

平成 31 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

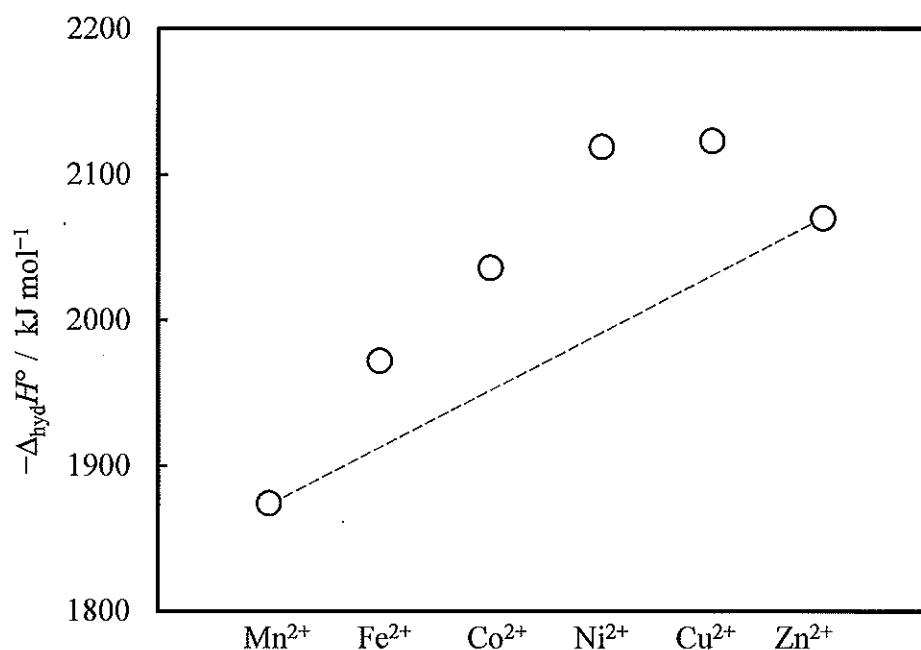
1. 開始の合図があるまでこの冊子を開いてはいけません。
2. 試験開始後、次のものが配布されているか確認してください。
問題冊子 1 部，解答用紙 3 枚，下書き用紙 3 枚
3. 問題は全部で 3 題あります。3 題すべて解答してください。
各解答用紙に受験番号を記入してください。
4. 解答時間は，120 分です。途中で退席することはできません。
5. 試験終了後，問題冊子と下書き用紙は各自持ち帰ってください。

I. 以下の問い1から3に答えよ。

1. $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の金属イオン溶液と $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ のエチレンジアミン四酢酸溶液を用いて、キレート滴定により金属イオンを定量する。以下の問いに答えよ。
 - a. 条件生成定数とは何か説明せよ。
 - b. 滴定誤差を 0.1 % 以下にするためには、条件生成定数はいくつ以上でなければならないか説明せよ。滴定に伴う体積変化も考慮せよ。

2. Debye-Hückel の極限則に基づけば、溶液中のイオンの電荷が等しく濃度も同じ場合、イオンの活量係数は等しい。しかし、実際の有限濃度の溶液ではイオンの活量係数は異なる。この理由を述べよ。

3. 下の図は、第4周期の Mn^{2+} から Zn^{2+} の金属イオンの水和エンタルピー ($-\Delta_{\text{hyd}}H^\circ$) を、原子番号順に並べたグラフである。 Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} の $-\Delta_{\text{hyd}}H^\circ$ は、 Mn^{2+} と Zn^{2+} を結ぶ直線（図中の破線）よりも大きい。このようになる理由を結晶場理論に基づいて説明せよ。

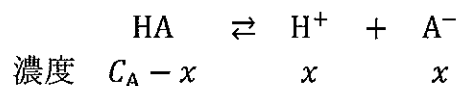


II. 以下の問い1と2に答えよ。

1. 基底状態の分子に関する以下の問いに答えよ。

- Be₂, C₂, O₂のそれぞれの結合次数を求めよ。
- 原子軌道および分子軌道を占有する電子は、パウリの排他原理およびフントの規則に従う。パウリの排他原理およびフントの規則をそれぞれ説明せよ。
- BF₃とNH₃における双極子モーメントはそれぞれ0.0 Cm, 4.9×10^{-30} Cmである。以下の問いに答えよ。
 - 双極子モーメントに基づいてそれぞれの分子の立体構造を答えよ。
 - BF₃およびNH₃の分子の立体構造を、混成軌道を用いて説明せよ。

2. 溶液中の酸HAの解離平衡に関する以下の問いに答えよ。HAの全濃度がC_Aである溶液を溶液①とする。また、溶媒の自己解離は無視してよい。



- HAの酸解離定数K_aをC_Aおよびxを用いて表せ。
- C_A ≫ K_aの溶液①について以下の問いに答えよ。
 - pHをK_aおよびC_Aを用いて表せ。計算の過程も示せ。ただし、 $K_a + C_A \approx C_A$, および $-K_a + \sqrt{4C_A K_a} \approx \sqrt{4C_A K_a}$ を用いてもよい。
 - 溶液①を10倍に希釈したときのpHをK_aおよびC_Aを用いて表せ。
 - 溶液①にNaAを全濃度C_Sとなるように加えた場合を考える。NaAが完全に解離し、かつ、C_S ≫ xの場合、酸解離定数は $K_a = \frac{C_S x}{C_A}$ となることを証明せよ。ただし、NaA添加による溶液の体積変化は無視してよい。

III. 以下の問い1から4に答えよ。

1. 炭素数5のアルカンに関する以下の問いに答えよ。
 - a. すべての構造異性体を、沸点の高いものから順に構造式で書け。
 - b. 沸点の順がその様になる理由を書け。

2. 3-ブテン-2-オールを濃塩酸と反応させたところ、3-クロロ-1-ブテンと1-クロロ-2-ブテンが得られた。なぜこの二種類の化合物が生成したのか、反応機構を書いて説明せよ。

3. *trans*-1-ブロモ-2-メチルシクロヘキサンを強塩基で処理したところ、1-メチルシクロヘキセンは生成せず、3-メチルシクロヘキセンのみが生成した。なぜ3-メチルシクロヘキセンのみが生成したのか、反応機構を書いて説明せよ。

4. 芳香族求電子置換反応に関する以下の問いに答えよ。
 - a. ベンゼンは臭化鉄などのルイス酸がないと臭素と反応しないが、フェノールはルイス酸が無くとも臭素と速やかに反応する。この反応性の違いを、置換基効果に基づいて説明せよ。
 - b. アセトアニリドの臭素化は、位置選択的に進行し、4-ブロモアセトアニリドが得られる。この位置選択性が生じる理由を説明せよ。

