

2025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) 全圧・温度一定の条件で 2 つの理想気体 A、B を混合したとき、混合前後の系のギブスエネルギー変化 ΔG は次式で与えられるものとする。

$$\Delta G = RT[x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B)]$$

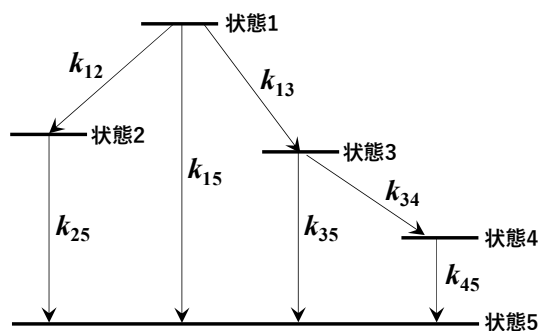
ここで、 R は気体定数、 T は絶対温度、 x_A と x_B は理想気体 A、B のモル分率である。なお、理想気体 A、B の物質量の総和は 1 mol である。

上記の条件下で理想気体 A、B を任意のモル分率で混合させたとき、必ず自発的に混ざり合うことを示せ。

- (2) 水素原子の主量子数 n の殻に入る最大の電子数が $2n^2$ であることを示せ。

- (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

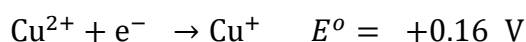


とする。ただし、状態 i から状態 j への遷移速度定数を k_{ij} と表す。このとき、状態 1 → 状態 3 → 状態 4 → 状態 5 の経路で緩和する分子の割合 Φ を、図中の遷移速度定数のうち必要なものを使って記せ。

基礎問題（必答）

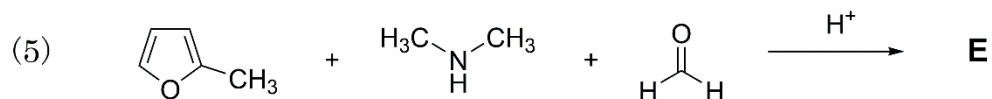
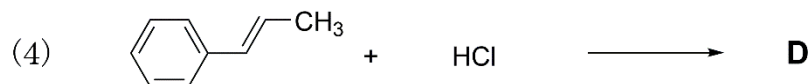
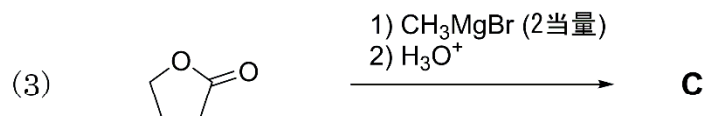
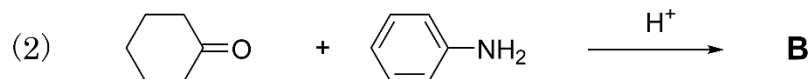
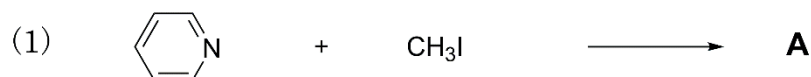
問2. 以下の設問（1）～（4）に答えよ。

- (1) ある原子の最外殻電子の有効核電荷 Z_{eff} は、Slater 則とよばれる経験則を用いて近似的に求めることが出来る。Slater 則を用いて ${}^2\text{He}$ 、 ${}^4\text{Be}$ 、 ${}^{12}\text{Mg}$ の Z_{eff} を求めると、それぞれ 1.65、1.95、2.85 となる。 ${}^{10}\text{Ne}$ と ${}^{11}\text{Na}$ の Z_{eff} を求めよ。周期表上で ${}^{10}\text{Ne}$ から ${}^{11}\text{Na}$ になると、著しく Z_{eff} が小さくなる理由を、それぞれの電子配置に基づいて説明せよ。
- (2) 原子価殻電子対反発（VSEPR）モデルの考え方に基づいて、 BF_3 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。その様に予測した理由も説明せよ。
- (3) 次の文章を読んで、（ア）・（イ）に入る語句を答えよ。
逆蛍石型構造をとる Li_2O の結晶では、イオン半径の大きな O^{2-} が（ア）構造を拡張した格子点をとり、その全ての（イ）間隙をイオン半径の小さな Li^+ が占める。
- (4) 次に示す銅と銅イオンの平衡電極電位から、 Cu^+ の不均化反応が自発的に進行するかどうか、論じよ。



