

2025 年 7 月 13 日実施

2026 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。

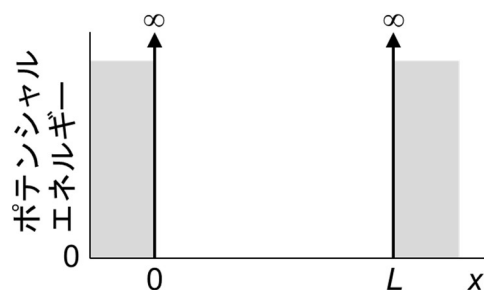
### 基礎問題（必答）

問 1. 以下の設問（1）～（3）に答えよ。

- (1)  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  の標準生成熱（標準生成エンタルピー）をそれぞれ  $\Delta_f H_{\text{CO}_2}$ ,  $\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\Delta_f H_{\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}}$  とする。 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  の標準燃焼熱（標準燃焼エンタルピー） $\Delta_c H$  を、 $\Delta_f H_{\text{CO}_2}$ ,  $\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\Delta_f H_{\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}}$  を用いて表せ。

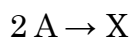
- (2) 右図に示す一次元の箱の中の粒子の運動を考える。シュレーディンガー方程式を満たす波動関数は、

$$\psi_n = C \sin \frac{n\pi x}{L}$$



で与えられる。 $n$  は自然数、 $C$  は規格化定数（正の実数）である。規格化条件から  $C$  を求めよ。必要に応じて、 $\sin^2 \theta = (1 - \cos 2\theta)/2$  を用いよ。

- (3) 2 次反応



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

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]^2$$

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

$$\frac{1}{[\text{A}]} - \frac{1}{[\text{A}]_0} = (\text{ア})$$

が得られる。 $[\text{A}]$  が  $[\text{A}]_0$  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。 $k$ ,  $t$ ,  $[\text{A}]_0$  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  $\text{He}^+$  イオンの 1s 軌道の軌道エネルギーを求めよ。
- ②  $\text{He}$  の 1s 軌道の軌道エネルギーは  $-39.3 \text{ eV}$  である。 $\text{He}$  の有効核電荷  $Z_{\text{eff}}$  を求めよ。ただし、平方根を開く必要はない。
- ③  $\text{He}^+$  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） $\text{I}_3^+$  イオンについて、次の問いに答えよ。

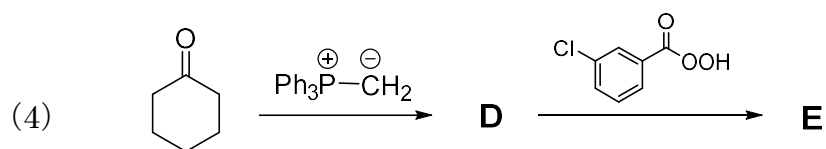
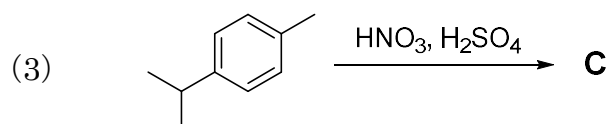
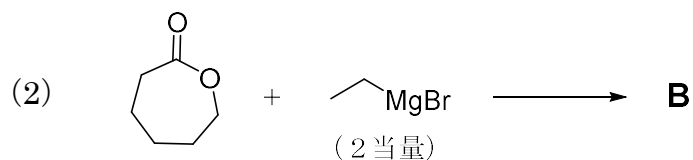
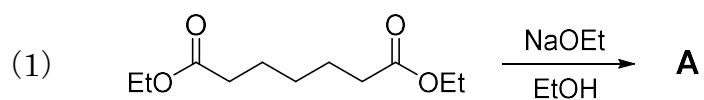
- ①  $\text{I}_3^+$  イオンのルイス構造（ルイス・ダイアグラム）を記せ。
- ② 原子価殻電子対反発（VSEPR）モデルの考え方に基づいて、 $\text{I}_3^+$  イオンの構造を予測し、立体構造が明らかになるように構造式を記せ。また、その様に予測した理由も説明せよ。
- ③  $\text{I}_3^+$  イオンと等電子構造をとる化学種のルイス構造（ルイス・ダイアグラム）を記せ。

- （3）室温において鉄（原子量 55.8）は、密度  $7.87 \text{ g cm}^{-3}$  で体心立方格子の構造をとる金属である。この構造中の鉄原子の原子半径  $r$  を求めよ。ただし、立方根（三乗根）を開く必要はなく、単位は  $\text{\AA}$  で記せ。また、必要なら以下の数値を用いて解答せよ。

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

**基礎問題（必答）**

**問 3.** 以下の反応 (1) ～ (4) 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** の構造式を答えよ。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。

- (1)  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  水溶液の水素イオン濃度を表す式を、水溶液中に  $\text{H}_3\text{PO}_4$  は存在しないものとして、導出過程と共に示せ。必要があれば次の記号を用いよ。

$\text{H}_3\text{PO}_4$  の逐次酸解離定数： $K_{\text{an}}$  ( $n = 1, 2, 3$ )

