数値を答えよ。

TiO₂の結晶形の一つであるルチル型構造では、Ti⁴⁺が（あ）型格子を拡張した格子点に存在し、Ti⁴⁺を（い）型に配位するようにO²⁻が配置している。格子定数は $a = b = 0.46 \text{ nm}$ 、 $c = 0.30 \text{ nm}$ である。Ti⁴⁺の配位数は（う）、O²⁻の配位数は（え）であり、単位格子に含まれるTiO₂の数は（お）個である。ルチル型TiO₂は半導体であり、電子が占有する（か）と空の（き）のバンドギャップエネルギーは3.0 eVである。バンドギャップエネルギーから求められるルチル型TiO₂が吸収する光の波長は（く）nmである。

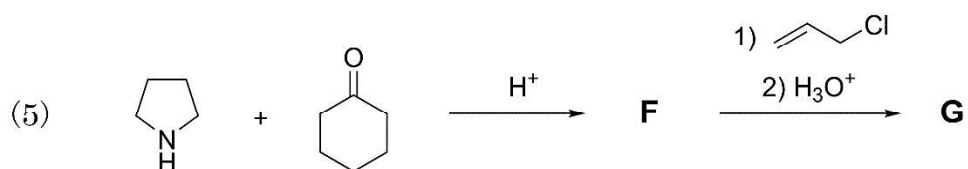
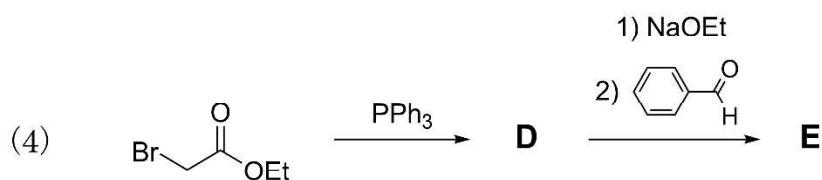
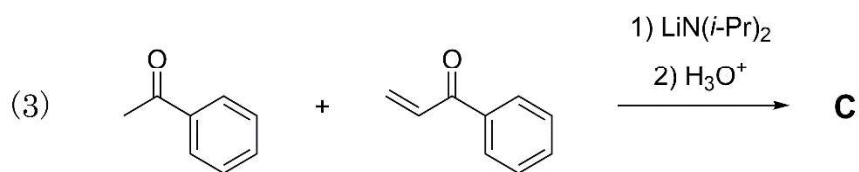
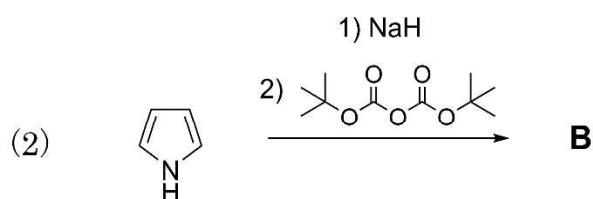
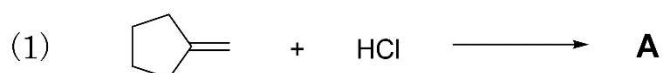
(2) Zn粉末を酸性水溶液に懸濁すると水素が発生する。この反応の標準モル反応ギブズエネルギー変化は $\Delta_r G^\circ = -150 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。このことから、Zn²⁺/Znの標準電極電位 E° を求めよ。

(3) 下記の反応（1）の平衡は、反応式の右辺と左辺のどちらに偏っているか。HSAB 則に基づいて、その理由と共に説明せよ。



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) と (2) に答えよ。必要が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) = $9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$,
 $\log 2.0 = 0.30$, $\log 3.0 = 0.48$, $\log 5.0 = 0.70$, $\log 7.0 = 0.85$, $\log 11.0 = 1.04$,
 $\sqrt{2.0} = 1.41$, $\sqrt{3.0} = 1.73$, $\sqrt{5.0} = 2.24$, $\sqrt{7.0} = 2.65$, $\sqrt{10} = 3.16$,
 $\sqrt{11} = 3.32$

(1) 酢酸に関する以下の問に答えよ。酢酸の酸解離定数 (K_a) を $10^{-4.8}$ および水の自己解離定数 (K_w) を 10^{-14} とする。

(i) 酢酸水溶液中の酢酸の全濃度 (C) が $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ の場合に、酢酸の全濃度 (C) がどのような値であっても溶液中のプロトン濃度 $[\text{H}^+]$ を求めることができる計算式を導出せよ。なお、この計算式には酢酸の全濃度 (C) が含まれる。