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。



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) = 96500 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) ビーカーに濃度 0.10 mol dm^{-3} の酢酸 50 mL を採り、濃度 0.10 mol dm^{-3} の水酸化ナトリウム水溶液を用いて滴定した。以下の問に答えよ。酢酸の酸解離定数 (K_a) を $10^{-4.8}$ とする。

(i) 水酸化ナトリウム水溶液の滴下量が以下の①～④の場合におけるビーカー内の水溶液の pH をそれぞれ小数点第一位まで求めよ。

① 0 mL 、② 45 mL 、③ 50 mL 、④ 75 mL

(ii) 水酸化ナトリウム水溶液の滴下量が 45 mL の場合（上記(i)の②）におけるビーカー内の水溶液の緩衝能を求めよ。なお、計算の過程でビーカー内の水溶液の pH 値が必要な場合には、上記(i)の②で求めた pH 値を使用せよ。

(iii) 仮に半当量点において滴定操作を中止し、ビーカー内の水溶液に濃度 $0.050 \text{ mol dm}^{-3}$ の塩酸 10 mL を加えた場合を考える。この時のビーカー内の水溶液の pH を小数点第一位まで求めよ。

(2) 以下の問(i)～(iii)から 2 つを選び解答せよ。問(i)～(iii)の全てに解答してはいけない。問(i)～(iii)の全てに解答した場合には、この設問に対する解答を無効とする。解答の際に必要な図等を使用しても良い。

(i) 赤外分光法では様々な形態の試料を用いて吸収スペクトルを測定することができる。各種の測定試料調製法のうちの 2 種類の方法について、その名称、操作法および特徴を説明せよ。

(ii) 質量分析法では様々なイオン化法が利用される。各種イオン化法のうちの 2 種類の方法について、その名称、イオン化の原理および特徴を説明せよ。

(iii) ガスクロマトグラフィーでは様々な検出器が利用される。各種検出器のうちの 2 種類の検出器について、その名称、検出の原理および特徴を説明せよ。

選択問題

問 5. 以下の設問 (1) と (2) に答えよ。

(1) エネルギー準位の間隔が 1.61×10^{-22} J の二準位系を考える。下の準位の占有数 N_0 に対する上の準位の占有数 N_1 の比 (N_1/N_0) が 0.200 となる温度が何 K か有効数字 2 桁で求めよ。ただし、エネルギー準位の占有数の比はボルツマン分布に従い、ボルツマン定数 $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ JK⁻¹、 $\ln x = 2.303 \cdot \log x$ 、 $\ln 2 = 0.301$ とする。

(2) 色素 A と色素 B は S₁ 状態から蛍光を発生し、次の特性をもつ。

色素 A: $\tau_f = 10$ ns、 $\Phi_f = 0.01$

色素 B: $\tau_f = 100$ ns、 $\Phi_f = 0.2$

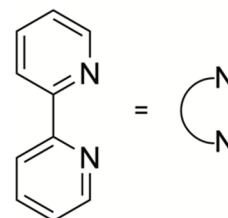
ここで τ_f と Φ_f はそれぞれ蛍光寿命と蛍光量子収率である。次の (I)、(II) に答えよ。

(I) 色素 A と色素 B の輻射速度定数 (k_r) および無輻射速度定数 (k_{nr}) をそれぞれ求めよ。

(II) 基底状態 (S₀ 状態) から S₁ 状態へのモル吸光係数 ϵ が大きいのはどちらの色素と推測されるか理由とともに答えよ。ただし、S₀ 状態と S₁ 状態の間の電子遷移エネルギーは 2 つの色素で同一と仮定する。

選択問題

問 6. いずれも第 8 族で、第 4 周期の鉄と第 5 周期のルテニウムの錯体に関する下記の設定問 (1) ~ (4) に答えよ。2,2'-ビピリジン (bpy) の構造は右図の様に省略して解答しても良い。必要なら以下の数値を用いて解答せよ。



