

令和6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. 下図は、 $\text{NaF(s)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{F}^-(\text{g})$ のエネルギーを求めるためのボルン・ハーバーサイクルの図である。以下の問いに答えよ。ただし、 $E_1 \sim E_6$ は矢印の方向に状態が変化するときに入出力するエネルギー、(s) は固体、(g) は気体を表す。

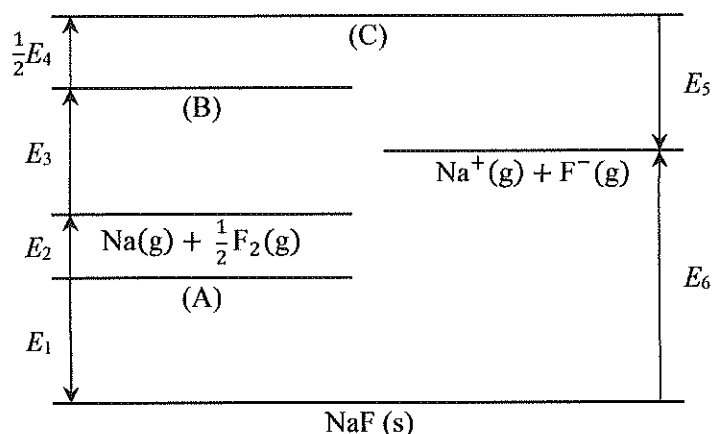


図 1 NaF のボルン・ハーバーサイクル

- a. 図中の(A)～(C)に当てはまる状態を書け。電子を除くすべての化学種について(s)や(g)などの状態を明示すること。
- b. 図中のエネルギー $E_1 \sim E_6$ の名称を書け。
- c. エネルギー E_4 と E_5 の大きさは、NaClの場合に比べNaFの場合はどうか、それぞれ以下の(ア)～(ウ)から選び記号を書け。

(ア) 変わらない (イ) 大きい (ウ) 小さい

また、そのようになる理由を説明せよ。

- d. NaF を水に溶かした水溶液は、酸性、中性、塩基性のいずれを示すか、化学反応式を書いて説明せよ。

2. 分子の構造に関する以下の問いに答えよ。

- a. BF_3 , NF_3 , PF_3 の $\angle \text{F-M-F}$ ($\text{M} = \text{B}, \text{N}, \text{P}$) は、それぞれ 120° , 102° , 96° である。このような結合角となる理由を混成軌道の観点からそれぞれ説明せよ。
- b. BF_4^- は安定に存在するが BCl_4^- は存在しない。 BCl_4^- が存在しない理由を分子構造の観点から説明せよ。

II. 以下の問い 1 から 3 に答えよ。

1. 長さ L の一次元の箱型ポテンシャル中に質量 m の電子を閉じ込めた場合、電子のエネルギーは、 n を正の整数として下記の式で表される。ここで h はプランク定数を表す。この系から放出される光の波長を n , m , L , h および光速 c を用いて示せ。また、導出の過程も示せ。ただし、許容遷移は $\Delta n = 1$ とする。

$$E_n = \frac{h^2}{8mL^2} n^2 \quad (n \text{ は正の整数})$$

2. 分子について、以下の問いに答えよ。

- a. 等核二原子分子 H_2 と H_2^+ の核間距離(陽子間の距離)はどちらが長いと考えられるか、理由と共に答えよ。
- b. アセチレンにおける炭素-炭素結合の結合次数とその次数になる理由を混成軌道の観点から説明せよ。

3. 物質量 n mol の単原子分子の理想気体をピストン付き円筒容器に入れ、図 1 に示したカルノーサイクルを考える。初期状態(状態 A)の圧力、体積、温度を、それぞれ P_A , V_A , T_A としたとき、以下の操作を行った。

操作 1: 状態 A に熱 Q_{AB} を加えて体積 V_B まで等温膨張させた。(状態 B)

操作 2: 状態 B から体積 V_C まで断熱膨張させた。(状態 C)

操作 3: 状態 C から温度 T_C を保ち等温圧縮させた。(状態 D)

操作 4: 状態 D から断熱圧縮して状態 A に戻した。

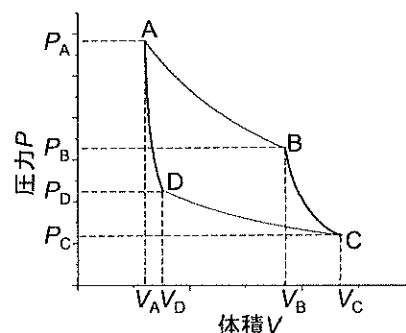


図 1

すべての操作で、外圧と内圧が常に同じになるように十分ゆっくり可逆的に変化させたとして、以下の問いに答えよ。

ただし、気体定数を R とし、定積熱容量 $C_V = \frac{3}{2}R$, 定圧熱容量 $C_P = \frac{5}{2}R$ とする。

- a. 状態 C の温度 T_C と圧力 P_C を、 P_B , V_B , T_A および V_C の中から必要なものを用いて表せ。
- b. 状態 D の体積 V_D を、 P_A , V_A , T_A および T_C の中から必要なものを用いて表せ。
- c. ピストン内の気体がカルノーサイクルにおいて外界に対してする全仕事 $-w$ を、 n , R , T_A , T_C , V_A および V_B を用いて表せ。また、導出の過程も示せ。

III. 以下の問い 1 から 3 に答えよ。

1. 光照射下で4,4-ジメチルシクロヘキセンとNBS (*N*-ブロモスクシンイミド) を反応させたところ、生成物として分子式 $C_8H_{13}Br$ の化合物が3種類得られた。以下の問いに答えよ。
 - a. 生成物の構造式を全て書け。
 - b. 4,4-ジメチルシクロヘキセンから生じる中間体の構造式を書き、3種類の生成物となる理由を簡潔に書け。
2. *cis*-2-クロロシクロヘキサノールをNaOHで処理したところシクロヘキサノンが得られ、1,2-エポキシシクロヘキサンは得られなかった。*trans*-2-クロロシクロヘキサノールをNaOHで処理したところ1,2-エポキシシクロヘキサンが得られ、シクロヘキサノンは得られなかった。以下の問いに答えよ。
 - a. *cis*および*trans*体の2-クロロシクロヘキサノールの構造式を、立体化学がわかるように、それぞれ書け。
 - b. *cis*体から1,2-エポキシシクロヘキサンが得られない理由を簡潔に書け。
 - c. *trans*体からシクロヘキサノンが得られない理由を簡潔に書け。
3. 3-ヘキシンを液体アンモニア中、金属リチウムで処理すると、*trans*-3-ヘキセンが得られる。この反応は中間体 $A \rightarrow B \rightarrow C$ を経由して進行する。以下の問いに答えよ。
 - a. 3-ヘキシンの金属リチウムによる一電子還元で生成する中間体Aを構造式で書け。
 - b. 中間体Aがアンモニアでプロトン化されて生成する中間体Bを構造式で書け。
 - c. 中間体Bの金属リチウムによる一電子還元で生成する中間体Cを構造式で書け。