

令和6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。

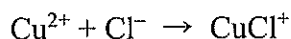
問題 I 次の問 1, 2 に答えよ.

問 1 原子・分子の性質に関して, 次の 1) ~ 3) に答えよ.

- 1) イオン化エネルギーとは何か, 説明せよ.
- 2) 酸素分子 O_2 の基底状態において, スピン状態が三重項になる理由を, O_2 の分子軌道および電子配置の観点から説明せよ.
- 3) ホウ素とハロゲン原子の化合物である BF_3 と BCl_3 のルイス酸性は, BCl_3 の方が強く, ハロゲン原子の電気陰性度の大きさから予測される順番とは逆になる. この理由を, ホウ素の求電子性の観点から説明せよ.

問 2 金属イオンの錯形成反応に関して, 次の 1), 2) に答えよ.

- 1) 銅(II)イオンと塩化物イオンの錯形成反応を, 以下の式に示す.



この反応を, 溶媒として水, ジメチルスルホキシド(DMSO), ジメチルホルムアミド(DMF)を用い, 298 K で行った際の錯形成定数 K , エンタルピー変化 ΔH° [$kJ\ mol^{-1}$], およびエントロピー変化 ΔS° [$J\ mol^{-1}\ K^{-1}$]は, 以下の表 1 のようになる.

表 1

	水	DMSO	DMF
$\log K$	0.6	4.11	6.79
$\Delta H^\circ, kJ\ mol^{-1}$	12	9.2	10.3
$\Delta S^\circ, J\ mol^{-1}\ K^{-1}$	33	109	165

水よりも配位力の強い DMSO や DMF 中において, K が大きくなるのは, ΔS° の大きさの違いに起因する. その理由を説明せよ.

(次ページに続く)

- 2) 水中における銅(II)イオンとアンモニア、エチレンジアミン(en)の錯形成における全生成定数 β を表2に示す。ただし、()内の β_n は、n個の配位子が錯形成していることを示す。次の i), ii) に答えよ。

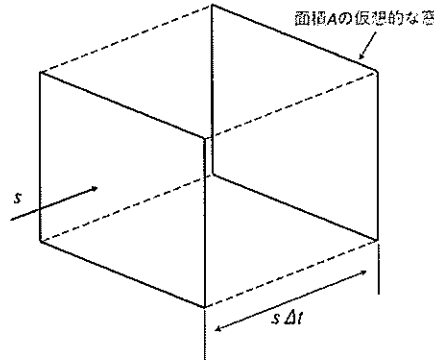
表2

配位子	log β				
NH ₃	4.24 (β_1)	7.83 (β_2)…①	10.8 (β_3)	13.0 (β_4)…③	12.4 (β_5)
en	—	10.5 (β_1)…②	—	19.6 (β_2)…④	—

- i) 銅(II)イオンに対する配位数が等しい①と②、および③と④を比較すると、アンモニアよりも en の方が、全生成定数 β が大きいことが分かる。このような効果を何というか。効果の名称を答えよ。さらに、そのような効果が生じる理由を説明せよ。
- ii) アンモニアの全生成定数を比較すると、 β_4 までは配位数が大きくなるにしたがい β が大きくなるが、 β_5 は β_4 よりも小さくなった。この理由を説明せよ。

問題 II 次の問 1～3 に答えよ。

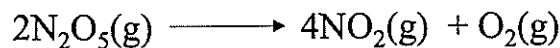
問 1 完全に電離した強電解質溶液から生じた 1 価のカチオンの流束について考える。ただし、カチオンのモル濃度は c とする。カチオンは左から右へドリフト速度 s で移動し、時間 Δt の間に面積 A の仮想的な窓を通過する（下図）。この体積中に存在するカチオンの数は、 $s\Delta tAcN_A$ と表すことができる。ただし、 N_A はアボガドロ定数である。次の 1)～3) に答えよ。



- 1) カチオンの流束 J_I を示せ。
- 2) ファラデー定数 F を使って電荷の流束 J_c を示せ。
- 3) 小さなイオン半径のイオンは、大きなイオン半径のイオンに比べて、大きな流体力学的半径をもつことがある。その理由を述べよ。

