

平成 30 年度学群編入学試験

理工学群化学類

学 力 検 査

(専門科目)

問 題 冊 子

注意事項

- ① 問題Ⅰ～Ⅲの全問題について解答すること。
- ② 解答用紙は各問題に対して 1 枚使用し、それぞれの解答用紙には「問題Ⅰ」のように問題番号を明記すること。
- ③ 解答が書ききれない場合には、「裏へ」と明記して、その解答用紙の裏面に続けて書くこと。
- ④ 計算が必要な問題については計算過程も示すこと。
- ⑤ 下書き用紙は採点しない。
- ⑥ 試験時間は 120 分です。

問題 I 次の問 1 ～ 3 に答えよ.

問 1 金属錯体に関して, 次の 1) ～ 3) に答えよ.

1) 八面体結晶場において, 以下に示す a, b の配位子を比較した場合, どちらの配位子が強配位子場を与えるか記号で答えよ. また, 選んだ理由について説明せよ.

① (a) H_2O (b) NH_3

② (a) Cl^- (b) I^-

③ (a) OH^- (b) CO

2) 以下に示す a, b の金属錯体を比較した場合, 置換活性が高い金属錯体を記号で答えよ. また, 選んだ理由について説明せよ.

① (a) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ (b) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{3+}$

② (a) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (b) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

3) 以下に示す反応機構であらわされる金属錯体 (ML_6) と配位子 (Y) の配位子置換反応について, ML_5Y 錯体生成の反応速度 v を, 前駆平衡定数 K , 反応速度定数 k , 配位子濃度 $[\text{Y}]$, 前駆平衡に関与する錯体の全濃度 $[\text{M}]_{\text{T}}$ を用いて示せ. ただし, $[\text{M}]_{\text{T}} = [\text{ML}_6] + [\text{ML}_6\text{Y}]$ とする.



問 2 濃度未知のシュウ酸水溶液 40.0 mL を硫酸酸性条件下, 0.040 mol L^{-1} の過マンガン酸カリウム水溶液で滴定したところ, 当量点まで 19.0 mL 要した. この反応の化学反応式を示せ. また, 滴定前のシュウ酸水溶液に含まれるシュウ酸の質量を有効数字 2 桁で求めよ. ただし, 原子量はそれぞれ $\text{H} = 1.0$, $\text{C} = 12$, $\text{O} = 16$, $\text{S} = 32$, $\text{K} = 39$, $\text{Mn} = 55$ とする.

問 3 緩衝液の緩衝容量 (β) は, 加えた一価の強塩基の量 (dC_B) と pH の増加 ($d\text{pH}$) を用いて以下の式であらわされる.

$$\beta = \frac{dC_B}{d\text{pH}}$$

一塩基弱酸 (HA) 水溶液の β を, HA の酸解離定数 K_a , 全濃度 $C_A (= [\text{HA}] + [\text{A}^-])$, $K_w (= [\text{H}^+][\text{OH}^-])$, $[\text{H}^+]$ を用いて示せ. ただし, $\log_e 10 = 2.3$ とする.

問題 II 次の問 1, 2 に答えよ.

問 1 1 mol の理想気体を熱源に接触したピストンに閉じ込め、可逆的に図 1 のサイクルに沿って変化させる ($A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$). このサイクルでは、A から B への過程は等温過程、B から C は定積過程、C から A は断熱過程である. ここで図中の T_1, T_2 はそれぞれ A および B, C の温度、 V_1, V_2 はそれぞれ A, B および C の体積である. 気体定数を R , 定積モル比熱を C_V , 定圧モル比熱を C_P とする.

次の 1) ~ 4) に答えよ.

- 1) 等温過程 $A \rightarrow B$ において、気体が吸収する熱量および気体のエントロピー変化を答えよ.
- 2) 定積過程 $B \rightarrow C$ において、気体が吸収する熱量および気体のエントロピー変化を答えよ.
- 3) 断熱過程 $C \rightarrow A$ において、 $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$ が成り立つことを示せ. ただし、 $\gamma = C_P / C_V$ であり、

Mayer の関係式

$$C_P = C_V + R$$

を用いよ.

- 4) このサイクルを一周した際の熱効率を答えよ.

