

令和7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, 問2に答えよ.

問1 遷移金属錯体の性質に関して, 次の1) ~ 2) に答えよ.

1) 次の用語 i) ~iv) について, それぞれ 50 字程度で説明せよ.

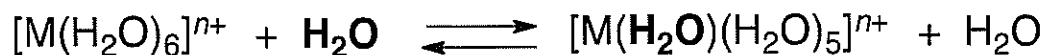
i) 配位子場分裂 ii) 分光化学系列 iii) ヤーン・テラー効果 iv) リン光

2) 次の空欄 (ア) ~ (エ) に入る適切な語句を示せ.

遷移金属錯体は, その中心金属イオンや配位子によって多彩な色を示す. 一般に色が見えるのは光吸収によって (ア) 状態の電子が高いエネルギーへ遷移することで (イ) 状態となることに起因している. 遷移金属錯体における発色の起源は, 主に2つの電子遷移に分類される. まず, d 軌道電子の遷移に基づく d-d 遷移である. d-d 遷移のモル吸光係数 (ϵ) は, 他の電子遷移に比べて小さく, $10^0 \sim 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 程度である. もう一つの電子遷移として, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy = 2,2'-bipyridine) の呈する特徴的な吸収スペクトルに代表される電荷移動吸収帯が挙げられる. この特徴的な吸収帯は, (ウ) から (エ) への電子遷移であるため (ウ)-(エ) 電荷移動遷移と呼ばれている. 一方, 高酸化数の金属イオンを含むクロム酸イオン (CrO_4^{2-}) は, 紫外可視領域に (エ)-(ウ) 電荷移動遷移を示す. こうした電荷移動吸収帯の ϵ は, d-d 遷移より大きく, $10^3 \sim 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 程度である. また, 光吸収によって (イ) 状態となった $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ は, そのエネルギーを光として放出する.

問2 遷移金属錯体の配位子交換反応に関して, 次の1) ~ 2) に答えよ.

1) 遷移金属アクア錯体 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$ のアクア配位子交換反応速度定数は, それぞれ金属イオン毎に異なることが知られている. アクア配位子の交換反応は, 反応前後で生成物が同じである (下式). どのようにすれば実験的にその反応速度定数を決定できるか説明せよ.



2) 配位子交換反応における反応機構の1つである会合機構の反応エネルギー図 (横軸: 反応座標, 縦軸: エネルギー) を図示せよ. なお, 出発錯体を MX, 交換配位子を X, Y とし, 反応は発熱反応であるとする.

問題II 次の問1, 問2に答えよ.

問1 弱酸の水溶液の pH を計算するとき, 弱酸の酸解離定数 K_a が小さい場合には, 水溶液中における水の解離を考慮する必要がある. いま, 25 °Cにおいて, 3.00×10^{-4} M フェノール水溶液の pH を以下の手順にしたがって計算する. ただし, 水溶液中のフェノールの K_a は 1.00×10^{-10} M とし, 水のイオン積 K_w は 1.00×10^{-14} M² とする. 次の 1), 2) に答えよ.

- 1) 以下の文章中の空欄 (ア) ~ (カ) に当てはまる式または数値を記入せよ. ただし, (ア) と (イ) は各化学種の平衡時の濃度 $[H^+]$, $[A^-]$, $[OH^-]$, $[HA]$ から必要なものを用いて記せ. (ウ) は $[H^+]$, $[OH^-]$, 解離前の弱酸濃度 C_{HA} を, (エ) は $[H^+]$, C_{HA} , K_w を, (オ) は C_{HA} , K_w , K_a を用いて記せ. (カ) は小数第 2 位までの数値を記入せよ. 必要なら, $\log_{10}2 = 0.30$, $\log_{10}3 = 0.48$, $\log_e2 = 0.69$, $\log_e3 = 1.10$ を用いてよい.

弱酸 ($HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$) の K_a は

$$K_a = \boxed{\text{(ア)}} \quad (\text{式 1})$$

と表される.

水の解離を考慮するため, 水のイオン積 K_w を考える必要がある. K_w は

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad (\text{式 2})$$

と表される.

さらに, 弱酸 ($HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$) の解離前と解離後 (平衡時) の物質収支が合う必要があるので, 式 3 が成立する.

$$C_{HA} = [HA] + [A^-] \quad (\text{式 3})$$

溶液内の陽イオンと陰イオンの全電荷数は等しくなければならぬため, 式 4 が得られる.

(次ページに続く)

$$\boxed{\text{(イ)}} \quad (\text{式 4})$$

K_a を $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$, C_{HA} を用いてまとめると, 式 5 となる.

$$K_a = \boxed{\text{(ウ)}} \quad (\text{式 5})$$

いま, (i) pH = 6~7 であると仮定すると, $C_{\text{HA}} - ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-]) \approx C_{\text{HA}}$ と近似できる.
したがって,

$$K_a = \boxed{\text{(エ)}} \quad (\text{式 6})$$

となり,

$$[\text{H}^+] = \boxed{\text{(オ)}} \quad (\text{式 7})$$

となる. したがって, 3.00×10^{-4} M フェノール水溶液の pH は,

$$\text{pH} = \boxed{\text{(カ)}}$$

と求められる.