(ii) 上記(i)の式は酢酸の全濃度 (C) が高い場合には $[\text{H}^+] = (CK_a)^{0.5}$ と簡略化することができる。このような式の簡略化が可能になる酢酸の全濃度の最低値を有効数字 2 桁で求めよ。なお、数値 x が y よりも 100 倍以上大きい場合、 $x + y = x$ あるいは $x - y = x$ のように x に対して y を無視できるものとする。今仮に $y' = 0.01x$ とすると、数値 y' は x に対して無視できる y の値の中の最大値である。

(iii) 酢酸イオンの塩基解離定数 (K_b) を求めよ。解答は $\text{p}K_b$ の値で記述せよ。

(2) クロマトグラフィーに関する以下の問に答えよ。解答の際に必要なであれば図を用いても良い。

(i) 薄層クロマトグラフィーにおいて試料物質の移動率を表わす R_f 値の定義や意味等を説明せよ。

(ii) カラムクロマトグラフィーにおいて試料物質の保持の程度を表わす保持係数 (k) の定義や意味等を説明せよ。

(iii) R_f 値と k の関係を説明せよ。

選択問題

問 5. 次の文章を読み、以下の設問 (1)、(2) に答えよ。

図 1 に示す分子は、金属ポルフィリンの 1 種である白金(II)ポルフィリンであり、ここでは 22 個の π 電子 (質量 m_e) をもつと考える。

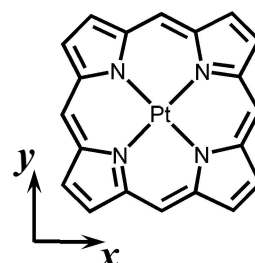


図 1. Pt ポルフィリンの構造と分子内座標

- (1) この分子のすべての π 電子が、1 辺の長さが L の正方形の 2 次元井戸型ポテンシャル中に閉じ込められていると仮定する。電子間の相互作用を無視すると、 π 電子が占有する準位のエネルギーは次式で与えられる。

$$E_{n_x, n_y} = \frac{(n_x^2 + n_y^2)h^2}{8m_e L^2} \quad (n_x, n_y = 1, 2, 3, \dots)$$

ここで、 h はプランク定数、 n_x と n_y は量子数である。

- i. 構成原理に従って、 π 電子がエネルギー準位を占有していくとき、最高占有準位と最低非占有準位の量子数の組 (n_x, n_y) をそれぞれ記せ。ただし、エネルギーが等しい準位が複数ある場合は、そのすべてを記せ。
- ii. 設問 i で求めた準位間の遷移エネルギーに対応する光の波長 λ を、光速 c ならびに h 、 m_e 、 L を使って記せ。

- (2) この分子の構造の対称性を C_{4h} と仮定し、分子軌道計算から求めた最高占有軌道 (HOMO) と最低非占有軌道 (LUMO) を図 2 に示す。この分子の基底状態 (S_0) および HOMO-LUMO 遷移で生じる最低励起一重項状態 (S_1) の既約表現をそれぞれ求め、遷移双極子モーメントに対して群論による考察を行い、 S_0-S_1 遷移が禁制遷移であることを示せ。必要あれば、次頁の C_{4h} 点群の指標表 (表 1) を用いよ。

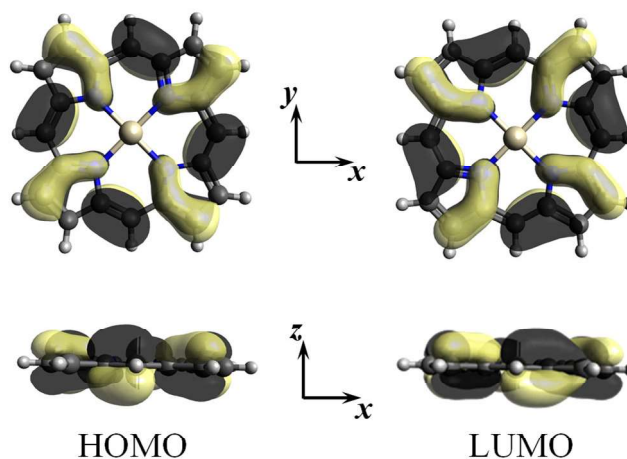


図 2. Pt ポルフィリンの HOMO と LUMO (各ローブの濃淡は位相が異なることを表す)

表 1. C_{4h} 点群における指標表

C_{4h}	E	C_4	C_2	C_4^3	i	S_4^3	σ_h	S_4	$i = \sqrt{-1}$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z
B_g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
E_g	1	i	-1	$-i$	1	i	-1	$-i$	(R_x, R_y)
	1	$-i$	-1	i	1	$-i$	-1	i	
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	z
B_u	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	
E_u	1	i	-1	$-i$	-1	$-i$	1	i	(x, y)
	1	$-i$	-1	i	-1	i	1	$-i$	