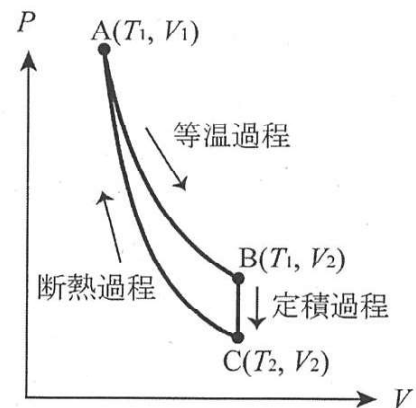


図 1

問 2 水素原子の電子状態は主量子数 (n), 角運動量 (方位) 量子数 (l), 磁気量子数 (m) によって指定される.

次の 1) ~ 5) に答えよ.

- 1) 各量子数 n, l, m が取りうる値をそれぞれ答えよ.
- 2) $n = 2$ ではエネルギー準位は何重に縮退しているか答えよ.
- 3) 水素原子のエネルギーは $E_n = -\frac{hcR}{n^2}$ とあらわされる. ただし、 c は光速 ($3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$), h はプランク定数 ($6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$), R は水素に対するリュード

ベリ定数であり, $hcR = 2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$ である. 水素原子のバルマー系列は主量子数 n' (> 2) の始状態から $n = 2$ の終状態への遷移である. $n' = 3$ を始状態として遷移するバルマー線の波長を nm 単位, 有効数字 2 桁で答えよ.

- 4) 水素原子の $2p_z$ 軌道の波動関数は, 極座標 (r, θ, ϕ) を用いて次のようにあらわされる.

$$\psi_{2p_z} = \left(\frac{1}{32\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{r}{a_0} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \cos \theta$$

ここで a_0 はボーア半径である. 一般に, 波動関数 ψ の電子軌道半径 r の平均値は,

$$\langle r \rangle = \int_0^\infty r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \psi^* r \psi$$

で与えられる. $2p_z$ 軌道の平均軌道半径を答えよ.

積分の公式

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

を参考にせよ.

- 5) 軌道半径 r における微小体積要素 $d\tau$ に見出される電子の存在確率は, $\psi^* \psi d\tau$ で与えられる. ただし $d\tau = r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi$ である. 4) に示した水素原子の $2p_z$ 軌道について, $r \sim r+dr$ の範囲における電子の存在確率が最大となる軌道半径 r を答えよ.

問題 III 次の問 1 ～ 3 に答えよ.

問 1 次の 1) ～ 4) で該当する化合物を選んで、構造式で示せ. 必要ならば, 立体化学が分かるように示せ. また, その化合物を選んだ理由も説明せよ.

- 1) 酸性度が高いのはどちらか.
 - (a) 2,2-ジクロロエタノール
 - (b) 2,2-ジフルオロエタノール
- 2) 塩基性度が高いのはどちらか.
 - (a) 3-ニトロベンゼンアミン (3-ニトロアニリン)
 - (b) 4-ニトロベンゼンアミン (4-ニトロアニリン)
- 3) 沸点が高いのはどちらか.
 - (a) *N,N*-ジエチルエタンアミン (トリエチルアミン)
 - (b) *N*-プロピルプロパンアミン (ジプロピルアミン)
- 4) 室温で安定な化合物として存在しないのはどちらか.
 - (a) ビシクロ[3.2.1]オクタ-1-エン
 - (b) ビシクロ[3.2.1]オクタ-2-エン

問 2 次の 1), 2) に答えよ.

- 1) *Z*-1,2-ジフェニルエテン (*Z*-1,2-ジフェニルエチレン) にシクロヘキサン中で臭素を作用させると, 1*R*,2*R*-1,2-ジブロモ-1,2-ジフェニルエタンと 1*S*,2*S*-1,2-ジブロモ-1,2-ジフェニルエタンの 1 : 1 混合物 (*dl*-1,2-ジブロモ-1,2-ジフェニルエタン) が生じる. この反応の反応機構を, 巻き矢印を使って説明せよ. 必要ならば, 立体化学が分かるように示せ.
- 2) *Z*-1,2-ジフェニルエテン (*Z*-1,2-ジフェニルエチレン) に臭素をニトロメタン中で作用させると, *dl*-1,2-ジブロモ-1,2-ジフェニルエタンと *meso*-1,2-ジブロモ-1,2-ジフェニルエタンが約 1 : 1 の生成比で生じる. 1) で解答した反応機構と

の違いとその理由を説明せよ。

- 問3 ヨーロッパニレキイムシ (*European elm bark beetle*) の誘引物質である α -ムルチストリアチン (α -Multistriatin) の合成経路を下のスキームに示した。スキーム中の **A** ~ **G** に当てはまる適切な有機化合物の構造式を示せ。なお、反応で生じる新たな不斉炭素の立体化学は考慮しなくてよい。