- 2) 1) の文章中の下線部(i)に関して, このように近似できる理由を, C_{HA} , $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ を用いて 100 字程度で記せ.

(次ページに続く)

問2 レーザーとは誘導放出により光を増幅し放出させる仕組みである。

波長 $\lambda = 1.1 \times 10^{-5} \text{ m}$ の光を強度 $1.0 \times 10^3 \text{ J s}^{-1}$ で放出するレーザーについて、次の1) ~ 3) に答えよ。ただし、光の振動数 ν と λ の関係は次のとおりである。

$$\nu = c \lambda^{-1}$$

c は光速であり $c = 3.0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ とする。

また1光子のエネルギー E と ν との関係は次のとおりである。

$$E = h\nu$$

h はプランク定数であり $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J s}$ とする。

- 1) このレーザー光の1光子あたりのエネルギーをジュール[J]単位で、有効数字2桁で答えよ。
- 2) このレーザーから1秒間に放出される光子数を有効数字2桁で答えよ。
- 3) このレーザー光が断熱容器中の液体の水 100 cm^3 に全て吸収され、温度上昇に使われるとき、水温が 10 K 上昇するのに要する時間を有効数字2桁で答えよ。ただし、液体の水の比熱は $4.2 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、液体の水の密度は 1.0 g cm^{-3} であり温度に対して一定とする。

問題 III 次の問 1～問 6 に答えよ。

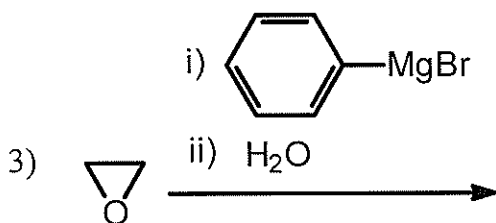
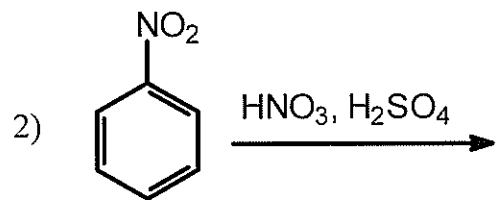
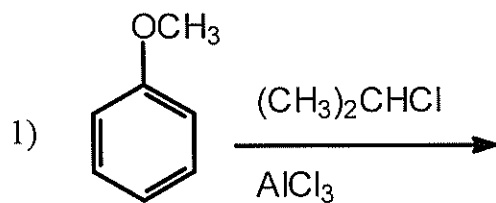
問 1 以下の化合物のルイス構造式をそれぞれ書け。

1) 酢酸エチル, 2) アセトニトリル, 3) ホルムアルデヒド

問 2 以下の化合物の構造式をそれぞれ書け。

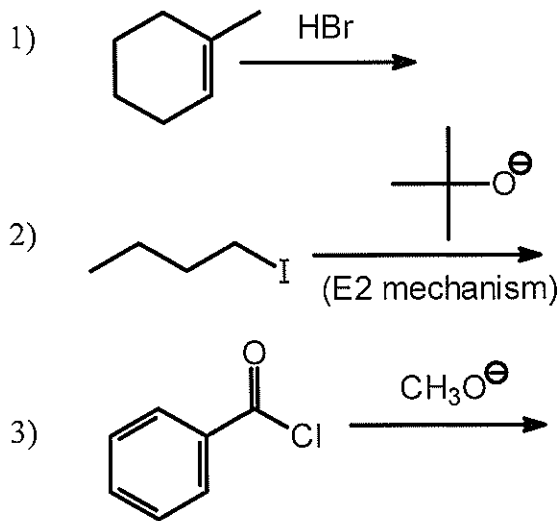
1) アセトアニリド, 2) マロン酸, 3) 2-メチル-2-ブテン

問 3 以下の反応の主生成物(有機化合物)の構造式を書け。

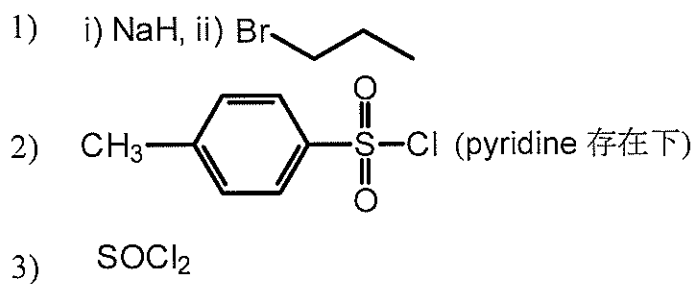


(次ページに続く)

問4 以下の反応の主生成物(有機化合物)の構造式を書け. また, 電子対の動きを表す巻矢印を用いて, その反応機構を示せ. ただし, 1段階の合成反応とは限らない.



問5 1) ~ 3) の試薬を 1-ブタノールに反応させたときの主生成物(有機化合物)の構造式をそれぞれ書け.



問6 プロパンのねじれ型配座と重なり型配座をニューマン投影式を用いて書け.