水のイオン積： $K_{\text{w}}$

$\text{Na}_2\text{HPO}_4$  の全濃度： $C$

- (2) ガスクロマトグラフィーにより液体試料を分析し、内部標準法を用いて目的成分を定量する。下記について説明せよ。

(i) 内部標準法を用いることの利点

(ii) クロマトグラムからどのようにして目的成分を定量するか

## 選択問題

問 5. 以下の設問 (1) と (2) に答えよ。

- (1) 内部エネルギー  $U$  の微小変化  $dU$  は、温度  $T$ , エントロピー  $S$ , 圧力  $P$ , 体積  $V$  を用いて、以下のように表される。

$$dU = TdS - PdV$$

$n$  mol の理想気体を等温条件下で、圧力  $P_1$  の状態 1 から圧力  $P_2$  の状態 2 に体積変化させることを考える。

- (i) ギブスエネルギーの微小変化  $dG$  を、 $T, S, P, V$  で表せ。
  - (ii) 上記体積変化に伴うギブスエネルギーの変化  $\Delta G$  を、 $T, P_1, P_2, n$  および気体定数  $R$  を用いて表せ。
  - (iii) (ii) に基づいて、上記体積変化が自発的に起こる条件を述べよ。
- (2) 軌道角運動量演算子は、古典力学における軌道角運動量ベクトル

$\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$  ( $\mathbf{r}$  は位置ベクトル、 $\mathbf{p}$  は運動量ベクトル) を演算子で置き換えた  $\hat{\mathbf{l}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$  として定義される。ここで、

$$\text{軌道角運動量演算子 } \hat{\mathbf{l}} = (\hat{l}_x, \hat{l}_y, \hat{l}_z)$$

$$\text{位置演算子 } \hat{\mathbf{r}} = (x, y, z)$$

$$\text{運動量演算子 } \hat{\mathbf{p}} = \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}\right) \quad \hbar: \text{ディラック定数}$$

である。

- (i)  $\hat{l}_x$  を求めよ。
- (ii) 交換関係を  $[\hat{l}_x, \hat{l}_y] \equiv \hat{l}_x \hat{l}_y - \hat{l}_y \hat{l}_x$  と定義する。  $[\hat{l}_x, \hat{l}_y] = i\hbar \hat{l}_z$  となることを示せ。

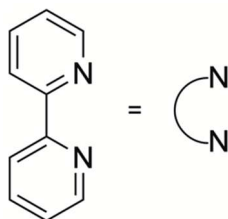
## 選択問題

問 6. コバルトの錯体に関する下記の設問 (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)  $[\text{Co}(\text{gly})_3]$  がとりうる全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。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。グリシナト配位子の構造は下記の 2,2'-ビピリジン配位子の図を参考に省略して解答しても良い。



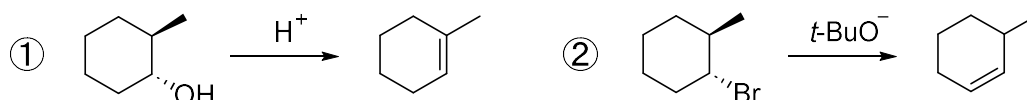
- (2) 常磁性を示す  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  の 3d 軌道のエネルギー準位図に電子配置を記せ。また、 $[\text{CoF}_6]^{3-}$  の有効磁気モーメントを、ボーア磁子  $\mu_B$  を単位として求めよ。ただし、軌道角運動量の影響は無視できるものとし、有効数字 3 桁で求めよ。
- (3)  $\text{Co}^{\text{II}}$  と  $\text{Co}^{\text{III}}$  の間の標準酸化還元電位 (標準電極電位) は、以下の通り、配位子によって大きく変化する。なぜ標準酸化還元電位が変化するのか、論ぜよ。



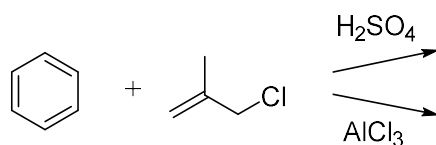
## 選択問題

問 7. 以下の設問 (1) ~ (3) に答えよ。

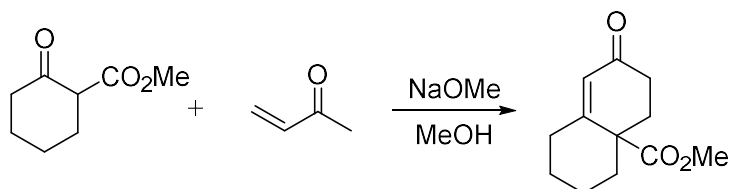
- (1) 次の反応①および②の反応機構を巻き矢印（電子の流れを示す曲がった矢印）を用いて示し、生成物の違いについて説明せよ。



- (2) 次の反応は、硫酸触媒を用いた場合と  $\text{AlCl}_3$  のような Lewis 酸触媒を用いた場合で異なる生成物を与える。それぞれ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、生成物の構造式を答えよ。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。



- (3) 次の反応の生成物に至る反応機構を、巻き矢印（電子の流れを示す曲がった矢印）を用いて示せ。



### 選択問題

問 8. 以下の設問 (1) ～ (3) 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 ( $F$ ) =  $96500 \text{ C mol}^{-1}$ ,

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

$\log 11.0 = 1.04$ ,

$\sqrt{2.0} = 1.41$ ,  $\sqrt{3.0} = 1.73$ ,  $\sqrt{5.0} = 2.24$ ,  $\sqrt{7.0} = 2.65$ ,  $\sqrt{10} = 3.16$ ,

$\sqrt{11} = 3.32$

- (1)  $0.20 \text{ mol L}^{-1}$  酢酸  $1.0 \text{ mL}$  と  $0.20 \text{ mol L}^{-1}$  酢酸ナトリウム水溶液  $9.0 \text{ mL}$  を混合し、純水で正確に  $100 \text{ mL}$  とした。 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ におけるこの溶液の pH を有効数字 3 桁で求めよ。

$25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ における酢酸の電離定数  $K_a = 1.75 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  とする。

- (2) 一般に蛍光分析と吸光分析のどちらが高感度か、理由と共に説明せよ。

- (3) ボルタンメトリーとはどのような分析法であるか、用いる電極の役割にも触れながら概要を説明せよ。