

令和5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

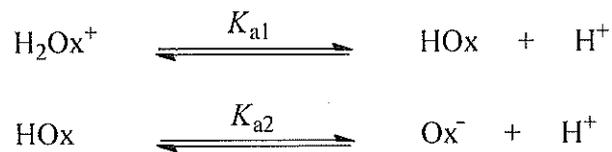
### 筆記試験問題（化学）

#### 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と2に答えよ。

1. オキシシン（8-キノリノール， $\text{HOx}$  で表す）は，水溶液中では下に示す二つの酸解離平衡があり，各酸解離定数の逆対数値は， $\text{p}K_{a1} = 5.00$ ， $\text{p}K_{a2} = 10.05$  である。また，クロロホルムに対する  $\text{HOx}$  の分配定数  $K_D$  の対数値は  $\log K_D = 2.75$  である。オキシシンの水-クロロホルム間の分配平衡について，以下の問いに答えよ。



- a. 水溶液中のオキシシンの総濃度  $C_{\text{Ox, aq}}$  を，水溶液中の各化学種の濃度で表せ。ただし，各化学種の濃度は  $[\text{X}]$  のように表せ。
- b. クロロホルムに対するオキシシンの分配比  $D$  を，酸解離定数  $K_{a1}$ ， $K_{a2}$ ，分配定数  $K_D$  および水溶液の水素イオン濃度  $[\text{H}^+]$  を用いて表せ。
- c. オキシシンの分配比  $D$  は水溶液の  $\text{pH}$  に依存する。水溶液の  $\text{pH}$  が  $\text{pH} \ll \text{p}K_{a1}$  のとき  $\log D$  は  $\text{pH}$  に対しどのように変化するか述べよ。
- d. 水溶液の  $\text{pH}$  が  $\text{p}K_{a1} \ll \text{pH} \ll \text{p}K_{a2}$  のとき， $\log D$  は  $\log K_D$  になることを示せ。
2. 塩化ナトリウムの生成反応とそれに関連するエネルギーについて，以下の問いに答えよ。

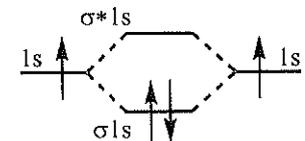
- a. 無限に離れて存在するナトリウム原子と塩素原子から，無限に離れて存在する  $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  を生成させる際の全体のエネルギー変化を求め，この過程が吸熱か発熱かを書け。ただし，ナトリウム原子のイオン化エネルギーを  $8.2 \times 10^{-19} \text{ J}$ ，塩素原子の電子親和力を  $5.8 \times 10^{-19} \text{ J}$  とする。
- b. a で生成した各イオンを， $\text{NaCl}$  分子の結合距離である  $2.4 \times 10^{-10} \text{ m}$  まで近づけるときのエネルギー変化を求め，この過程が吸熱か発熱かを書け。ただし，電気素量を  $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ ，真空の誘電率を  $8.9 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1} (\text{C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1})$  とする。
- c. 無限に離れて存在するナトリウム原子と塩素原子から塩化ナトリウム分子が生成するときのエネルギー変化を求め，この過程が発熱か吸熱かを書け。

## II. 以下の問い1から3に答えよ。

1. ド・ブロイは、光が波動性と粒子性の二重性を示すのと同様に、粒子として考えられてきた電子にも波としての性質があることを提唱した。この電子などの波を物質波という。以下の問いに答えよ。
  - a. 電子の物質波の波長 $\lambda_e$ を、質量 $m$ 、速度 $v$ 、プランク定数 $h$ を用いて表せ。
  - b. 光速 ( $2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ ) の1%の速さで飛んでいる電子 (質量 $9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$ ) の物質波の波長 $\lambda_e$ と時速107.928 kmで飛んでいるボール (質量 $0.09109 \text{ kg}$ ) の物質波の波長 $\lambda_B$ の比 ( $\lambda_B/\lambda_e$ )を計算し、有効数字3桁で答えよ。
  - c. 電子とボールに対する物質波の波長の違いから、電子とボールの波としての性質の違いについて簡潔に述べよ。

2. 2原子分子について、以下の問いに答えよ。

- a. 右図の例にならって $\text{O}_2$ 分子の基底状態におけるエネルギー準位図を、原子軌道および分子軌道の記号と共に示せ。ただし、結合軸を $x$ 軸とする。
- b.  $\text{O}_2$ 分子の結合次数および磁氣的性質を示せ。



水素分子のエネルギー準位図.

3. ある化学反応で、反応の際の絶対温度を $T$ から $2T$ に上げると、速度定数 $k$ が $n$ 倍になった。 $k$ がアレニウスの式に従う場合、気体定数を $R$ として、この反応の活性化エネルギー $E$ を $T$ 、 $n$ および $R$ を用いて書け。導出の過程も示せ。

### III. 以下の問い1から3に答えよ。

1. 有機化合物とハロゲン化水素の反応について、以下の問いに答えよ。
  - a. (*E*)-1-フェニル-1-プロペンにHBrを付加させたところ、(1-ブロモプロピル)ベンゼンのみが生成し、(2-ブロモプロピル)ベンゼンは生成しなかった。この理由を、カルボカチオン中間体を書いて説明せよ。
  - b. 2-メチル-3-ブテン-2-オールにHBrを反応させたところ、1-ブロモ-3-メチル-2-ブテンが生成した。この反応機構を、カルボカチオン中間体を書いて説明せよ。
  
2. 乳酸(2-ヒドロキシプロパン酸)について、以下の問いに答えよ。
  - a. 乳酸の二つの光学異性体について、それぞれの立体化学がわかるように構造式を書け。また、不斉炭素原子に結合する四つの置換基について、Cahn-Ingold-Prelog則により順位を書け。さらに、それぞれの異性体の不斉中心は*R*配置と*S*配置のどちらであるか書け。
  - b. 光学異性体は(+)と(-)の表記で区別することもある。それぞれの意味を簡潔に説明せよ。
  
3. ベンゼンとクロロエタンのFriedel-Craftsアルキル化は触媒量のAlCl<sub>3</sub>存在下で完結する。それに対して、ベンゼンと塩化アセチルのFriedel-Craftsアシル化では一等量のAlCl<sub>3</sub>が必要となるが、この理由をAlCl<sub>3</sub>の作用を図に示して簡潔に説明せよ。