

平成28年度
新潟大学理学部第3年次編入学試験
化学科
筆記試験問題（化学）

注意事項

1. 開始の合図があるまでこの冊子を開いてはいけません。
2. 試験開始後、次のものが配布されているか確認してください。
問題冊子1部，解答用紙3枚，下書き用紙3枚
3. 問題は全部で3問あります。3問すべて解答してください。
各解答用紙に受験番号を記入してください。
4. 解答時間は120分です。途中で退席することはできません。
5. 試験終了後、問題冊子と下書き用紙は各自持ち帰ってください。

I.

1. 酸・塩基に関する以下の問いに答えよ。
 - a. ブレンステッド-ローリーの酸・塩基およびルイスの酸・塩基の定義についてそれぞれ説明せよ。
 - b. NH_3 , NH_2OH , NH_2CH_3 について, ルイス塩基としての強さの順を示し, その理由を述べよ。
 - c. BF_3 は BBr_3 よりも弱いルイス酸である。この理由を, これらの分子が平面構造をとっており, ホウ素-ハロゲン間に π 結合性があることをもとにして述べよ。

2. 過マンガン酸カリウム (KMnO_4) 水溶液を用い, 過酸化水素水の酸化還元滴定を硫酸酸性において行った。以下の問いに答えよ。
 - a. この酸化還元滴定で起こる反応を化学反応式で記せ。
 - b. 未知濃度の過酸化水素水を 10.00 mL はかりとり, 0.0500 mol / L 過マンガン酸カリウム水溶液で滴定したところ, 終点までに 25.00 mL を要した。この過酸化水素水の濃度を適切な有効数字の桁数で求めよ。計算過程も示せ。
 - c. この滴定における終点を判断する手段について答えよ。

II.

1. 反応速度に関する以下の問いに答えよ。

- a. 五酸化二窒素の分解反応 $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ は一次反応であることが知られている。五酸化二窒素の濃度に関する反応速度方程式をたて、時刻 t における濃度 $[\text{N}_2\text{O}_5]_t$ が

$$[\text{N}_2\text{O}_5]_t = [\text{N}_2\text{O}_5]_0 \exp(-k_1 t)$$

で表せることを示せ。ただし $[\text{N}_2\text{O}_5]_0$ は時刻0における濃度、 k_1 は一次の反応速度定数とする。

- b. ヨウ化水素の分解反応 $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ は二次反応であることが知られている。ヨウ化水素の濃度に関する反応速度方程式をたて、時刻 t における濃度 $[\text{HI}]_t$ が

$$\frac{1}{[\text{HI}]_t} = \frac{1}{[\text{HI}]_0} + k_2 t$$

で表せることを示せ。ただし $[\text{HI}]_0$ は時刻0における濃度、 k_2 は二次の反応速度定数とする。

2. 酸素分子 O_2 に関する以下の問いに答えよ。

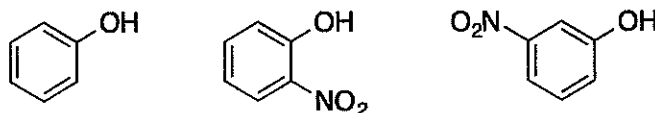
- a. 解答用紙に示した酸素の原子軌道(主量子数2)をもとに O_2 の分子軌道を作図し、基底状態の電子配置を図示せよ。軌道の名称も明記せよ。ただし、2つの酸素原子を結ぶ軸を x 軸とする。
- b. 基底状態の O_2 が常磁性を示す理由を電子配置にもとづいて説明せよ。
- c. O_2^+ , O_2 , O_2^{2-} の結合次数をそれぞれ求めよ。求めた過程も示せ。

III.

1. S_N2 反応に関する以下の問いに答えよ。

- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ と $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^-$ では、どちらがブロモメタンとの反応性が高いか。答えとその理由を書け。
- 1-ブロモブタンと 1-クロロブタンでは、どちらが求核剤 N_3^- との反応性が高いか。答えとその理由を書け。
- 1-ブロモプロパンと 2-ブロモプロパンでは、どちらが求核剤 CN^- との反応性が高いか。答えとその理由を書け。

2. 次に示すフェノール類を pK_a 値が小さいものから順に示せ。また、その順になる理由を書け。



3. 次の文章を読んで、以下の問いに答えよ。

1-ブロモ-4-*tert*-ブチルシクロヘキサンには2つの異性体 A, B が存在する。A をメタノール中、 NaOMe を作用させると $E2$ 反応が容易に進行したが、B はほとんど進行しなかった。

- A, B の構造式を立体化学がわかるように書け。
- A, B で反応の進行速度が大きく異なる理由を説明せよ。

4. 次の反応 a~c で得られる主生成物 (有機化合物) (ア) ~ (ウ) の構造式を書け。ただし、(ア) については相対的な立体化学がわかるように書くこと。

