

令和4年度

新潟大学理学部第3年次編入学試験

化学プログラム

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題あります。3題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. 以下の問い合わせ1と2に答えよ。

1. 水溶液中の金属イオン M^{x+} を、有機溶媒に溶かした $0.050 \text{ mol dm}^{-3}$ のキレート試薬 HR を用いて種々の pH で抽出する実験を行い、以下の分配比 (D) の結果を得た。なお、用いた水溶液（水相）と有機溶媒（有機相）の体積は同じであった。

pH	2.50	3.00	3.50	4.00
D	7.6×10^{-3}	0.24	7.6	240
$\log D$	-2.12	-0.62	0.88	2.38

HR は M^{x+} に対して大過剰で、 MR_x 以外の錯体の生成、 M^{x+} の水との反応、HR および MR_x の水相への分配は無視できるとする。

- a. pH = 3.50 のときの抽出率の値を求めよ。計算の過程も示せ。
- b. MR_x の抽出平衡の式とその平衡定数（抽出定数） $K_{\text{ex},M}$ の式を書け。各化学種が有機相または水相のどちらに存在するかを、それぞれ下付き添え字‘org’、‘aq’を用いて示せ。
- c. 抽出化学種 MR_x の x の値を求めよ。計算の過程も示せ。
- d. 抽出定数の対数値 $\log K_{\text{ex},M}$ の値を求めよ。計算の過程も示せ。必要があれば、 $\log 2 = 0.30$ 、 $\log 3 = 0.48$ 、 $\log 5 = 0.70$ 、 $\log 7 = 0.85$ を用いよ。

2. 次の語句を説明せよ。

- a. 均一沈殿法
- b. 共通イオン効果
- c. キレート抽出における協同効果

III. 以下の問い合わせ1と2に答えよ。

1. 図1に Na^+ と Cl^- のイオン間距離 r に対するポテンシャルエネルギー E を示す。以下の問い合わせに答えよ。ただし、 Na のイオン化エネルギーは 496 kJ mol^{-1} 、 Cl の電子親和力は 349 kJ mol^{-1} とする。

- a. $r = 14 \text{ \AA}$ において、原子状態 $\text{Na} + \text{Cl}$ とイオン状態 $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ のどちらが安定か説明せよ。ただし、この距離において、原子状態では Na と Cl 間に引力や斥力は働くかないとする。
- b. 平衡イオン間距離におけるクーロンポテンシャルの絶対値は 584 kJ mol^{-1} と計算できる。この値をイオン間の結合エネルギーと比較し、クーロンポテンシャルとの差がどのような相互作用によって生じるか説明せよ。

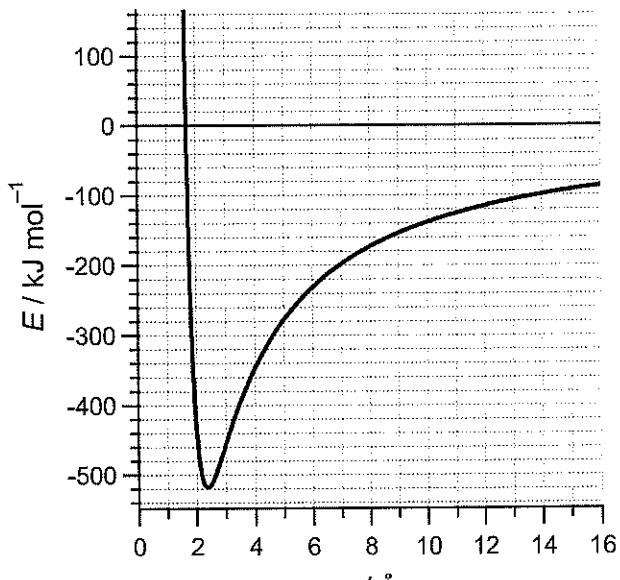
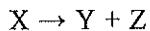


図1

2. 温度および体積一定の条件において、気体分子Xについて次の不可逆分解反応を行った。



反応開始時のXの濃度は $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ で、気体YおよびZは存在しなかった。反応開始から30秒におけるXの濃度は、反応温度が100 Kの場合 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 、200 Kの場合 $0.25 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ だった。以下の問い合わせに答えよ。ただし、気体定数 $R = 8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とし、必要であれば $\ln 2 = 0.69$, $\ln 3 = 1.1$, $\ln 5 = 1.6$ を用いよ。

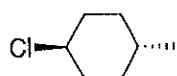
- a. 反応開始から30秒における100 Kでの全圧 P_{100} と200 Kでの全圧 P_{200} との比を整数比で書け。ただしX, YおよびZは理想気体とする。計算の過程も示せ。
- b. この反応は一次反応である。各温度における半減期 $t_{1/2}$ を求めよ。計算の過程も示せ。
- c. アレニウスの式を用いて、この反応の活性化エネルギーを kJ mol^{-1} 単位で求めよ。計算の過程も示せ。

III. 以下の問い合わせ1から3に答えよ。

1. 硫酸触媒による4-メチルシクロヘキセンへの水の付加反応に関する以下の問い合わせに答えよ。

- 4-メチルシクロヘキセンはキラルかアキラルか答えよ。
- 生成物の立体異性体の構造式を(例)にならってすべて書き、エナンチオマーとジアステレオマーに分類せよ。また、エナンチオマーの生成比とジアステレオマーの生成比はそれぞれ1:1あるいは1:1ではないか答えよ。

(例)



2. 以下の問い合わせに答えよ。

- プロパン、プロペン、プロピエンの、それぞれ最も酸性度の高い水素のpKa値として適切な値を次の数値から選べ。

pKa 値	25	45	60
-------	----	----	----

- aで示した化合物の中で、アンモニア($pK_a = 35$)の共役塩基によって容易に脱プロトン化するものはどれか答えよ。
- bで答えた化合物と NaNH_2 の反応で得られる化合物Aの構造式を書け。Aと1-ブロモプロパンの反応で得られる化合物Bの構造式を書け。また、BをLindlar触媒を用いて接触水素化をして得られる化合物Cの構造式を書け。なお、立体異性体がある場合は構造式の立体化学を明記せよ。

3. Friedel-Crafts反応に関する以下の問い合わせに答えよ。

- 無水塩化アルミニウム存在下、1-クロロ-2,2-ジメチルプロパンとベンゼンの反応および2-クロロ-2-メチルブタンとベンゼンの反応では同じ生成物が得られた。それぞれのクロロアルカンから同じカルボカチオン中間体を生じる反応機構を書け。また、生成物の構造式を書け。
- アルキル化反応では多アルキル置換体が生成するが、アシル化反応では多アシル置換体は生成しない理由を説明せよ。