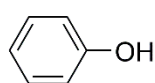
$$\sqrt{2} = 1.4, \sqrt{3} = 1.7, \sqrt{5} = 2.2, \sqrt{7} = 2.6$$

- (1) $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2]$ がとりうる全ての構造式と日本語名称を記せ。構造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、立体構造を表す記号を日本語名称に書くこと。
- (2) $\text{K}[\text{FeCl}_4]$ の 3d 軌道のエネルギー準位図に電子配置を記せ。また、 $\text{K}[\text{FeCl}_4]$ 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し、有効数字 2 桁で求めよ。
- (3) $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ と $[\text{Ru}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ は、一方が低スピン状態、他方が高スピン状態をとる。どちらが低スピン錯体か、その理由と共に答えよ。
- (4) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ は、吸収極大波長 $\lambda_{\text{max}} = 452 \text{ nm}$ にモル吸光係数 $\epsilon = 1.4 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ の光吸収を示す。この光吸収が由来する電子遷移の名称と、非常に大きな ϵ を示す理由を答えよ。

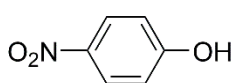
選択問題

問 7. 以下の設問 (1) ~ (3) に答えよ。

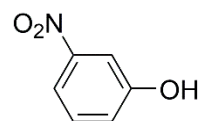
- (1) 次の化合物 **1**~**3** を、酸性が強い順番に並べよ。また、その順番になる理由を説明せよ。ただし、必要に応じて共鳴式を書くなど具体的に説明すること。



1

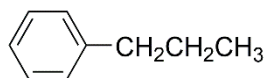


2

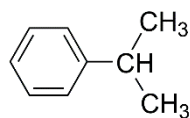


3

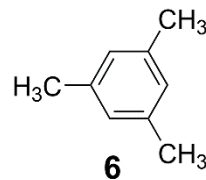
- (2) 次の化合物 **4**~**6** の ^1H NMR スペクトル (溶媒: CDCl_3 , 内部標準: $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) について、観測されるシグナル (化学シフト、積分強度比、分裂パターン) に基づいて **4**~**6** をどのように区別できるか説明せよ。



4

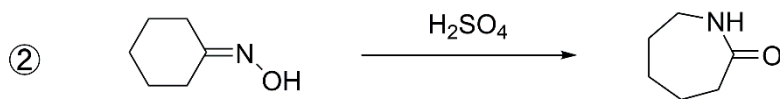
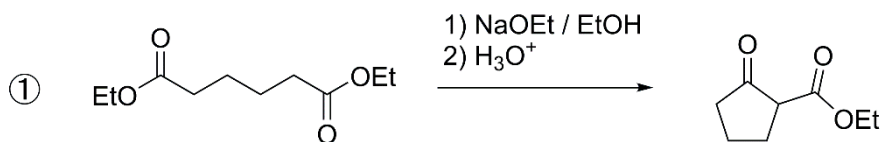


5



6

- (3) 次の反応①および②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。



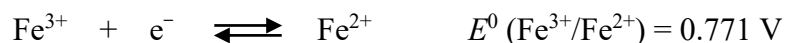
選択問題

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 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) 難水溶性塩の溶解平衡に関する共通イオン効果について具体例を示し、その内容を定量的に説明せよ。

(2) 一方のビーカーに単位活量の Fe^{3+} と Fe^{2+} を含む 1 mol dm^{-3} の HNO_3 溶液、また別のビーカーに単位活量の Ce^{4+} と Ce^{3+} を含む 1 mol dm^{-3} の HNO_3 溶液を採り、白金電極を使用してガルバニ電池を形成した。各々のビーカー内における半反応および標準酸化還元電位は以下の通りである。



(i) ガルバニ電池の電池電圧を求めよ。

(ii) ガルバニ電池全体の全反応式を記せ。

(iii) 上記(ii)の全反応の平衡定数を求めよ。温度条件は 298 K とする。

(3) 水の硬度は水中の Ca^{2+} と Mg^{2+} の総濃度から計算されるが、滴定剤として EDTA を使用するキレート滴定では Ca^{2+} と Mg^{2+} の各々の濃度を分別定量することもできる。EDTA を用いるキレート滴定による Ca^{2+} と Mg^{2+} の分別定量の原理、実験条件や終点判定の内容等について説明せよ。