選択問題

問 6. 第 7 族であるマンガンの錯体に関する下記の設問 (1) ~ (5) に答えよ。必要なら以下の数値を用いて解答せよ。

$$\sqrt{2} = 1.4, \sqrt{3} = 1.7, \sqrt{5} = 2.2, \sqrt{7} = 2.6$$

(1) *fac*-[MnBr(CO)₃(bpy)] (bpy = 2,2'-ビピリジン)の構造式を立体構造が明らかになるように記せ。

(2) [Mn(OH₂)₆]²⁺の水溶液は非常に薄い赤色であり、そのモル吸光係数は 0.03 L mol⁻¹ cm⁻¹程度である。このように、[Mn(OH₂)₆]²⁺のモル吸光係数が小さい理由を説明せよ。

(3) 過マンガン酸カリウム K[MnO₄]の水溶液は、530 nm 付近に非常に強い Ligand-to-Metal Charge Transfer (LMCT) 遷移に由来する光吸収を示す。LMCT 遷移に由来する光吸収が大きなモル吸光係数を示す理由を説明せよ。

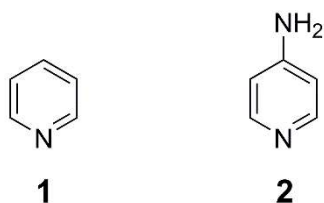
(4) [Mn(OH₂)₆](SO₄)の有効磁気モーメントを、ボーア磁子 μ_B を単位として求めよ。ただし、軌道角運動量の影響は無視できるものとする。

(5) Na₃[MnF₆]の Mn-F 結合長は、アキシアル位は 2.02 Å、エクアトリアル位は 1.89 Å である。このように [MnF₆]³⁻ が、歪んだ六配位八面体型構造である理由を説明せよ。

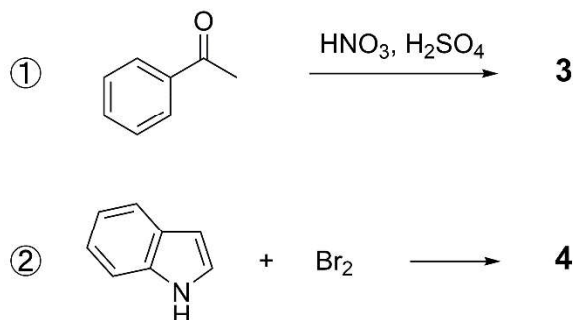
選択問題

問 7. 以下の設問 (1) ~ (3) に答えよ。

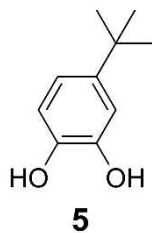
- (1) 次の化合物 **1** と **2** のうち、より塩基性が強いものはどちらか。また、その理由を説明せよ。



- (2) 次の反応①および②における主生成物 **3** および **4** の構造式を示せ。また、それらの生成物が得られる理由を、反応機構と適切な中間体を書いて説明せよ。



- (3) 市販のスチレンなどの重合性モノマーには、貯蔵中にモノマーがラジカル重合してしまうことを防ぐために、微量の重合禁止剤として化合物 **5** が添加されている。**5** が重合禁止剤として機能する理由を、**5** が示すラジカル反応の反応機構を書いて説明せよ。



選択問題

問 8. 以下の設問 (1) と (2) に答えよ。必要が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) = $9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$,
 $\log 2.0 = 0.30$, $\log 3.0 = 0.48$, $\log 5.0 = 0.70$, $\log 7.0 = 0.85$, $\log 11.0 = 1.04$,
 $\sqrt{2.0} = 1.41$, $\sqrt{3.0} = 1.73$, $\sqrt{5.0} = 2.24$, $\sqrt{7.0} = 2.65$, $\sqrt{10} = 3.16$,
 $\sqrt{11} = 3.32$

(1) A の初濃度を 0.60 mol dm^{-3} 、B の初濃度を 1.0 mol dm^{-3} とし、C が存在しない条件下において次の反応を開始した。



平衡状態における B の濃度を求めよ。この反応の平衡定数を 5.0×10^{12} とする。

(2) 機器分析法に関する以下の問に答えよ。

(i) 分光光度計と原子吸光分析装置の光学系は何れも[試料部 (原子吸光の場合には試料原子化部)]、[光源部]、[検出部]および[分光部]から構成されるが、両装置ではその並び方 (順番) が異なる。両装置各々について上記の各構成要素 ([○○部]) の並び方を[光源部]から[検出部]まで順番に記述せよ。なお、原子吸光分析装置の場合には[試料部]ではなく、[試料原子化部]と記述せよ。また、それらが異なる理由や要因を説明せよ。

(ii) X 線分析法では X 線管で発生する X 線を使用するが、X 線管からは 2 種類の X 線が発生する。それらの名称および特徴や発生機構を説明せよ。