問 2 N_2O_5 に関して次の 1), 2) に答えよ。

- 1) 固体状態の N_2O_5 は、 NO_2^+ イオンと NO_3^- イオンによるイオン結晶として存在する。これら 2 種類のイオンの構造として最も適切なものを、以下の選択肢から選んでそれぞれ記号で答えよ。
(a) 平面形 (b) 正四面体形 (c) 直線形 (d) 折れ線形
- 2) 気体状態の N_2O_5 は次の反応にしたがって分解する。次の i), ii) に答えよ。ただし、体積と温度は一定とする。



- i) N_2O_5 の初期物質量を m とし、割合 a だけ分解が進んだ時の N_2O_5 , NO_2 , O_2 の物質量を a と m で答えよ。
- ii) N_2O_5 が割合 a だけ分解が進んだ時の全圧 p を a と p_0 で答えよ。ただし $a=0$ の時の圧力を p_0 とする。

(次ページに続く)

問3 反応速度について、次の1)～5)に答えよ。

- 1) 分子Aから分子Bが生じる反応は、反応速度定数 k_1 で進行する(式1)。このとき、反応次数はAについて1次であった。



分子Aの濃度を[A]で表したとき、[A]の時間変化についての速度式を示せ。ただし、反応速度は $d[A]/dt$ とする。

- 2) 反応速度定数 k_1 、分子Aの初期濃度 $[A]_0$ および時間 t を使って、[A]の時間変化を示せ。

- 3) 分子Cから分子Dが生じる反応は、反応速度定数 k_2 で進行する(式2)。このとき、反応次数はCについて2次であった。



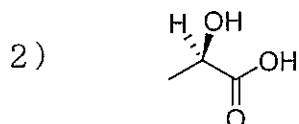
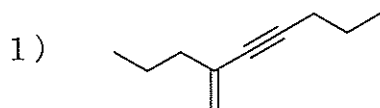
分子Cの濃度を[C]で表したとき、[C]の時間変化についての速度式を示せ。ただし、反応速度は $d[C]/dt$ とする。

- 4) 反応速度定数 k_2 、分子Cの初期濃度 $[C]_0$ および時間 t を使って、[C]の時間変化を示せ。

- 5) 分子Aの半減期は初期濃度に依存しないが、分子Cの半減期は初期濃度に依存することを、 k_1 、 k_2 および $[C]_0$ を使って示せ。

問題 III 次の問 1～7 に答えよ。

問 1 次の化合物の IUPAC 名を答えよ。



問 2 次の化合物の構造式を示せ。

- 1) 2-アミノ-6-ブロモナフタレン
- 2) *cis*-1,2-シクロヘキサンジメタノール

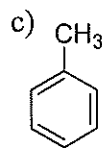
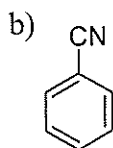
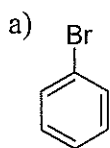
問 3 エタン，エチレン，アセチレンおよびベンゼンを比較したとき，炭素-炭素結合が短い順に左から右に並べよ。また，その順になる理由を述べよ。

問 4 同じ分子式 (C_6H_{14}) を有するヘキサンと 2,3-ジメチルブタンのうち，沸点が低い方を選び，理由とともに答えよ。

問 5 ピリジンとピロールのうち，塩基性度が高い方を選び，理由とともに答えよ。

(次ページに続く)

問6 次に示す芳香族化合物 a)~c) に関して、以下の問いに答えよ。



- 化合物 a)~c) をモノニトロ化したときの主生成物は、オルト・パラ異性体およびメタ異性体のどちらか、それぞれ答えよ。
- 化合物 a)~c) をモノニトロ化したときの反応速度が速い順に、左から右に記号で並べよ。また、その順になる理由を簡潔に述べよ。

問7 次の反応の主生成物（有機化合物）A~D の構造式を示せ。必要ならば、立体化学が分かるように示せ。

